



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월31일  
(11) 등록번호 10-1652750  
(24) 등록일자 2016년08월25일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07D 213/16 (2006.01) C07D 211/06 (2006.01)<br/>C07D 213/06 (2006.01) C07D 215/04 (2006.01)<br/>C07D 241/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C07D 213/16 (2013.01)<br/>C07D 211/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0171480</p> <p>(22) 출원일자 2015년12월03일<br/>심사청구일자 2015년12월03일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>KR100850728 B1<br/>KR100869271 B1<br/>KR1020120023784 A<br/>KR100846649 B1</p> | <p>(73) 특허권자<br/>김중선<br/>인천광역시 남동구 능허대로 653 (고잔동)</p> <p>(72) 발명자<br/>김중선<br/>인천광역시 남동구 능허대로 653 (고잔동)</p> <p>(74) 대리인<br/>박혜성</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 4 항

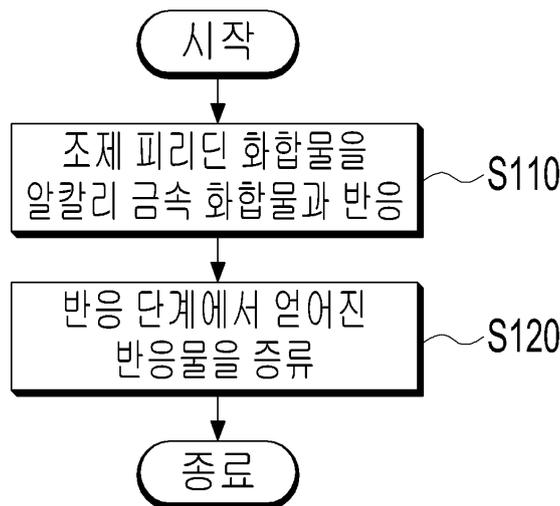
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 피리딘 및 그 유도체의 정제방법

(57) 요약

본 발명은 수소를 주입하거나 2가지 이상의 물질을 조합하지 않고, 환원과정에서 벤젠 고리가 끊어지지 않고도, 조제 피리딘 화합물에 간단히 알칼리 금속 화합물을 투입하고 단시간 증류함으로써, 불순물들이 제거된 피리딘 및 그 유도체를 고순도로 정제할 수 있는 피리딘 및 그 유도체의 정제방법에 관한 것으로, 조제 피리딘 화합물을 알칼리 금속 화합물과 반응시키는 단계(S110); 및 상기 반응 단계에서 얻어진 반응물을 증류하는 증류 단계(S120)로 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C07D 213/06* (2013.01)

*C07D 215/04* (2013.01)

*C07D 241/04* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

조제 피리딘 화합물을 알칼리 금속 화합물과 반응시키는 단계(S110); 및  
 상기 반응 단계에서 얻어진 반응물을 증류하는 증류 단계(S120)로 이루어지며;  
 상기 S110 단계에서, 상기 알칼리 금속 화합물은 Na, NaH, NaNH<sub>2</sub>, K의 금속 중 어느 하나만 사용하거나 또는 2  
 가지 이상이 혼합되어 사용되는 것을 특징으로 하는 피리딘 및 그 유도체의 정제방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,  
 상기 조제 피리딘 화합물과 알칼리 금속 화합물의 혼합비는 몰비로 100:0.28~5.0 인 것을 특징으로 하는 피리딘  
 및 그 유도체의 정제방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,  
 상기 S120 단계에서, 증류는 상압에서 행해지는 것을 특징으로 하는 피리딘 및 그 유도체의 정제방법.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,  
 상기 S120 단계에서, 증류는 피리딘 단증류인 것을 특징으로 하는 피리딘 및 그 유도체의 정제방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 피리딘 및 그 유도체의 정제방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수소를 주입하거나 2가지 이상의  
 물질을 조합하지 않고, 환원과정에서 벤젠 고리가 끊어지지 않고도, 조제 피리딘 화합물에 간단히 알칼리 금속  
 화합물을 투입하고 단시간 증류함으로써, 불순물들이 제거된 피리딘 및 그 유도체를 고순도로 정제할 수 있는  
 피리딘 및 그 유도체의 정제방법에 관한 것이다.

