

C07 d 31/38



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 39997

Kl. 12p, 1/01

Instytut Chemii Ogólnej*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania kwasów nikotynowego i izonikotynowego z frakcji zasad pikolinowych

Patent trwa od dnia 21 maja 1956 r.

Frakcja zasad pikolinowych, wydzielana przez destylację z surowych zasad pirydynowych, wrząca w granicach temperatur około 142—145°C i zwana dalej frakcją trzystopniową, zawiera jako główne składniki 2,6-lutydynę, 4-pikolinę i 3-pikolinę.

3-pikolina i 4-pikolina zawarte w tej frakcji posiadają duże znaczenie jako surowce do produkcji kwasów nikotynowego i izonikotynowego, przy tym według znanych dotychczas metod w celu otrzymania czystych kwasów nikotynowych rozdziela się składniki frakcji trzystopniowej, wydzielając z niej 2,6-lutydynę za pomocą soli chlorowodorowych według patentu nr 37006, lub innymi metodami, a następnie rozdziela się mieszaninę 3- i 4-pikoliny w znany sposób, po czym utlenia się wydzielone w stanie czystym 3-pikolinę i 4-pikolinę do odpowiednich kwasów

albo utlenia się łącznie mieszaninę 3- i 4-pikoliny i rozdziela otrzymaną mieszaninę kwasów nikotynowego i izonikotynowego na czyste składniki.

Jednakże znaną jest rzeczą, że pomimo dość znacznych różnic temperatur wrzenia 2-pikoliny i składników frakcji trzystopniowej w czasie ich destylacji, wskutek szczególnego kształtu izobar wrzenia, tworzy się szeroka frakcja pośrednia nawet przy zastosowaniu wielopółkowych (np. 70 półkowych) kolumn destylacyjnych. Poza tym, jak wykazały badania nad przebiegiem destylacji zasad pikolinowych z zastosowaniem metody kriometrycznej, zawartość niewielkich ilości 2-pikoliny we frakcji trzystopniowej (i na odwrót składników frakcji trzystopniowej w frakcji 2-pikoliny) nie znajduje w ogóle odzwierciedlenia na krzywej wrzenia, która w tym obszarze wykazuje regularny przebieg.

Jak widać z powyższego, zupełne oddzielenie 2-pikoliny od składników frakcji trzystopniowej jest bardzo kłopotliwe i połączone jest ze znacznymi stratami wynikającymi z wielokrotnych redestylacji.

Ponieważ w wyniku utleniania 2-pikoliny

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. Wojciech Świętosławski, mgr Andrzej Bylicki, mgr Danuta Rostańska, mgr Zygmunt Lisicki, mgr Wiesław Lewensztein, inż. Teresa Sikorska i inż. Edward Wardziński.

otrzymuje się kwas pikolinowy przeprowadzono badania nad właściwościami fizyko-chemicznymi tego kwasu i nad układami jakie tworzy on z kwasami nikotynowymi i stwierdzono, że kwas pikolinowy tworzy zarówno z kwasem nikotynowym jak i izonikotynowym eutektyki doskonałe, przy czym zawartość kwasu pikolinowego w eutektyku podwójnym z kwasem nikotynowym wynosi około 83%, w eutektyku z kwasem izonikotynowym około 94%, a w eutektyku potrójnym około 77%. Jak stwierdzono, rozpuszczalniki takie jak woda i niższe alkohole tworzą z kwasami pikolinowym i nikotynowym, względnie z pikolinowym i izonikotynowym, układy eutektyczne potrójne niedoskonałe, w których stosunek kwasu pikolinowego do jednego z kwasów nikotynowych jest jeszcze wyższy aniżeli w eutektykach podwójnych. Wskutek tego rozdzielanie mieszaniny tych kwasów przebiega znacznie łatwiej, aniżeli rozdzielanie odpowiednich zasad, a prowadząc krystalizację z roztopionej mieszaniny samych kwasów lub jeszcze lepiej z odpowiednich rozpuszczalników, takich jak woda lub alkohole, uzyskuje się wydzielanie czystych kwasów nikotynowych, jeśli tylko ich zawartość w mieszaninie przekracza kilka procent.

