

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 156

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.04.73 (P. 162045)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP C07d 31/16
C07d 31/26

Int. Cl.² C07D 213/06
C07D 213/61

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Wiktor Kemula, Jerzy Czarnecki

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

Sposób oczyszczania bromopirydyny od pirydyny

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania bromopirydyny od pirydyny.

Bromopirydyny otrzymuje się bądź z reakcji aminopirydyny z bromowodorem lub przez bromowanie pirydyny. W wyniku obu reakcji uzyskuje się produkt silnie zanieczyszczony pirydyną. Znane dotychczas sposoby polegają na destylacji mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem, lub destylacji azeotropowej z wodą. Metody te wymagają stosowania silnie obniżonego ciśnienia, gdyż bromopirydyny są nietrwałe termicznie. Ponadto destylacja nie zapewnia dokładnego rozdzielenia mieszaniny, a tym samym uzyskiwania produktu o dostatecznej czystości, ponieważ bromopirydyny tworzą azeotropy z pirydyną i między sobą.

Celem wynalazku jest opracowanie skutecznej metody usuwania pirydyny z bromopirydyn, zapewniającej otrzymywanie produktu z zadowalającą wydajnością przy stosowaniu łatwo dostępnych odczynników. Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli do mieszaniny poddawanej oczyszczaniu dodaje się soli metali takich jak Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Mn, które z pirydyną tworzą połączenia typu kompleksu lub klatratu, po czym usuwa się utworzone połączenie w dowolny znany sposób.

Jako sole metali stosuje się korzystnie chlorki, bromki, rodanki, azotany lub siarczany.

Według wynalazku mieszaninę bromopirydyny i pirydyny zadaje się solą metalu, korzystnie w postaci roztworu wodnego. Połączenie z pirydyną następuje w temperaturze pokojowej; połączenie to o charakterze kompleksu lub klatratu ma postać stałą lub ciekłą, przy czym w zależności od tego usuwa się utworzone połączenie przez ekstrakcję lub sączenie. Ciecz po usunięciu pirydyny stanowi czystą bromopirydynę, którą ewentualnie poddaje się destylacji w celu usunięcia resztek soli i rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji.

Sposób według wynalazku cechuje się prostotą postępowania i niskim kosztem odczynników pomocniczych.

Przykład 1. 1 g handlowej 3-bromopirydyny „czysta do analizy” zawierającej 13% pirydyny zmieszano w temperaturze otoczenia z 2 ml 2 m. roztworu wodnego $\text{Co}(\text{NCS})_2$. Mieszaninę wytrząsano w ciągu 5 minut, w wyniku czego wytrącił się osad. Następnie dodano 5 ml eteru i całość wytrząsano w ciągu 1 minuty. Oddzielono warstwę eterową i osuszono w ciągu 48 godzin nad KOH, po czym oddestylowano eter i 3-bromopirydynę pod zmniejszonym ciśnieniem 18 mm Hg. Otrzymano 460 mg 3-bromopirydyny o czystości 99%. Wydajność ok. 50% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 1 g handlowej 3-bromopirydyny „czysta do analizy” zmieszano z 2 ml 2 m wodnego roztworu $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ i wytrząsano w temperaturze 20°C w ciągu 5 minut. Wytrącony osad przesączono i przemyto dwukrotnie wodą o temperaturze ok 70°C . Przesącz destylowano z parą wodną odbierając 5 ml destylatu, który ekstrahowano dwukrotnie eterem po 10 ml. Fazę eterową oddzielono, osuszono w eksykatorze nad KOH w ciągu 48 godzin, a następnie destylowano pod ciśnieniem 16 mm Hg. Otrzymano 0,3 g 3-bromopirydyny o czystości ponad 99%.

Przykład III. Znany sposobem sporządzono 0,2 g $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ (pirydyna)₄ który następnie ogrzewano w ciągu 6 godzin w temperaturze 150°C . Ten częściowo rozłożony związek, zbliżony składem do $\text{Ni}(\text{NCS})_2$, dodano do 1 g handlowej 3-bromopirydyny i postępowano jak w przykładzie II, przy czym wytrząsano mieszaninę w ciągu 5 godzin. Otrzymano w wyniku destylacji 0,35 g 3-bromopirydyny o czystości ponad 99%.

Przykład IV. 1 g 3-bromopirydyny handlowej czystej do analizy zmieszano z 2 ml 1 m roztworu wodnego FeSO_4 w temperaturze pokojowej. Mieszaninę ekstrahowano dwukrotnie po 5 ml eteru. Ekstrakt eterowy osuszono w eksykatorze na KOH, po czym przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 3-bromopirydynę o czystości około 98%.

Przykład V. 1 g handlowej 3-bromopirydyny zmieszano z 2 ml 2 m roztworu wodnego ZnCl_2 w temperaturze pokojowej. Mieszaninę następnie ekstrahowano dwukrotnie po 5 ml eteru. Ekstrakt eterowy po osuszeniu w eksykatorze nad KOH przedestylowano pod ciśnieniem zmniejszonym i otrzymano 3-bromopirydynę o czystości 98%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania bromopirydyny od pirydyny, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny poddawanej oczyszczaniu dodaje się soli metali takich jak Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Mn, które z pirydyną tworzą połączenia typu kompleksu lub klatratu, po czym usuwa się utworzone połączenia w dowolny znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako sól metalu stosuje się korzystnie chlorki, bromki, rodanki, azotany, siarczany.