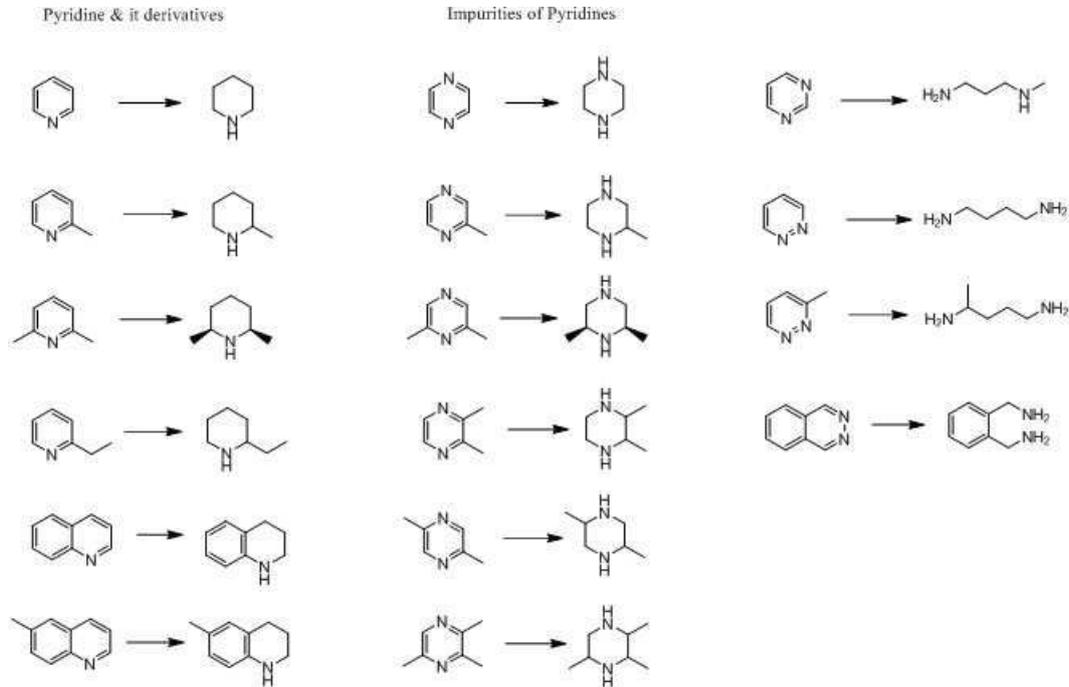
**배경 기술**

[0003] 일반적으로, 콜타르 또는 골유를 분류하여 얻거나 합성방법(예를 들어, 치치바빈법)으로 얻어지는 피리딘과 그  
 유도체들은 각종 유기화합물질, 의약품, 및 농약의 원료로서, 또는 용제로서, 광범위하게 사용되고 있으나, 피  
 리딘과 그 유도체들에는 종종 분리가 어려운 불순물이 포함되어 있으며, 이러한 불순물이 상기 피리딘과 그 유  
 도체에 매우 유해하게 작용하는 경우가 있어 왔다. 이러한 불순물의 예로서는, 피라진 고리를 갖는 화합물(피라  
 진 화합물), 피리미딘 고리를 갖는 화합물(피리미딘 화합물), 피리다진 고리를 갖는 화합물(피리다진 화합물)을

들 수가 있다.

[0004] 따라서, 이러한 불순물이 제거된 순수한 원료로서 상기 피리딘과 그 유도체들을 얻는 것이 제품 품질에 매우 중요한 요인이 되었다.

[0005] 그러나, 이러한 불순물의 물리적 또는 화학적 성질이 상기 피리딘과 그 유도체들의 성질과 매우 유사하기에, 상기 피리딘과 그 유도체들로부터 불순물을 분리 및 정제하는데 어려움이 있었다. 또한, 불순물이 많이 함유된 피리딘 및 그 유도체는 자외선 흡광도가 높은 것으로 판명되었기에, 자외선 흡광율을 낮추는 연구가 진행되어왔다. 피리딘과 그 유도체들의 환원에 의한 물질변화는 아래와 같다.