W praktyce oznacza to, że do utleniania i przerobu na kwasy nikotynowe użyć można w zasadzie frakcji, której zbieranie rozpoczęto w dowolnym punkcie i która zawiera znaczną domieszkę 2-pikoliny, co stanowi znaczne udogodnienie, usuwając konieczność wielokrotnych redestylacji na wielopółkowych kolumnach.

Ponieważ wszystkie dotychczas znane metody rozdzielania składników frakcji trzystopniowej nie prowadzą w sposób prosty do ilościowego oddzielenia 2,6-lutydyny od 3- i 4-pikoliny, lecz wymagają do tego celu wielokrotnych krystalizacji lub destylacji z czynnikami azeotropującymi, przeprowadzono badania nad oddzielaniem kwasu dwupikolinowego, otrzymanego z utleniania 2,6-lutydyny, od kwasów nikotynowych w celu stwierdzenia możliwości łącznego utleniania nierozdzielonej frakcji trzystopniowej. Jak wykazały badania, kwas dwupikolinowy tworzy z kwasami nikotynowymi również eutektyki dwuskładnikowe doskonałe, natomiast z wodą i rozpuszczalnikami organicznymi, np. alkoholami, eutektyki niedoskonałe, na skutek czego rozdzielanie mieszaniny tych kwasów da się przeprowadzić w prosty sposób na drodze krystalizacji.

Poza tym stwierdzono, że jednopodstawione sole kwasu dwupikolinowego z alkaliami od-

znaczają się znaczną rozpuszczalnością w wodzie, co stwarza szczególnie dogodne warunki do oddzielenia domieszek kwasu dwupikolinowego od kwasów nikotynowych przez krystalizację z roztworów wodnych przy pH 3—4, a więc w warunkach, w których zazwyczaj przeprowadza się krystalizację kwasów nikotynowych.

Sposób według wynalazku polega na łącznym utlenianiu dowolnej mieszaniny 2-, 3- i 4-pikoliny oraz 2,6-lutydyny do mieszaniny odpowiednich kwasów pirydynokarboksylowych, która następnie rozdziela się na drodze krystalizacji z wody, lub rozpuszczalników organicznych, lub innymi metodami, otrzymując czyste kwasy nikotynowe lub ich mieszaninę.

Ze względów ekonomicznych (możliwość innych zastosowań 2-pikoliny i 2,6-lutydyny, oszczędności środka utleniającego), jak również ze względu na znalezione składniki eutektyków odpowiednich kwasów szczególnie dogodne okazało się wydzielanie z mieszaniny wymienionych zasad znacznej części 2-pikoliny oraz 2,6-lutydyny jedną z prostych metod nie dających wyniku ilościowego i utlenienie pozostałej mieszaniny, zawierającej jako główne składniki 3- i 4-pikolinę, obok domieszki 2-pikoliny i 2,6-lutydyny albo jednej z tych zasad.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasów nikotynowego i izonikotynowego z frakcji zasad pikolinowych, znamienny tym, że utlenieniu poddaje się frakcję, której składnikami są 2-pikolina, 3-pikolina, 4-pikolina i 2,6-lutydyna, a następnie rozdziela się otrzymaną mieszaninę kwasów pirydynokarboksylowych, oddzielając kwas dwupikolinowy lub jego jednopodstawione sole oraz kwas pikolinowy od kwasów nikotynowego i izonikotynowego na drodze krystalizacji z rozpuszczalników, tworzących z nimi układy eutektyczne wieloskładnikowe niedoskonałe, i rozdziela się mieszaninę kwasów nikotynowego i izonikotynowego na czyste składniki jedną ze znanych metod.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przed utlenieniem frakcji usuwa się z niej, znanymi metodami, znaczną część 2-pikoliny oraz 2,6-lutydyny i utlenianiu poddaje się pozostałą mieszaninę zawierającą jako główne składniki 3- i 4-pikolinę obok domieszki 2-pikoliny i 2,6-lutydyny albo jednej z tych zasad.

Instytut Chemii Ogólnej

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych