



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.09.1971 (P. 150316)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1975

Kl. 12p,1/01

MKP C07d 31/20

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Józef Skura, Jerzy Czarnecki, Andrzej Mączyński, Danna Sybilska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Fizycznej, Warszawa (Polska)

Sposób wyodrębniania 2,5-dwumetylopirydyny z mieszaniny zasad pirydynowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania w postaci czystej 2,5-dwumetylopirydyny z mieszaniny zasad pirydynowych. Jak wiadomo, w ostatnich latach zasady pirydynowe znalazły zastosowanie do wytwarzania związków kompleksowych i związków o charakterze klatratów, które używane są do chromatograficznego i preparatywnego rozdzielania substancji.

Głównym źródłem zasad pirydynowych są produkty koksochemiczne. Otrzymane z tego źródła zasady pirydynowe zawierają znaczne ilości izomerów. Wydzielanie czystych zasad prowadzi się przez destylację ich mieszanin w obecności czynników selektywnych oraz przez krystalizację chemicznych połączeń z innymi substancjami, przy czym jednak takie postępowanie nie zapewnia otrzymywania czystych izomerów zasad pirydynowych. Szczególnie uciążliwe jest wyodrębnianie 2,5-dwumetylopirydyny.

Celem wynalazku jest opracowanie prostej metody wyodrębniania czystej 2,5-dwumetylopirydyny z mieszaniny zasad pirydynowych zawierających inne izomery metylowych pochodnych pirydyny.

Stwierdzono, że cel zamierzony uzyskuje się, jeżeli mieszaninę zasad pirydynowych zawierającą co najmniej czterokrotny nadmiar 4-metylopirydyny w stosunku do 2,5-dwumetylopirydyny zadaje się wodnym roztworem $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ bądź związkiem lub mieszaniną związków o wzorze $[\text{Ni}(\text{NCS})_2 (4\text{-pikolina})_n] \cdot (\text{pikolina})_x$, w którym n i x przyjmują wartości w granicach $0 \leq n \leq 4$ i $0 \leq x \leq 1$, po czym utworzony stały klatrat z 2,5-dwumetylopirydyną rozkłada się przez destylację z parą

2

wodną, przy czym otrzymany destylat oczyszcza się w znany sposób.

Według wynalazku zamiast rodanku niklowego można stosować w celu wytworzenia klatratu mieszaninę rozpuszczalnej w wodzie soli niklowej i rodanku metalu alkalicznego, zwłaszcza rodanku potasowego. Warunkiem koniecznym do wytworzenia klatratu jest dostateczna zawartość 4-metylopirydyny w mieszaninie zasad z których wyodrębnia się 2,5-dwumetylopirydynę. Zawartość 4-metylopirydyny winna być przynajmniej czterokrotna w stosunku do ilości 2,5-dwumetylopirydyny. W przeciwnym przypadku niezbędne jest dodanie 4-metylopirydyny w ilości, która spełniałaby ten warunek, bądź dodanie do mieszaniny zasad związku kompleksowego rodanku niklowego z 4-metylopirydyną o wzorze $[\text{Ni}(\text{NCS})_2 (4\text{-pikolina})_n] \cdot (\text{pikolina})_x$ gdzie n i x mają wyżej podane znaczenie.

Po dodaniu składników tworzących klatrat całość pozostawia się w temperaturze pokojowej w celu ustalenia równowagi w ciągu kilkudziesięciu godzin, bądź mieszaninę ogrzewa się do temperatury, w której jest ona całkowicie klarowna, a następnie chłodzi się powoli do temperatury otoczenia. Otrzymany klatrat w postaci osadu oddziela się i rozkłada się przez destylację w strumieniu pary wodnej.

Otrzymany w wyniku destylacji produkt zawiera wodę i 4-metylopirydynę. W celu uzyskania czystej 2,5-dwumetylopirydyny destylat odwadnia się, rektyfikuje, bądź poddaje się ponownemu klatratowaniu.

Poniższe przykłady bliżej charakteryzują sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 2 l mieszaniny zasad pirydynowych o zawartości 2,5-dwumetylopirydyny wynoszącej 18,4% (2,4-dwumetylopirydyny-54%) zmieszano z 400 ml wody, 400 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 360 g KSCN i 700 ml 4-metylopirydyny. Ogrzano mieszaninę do 98°C w celu rozpuszczenia osadu, a następnie powoli oziębiono do 20°C ciągle mieszając. Wytrącony klatrat odsączono i przemyto wodą. Z popłuczyn wydzielono warstwę organiczną i dołączono do przesączu. Zawartości 2,5-lutydyny w przesączu wynosiła około 12%.

Klatrat rozłożono przez destylację w strumieniu pary wodnej na kompleks i destylat. Kompleks odfiltrowano, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze pokojowej, a następnie stosowano do klatratowania.

Destylat odwodniono i poddano rektyfikacji. Otrzymano produkt zawierający 80% 2,5-dwumetylopirydyny zanieczyszczony 2,4- i 2,3-dwumetylopirydyną. Zawartość 2,4-dwumetylopirydyny w stosunku do 2,5-dwumetylopirydyny spadła około dwudziestokrotnie. Klatratowanie przesączu o zawartości 2,5-dwumetylopirydyny wynoszącej około 12% pozwala zmniejszyć jej zawartość do około 3%.

Destylat otrzymany z rozkładu klatratu poddano ponownie klatratowaniu, zachowując ten sam stosunek ilości roztworu do soli jak w I-szym stopniu klatratowania. W tym przypadku nie wprowadzano 4-metylopirydyny, ponieważ występuje ona w dostatecznej ilości w roztworze. Postępując z klatratem jak wyżej otrzymano produkt o zawartości 2,5-dwumetylopirydyny wynoszący ponad 99%.

Przykład II. 400 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 360 g KSCN rozpuszczono w 600 ml wody i wymieszano z 800 ml

mieszaniny zasad pirydynowych. Następnie do tej mieszaniny ciągle mieszając, wkraplano powoli 1200 ml mieszaniny zasad wymieszanych uprzednio z 700 ml 4-metylopirydyny. Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę z wytrąconym osadem mieszano w ciągu 4 godzin. Otrzymany klatrat odsączono i przemyto wodą. Z popłuczyn wydzielono warstwę organiczną i dołączono do przesączu. Z przesączem i klatratem postępowano dalej tak jak w przykładzie I. Otrzymano produkt zawierający 84% 2,5-dwumetylopirydyny.

Przykład III. 2 l mieszaniny zasad pirydynowych mieszano z 1 kg kompleksu, otrzymanego z rozkładu klatratu 2,5-dwumetylopirydyny i z 300 ml 4-metylopirydyny. Czas mieszania wynosił 4 godziny. Otrzymany klatrat odsączono i przemyto wodą. Z popłuczyn wydzielono warstwę organiczną i dołączono do przesączu. Dalsze postępowanie z przesączem i klatratem jak w przykładzie I. Otrzymano produkt zawierający 89% 2,5-dwumetylopirydyny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wyodrębniania 2,5-dwumetylopirydyny z mieszaniny zasad pirydynowych, **znamienny tym**, że mieszaninę zasad pirydynowych zawierających co najmniej czterokrotny nadmiar 4-metylopirydyny w stosunku do 2,5-dwumetylopirydyny zadaje się wodnym roztworem $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ bądź związkiem lub mieszaniną związków o wzorze $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(4\text{-pikolina})_n] \cdot (\text{pikolina})_x$, w którym n i x przyjmują wartości w granicach $0 \leq n \leq 4$ zaś $0 \leq x \leq 1$, po czym utworzony stały klatrat z 2,5-dwumetylopirydyną rozkłada się przez destylację w strumieniu pary wodnej i otrzymany destylat poddaje się w znany sposób oczyszczeniu.