[0007]

[0009] 그런데, 불순물을 포함하는 피리딘을 수소화 리튬 알루미늄으로 처리하면, 피리딘에 포함된 불순물이 효과적으로 제거된다는 것을 발견하였다. 이러한 관점에서 출원된 특허가 한국 공개특허 제10-2012-0023784호이다.

[0010] 상기 선행특허는 조제 피리딘 화합물을 수소화 알루미늄 화합물과 반응시키는 반응 스텝과, 이 반응 스텝에 의하여 얻어진 반응물을 증류하는 증류스텝으로 이루짐으로써, 고순도의 피리딘 화합물을, 효율적이고 간편하게 제조할 수가 있는데, 이와 같은 제조방법에 의하면, 불순물인 다이아진 화합물의 함유량이 매우 적으며, 피리딘의 순도가 특히 높은 피리딘 화합물을 얻을 수가 있다.

[0011] 그러나, 선행 특허는 조제 피리딘 화합물을 수소화 알루미늄 화합물과 반응시켜, 피리딘 화합물과 불순물과의 물리적 특성 차를 크게함으로써, 피리딘 화합물을 정제하였으나, 환원과정에서 벤젠 고리가 끊어질 수 있어, 조제 피리딘 화합물에 포함된 불순물들의 정제과정에서 또 다른 불순물이 생성된다는 문제가 생겨 별도의 또 다른 반응공정이 요구되거나 2번의 증류과정을 거쳐야 한다는 문제가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0013] (특허문헌 0001) 1. 한국 공개특허 제10-2012-0023784호 "피리딘 화합물의 제조방법 및 피리딘 화합물" (공개일자 : 2012. 03. 13.)

**비특허문헌**

[0014] (비특허문헌 0001) 1. J. Org. Chem., 1986, 51, 513-517 Lunn & Sansone  
 (비특허문헌 0002) 2. J. Org. Chem., 1987, 52, 1043-1046 Lunn

- (비특허문헌 0003) 3. J. of Organometal. Chem. 693(2008) 1815-1821 Robert H. Crabtree  
 (비특허문헌 0004) 4. J. of Phy. Chem. C Vol.117(20) 10573-10580  
 (비특허문헌 0005) 5. J. Org. Chem., 1985, 50, 394-6 Srivastava, S.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0015] 따라서 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 조제 피리딘 화합물에 간단히 알칼리 금속 화합물을 투입하고 단시간 증류함으로써, 고순도의 피리딘 및 그 유도체를 정제할 수 있는 피리딘 및 그 유도체의 정제방법을 제공하고자 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0017] 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체의 정제방법은 조제 피리딘 화합물을 알칼리 금속 화합물과 반응시키는 단계 및 상기 반응 단계에서 얻어진 반응물을 증류하는 증류 단계로 이루어진 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0019] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체의 정제방법은 간단한 공정에 의해 고순도의 피리딘 및 그 유도체를 정제할 수 있다는 이점이 있다.

[0020] 또한, 조제 피리딘 화합물에 포함된 불순물들이 환원과정에서 벤젠 고리가 끊어지는 것을 방지하여 또다른 불순물의 생성을 방지할 수 있다는 이점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은 피리딘 및 그 유도체의 정제방법 흐름도.  
 도 2 내지 도 4는 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체의 자외선 흡광도를 나타낸 그래프.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 이하, 실시 예들의 상세한 설명을 통하여 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체의 정제방법을 보다 상세히 기술하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략될 것이다. 그리고, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 클라이언트나 운용자, 사용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0024] 도 1은 피리딘 및 그 유도체의 정제방법 흐름도이며, 도 2 내지 도 4는 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체의 자외선 흡광도를 나타낸 그래프이다.

[0025] 도 1 내지 도 4에 도시된 바와같이, 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체의 정제방법은 조제 피리딘 화합물을 알칼리 금속 화합물과 반응시키는 단계(S110) 및 상기 반응 단계에서 얻어진 반응물을 증류하는 증류 단계(S120)로 이루어진다.

[0026] 본 발명에 있어서의 피리딘 화합물이란, "피리딘 고리를 갖는 화합물, 즉, 피리딘 유도체 및 피리딘으로 이루어지는 군으로부터 선택되어지는 적어도 1종의 화합물" 이라고 한다. 이하, 피리딘 이외의 피리딘 화합물을 '치환 피리딘' 이라고 한다.

[0027] 상기 치환 피리딘의 치환기는 특별히 한정되지 않는다. 치환기 수에도 제한은 없고, 복수의 치환기를 갖는 경우는 서로 다르게 있어도 좋다. 치환위치에 대해서는, 1(N)위 이외라면 좋고, 그 이외는 특별히 한정되지 않는다. 수율을 높이는 것 및 불순물의 함유량을 보다 효율적으로 저하시키는 관점으로부터, 알칼리 금속 화합물과 반응하지 않는 치환기인 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 상기 반응 단계의 반응물질인 조제 피리딘 화합물의 조제 방법에 있어서는, 특별히 제한은 없으며, 치환

바빈법 등의 방법에 의한 합성물이어도 좋으며, 타르 등으로부터 회수한 조제물이어도 좋다.

- [0029] 또한, 상기 S110 단계에서, 조제 피리딘 화합물과 반응시키는 알칼리 금속 화합물은 Na, NaH, NaNH<sub>2</sub>, K의 금속 중 어느 하나만 사용하거나 또는 2가지 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0030] 또한, 상기 조제 피리딘 화합물과 알칼리 금속 화합물과의 반응조건에는, 특별히 한정은 없으며, 여러 가지의 조건으로부터 적절히 선택할 수가 있다. 반응 온도도, 적절히 선택할 수가 있다. 반응 압력에 대해서도, 상압으로 반응을 일으킨다. 반응시간에 대해서는, 바람직하게는 1분 이상이다. 반응시간의 상한에 대해서는, 외부로부터 수분 등의 불순물이 혼입하지 않는 환경이라면, 특별히 제한은 없다.
- [0031] 또한, 상기 조제 피리딘 화합물과 알칼리 금속 화합물과의 혼합비는 조제 피리딘 화합물 중의 수분을 포함하는 불순물 함량으로부터 결정되어야만 한다. 특히 수분 함량에는 주의해야만 하며, 첨가한 알칼리 금속 화합물이 모든 수분과 반응한 후라도 나머지의 불순물을 제거하는 것에 충분량이 남아있도록 해야만 하는 것이다. 경우에 따라서는, 탈수처리된 피리딘 화합물과 알칼리 금속 화합물을 반응시켜도 좋다. 이 경우, 상기 탈수처리된 조제 피리딘 화합물과 알칼리 금속 화합물과의 혼합비는 몰비로 100:0.28~5.0 이 바람직하데, 상기 알칼리 금속 화합물의 혼합비가 하한치 미만일 경우에는 조제 피리딘 화합물과 알칼리 금속 화합물의 반응이 저하되어 피리딘 및 그 유도체의 정제 효율이 현저히 저하되고, 상기 알칼리 금속 화합물의 혼합비가 상한치를 초과할 경우에는 또 다른 불순물이 생기며 제조단가가 너무 높아지게 된다.
- [0032] 또한, 상기 조제 피리딘 화합물과 알칼리 금속 화합물을 반응시키는 반응단계(S110)가 종료된 후, 상기 반응단계(S110)에 의하여 얻어진 반응물을 증류하는 증류단계(S120)를 실시한다. 증류단계에서는, 상기 반응물로부터 피리딘 화합물을 증류에 의하여 분리하는 것이 가능하다면, 구체적인 조작은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 반응액으로부터 여과에 의하여 불용분을 제거한 후에 증류하여도 좋다. 또는 여과를 하지 않고 반응액으로부터 직접 증류를 실시하여도 좋다. 보다 바람직하게는, 증류는 1회이며, 단증류를 실시하는 것이 바람직하다. 또 증류는 상압 증류이다.
- [0033] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이러한 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 상기 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0035] 실시예 1: 피리딘(불순물 750ppm, 수분 270ppm의 시약)을 금속 Na로 정제하는 방법
- [0036] 먼저, 피리딘 100ml를 250ml 2구 플라스크에 주입하고, 가열 반응기에 장치한 다음 질소를 주입한다.
- [0037] 이후, 마그네틱 바를 이용하여 교반하면서 Na 1.4g을 상기 2구 플라스크에 투입하고 30분간 상온에서 반응시킨다.
- [0038] 그 후, 30분동안 환류반응시키고, 즉시 상압에서 증류하여 90ml의 고순도 피리딘 및 그 유도체를 획득한다.
- [0040] 실시예 2: 피리딘(불순물 750ppm, 수분 270ppm의 시약)을 금속 NaH로 정제하는 방법
- [0041] 먼저, 피리딘 100ml를 250ml 2구 플라스크에 주입하고, 교반 반응기에 장치하고 질소로 밀봉한다.
- [0042] 이후, 상기 교반 반응기로 교반하면서 NaH 1.41g을 상기 2구 플라스크에 투입하고 30분간 상온에서 반응시킨다.
- [0043] 그 후, 즉시 가열하여 환류 온도에서 상압으로 증류하여 90ml의 고순도 피리딘 및 그 유도체를 획득한다.
- [0045] 실시예 3: 피리딘(불순물 750ppm, 수분 270ppm의 시약)을 금속 NaNH<sub>2</sub>로 정제하는 방법
- [0046] 먼저, 피리딘 100ml를 250ml 2구 플라스크에 주입하고, 교반 반응기에 장치하고 질소로 밀봉한다.
- [0047] 이후, 상기 교반 반응기로 교반하면서 NaNH<sub>2</sub> 0.6g을 상기 2구 플라스크에 투입하고 30분간 상온에서 반응시킨다.
- [0048] 그 후, 즉시 가열하여 환류 온도에서 상압으로 증류하여 90ml의 고순도 피리딘 및 그 유도체를 획득한다.
- [0049] 시험예: 피리딘 및 그 유도체의 자외선 흡광도
- [0050] 상기 실시예에서 획득된 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체에 대한 자외선 흡광도에 대한 테스트 결과는 이하 표 1과 같다.

표 1

[0052]

코드	피리딘(ml)	알칼리(%)	투입량(g)	UV값(315nm 기준)
PNA-10	100	0	0	0.365
PNA-11	100	1	0.28	0.048
PNA-12	100	2.5	0.78	0.017
PNA-13	100	5	1.4	0.012
PNH_10	100	0	0	0.362
PNH_11	100	1	0.28	0.059
PNH_12	100	2.5	0.79	0.048
PNH_13	100	5	1.41	0.034
PSN-17	100	0.2	0.096	0.346
PSN-18	100	0.3	0.14	0.259
PSN-19	100	0.4	0.18	0.165
PSN-20	100	0.6	0.27	0.048

[0053]

상기 표 1에서 PNA는 Na이고, PNH는 NaH이며, PSN은 NaNH<sub>2</sub>이다.

[0054]

상기 표 1의 UV 값을 그래프로 나타낸 것이 도 1 내지 도 3이다.

[0055]

도 1 내지 도 3에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체는 315nm 흡광도에서 각기 0.365, 0.048, 0.017, 0.012, 0.362, 0.059, 0.048, 0.034, 0.346, 0.259, 0.165, 0.048임을 알 수 있다. 따라서, 가혹한 조건에서도 양호한 결과가 얻어진다고 여겨질 수 있다.

[0056]

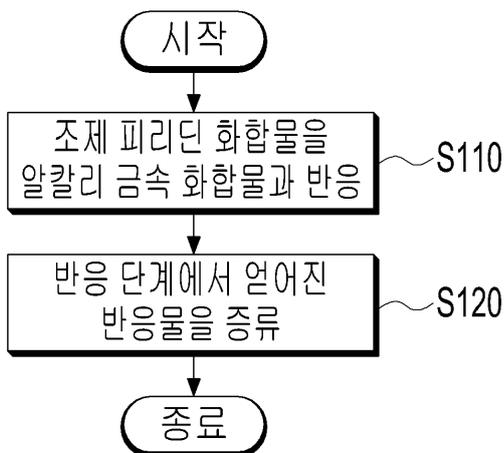
전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 피리딘 및 그 유도체의 정제방법은 간단한 공정에 의해 고순도의 피리딘 및 그 유도체를 정제할 수 있다. 또한, 조제 피리딘 화합물에 포함된 불순물들이 환원과정에서 벤젠 고리가 끊어지는 것을 방지하여 또다른 불순물의 생성을 방지할 수 있다.

[0057]

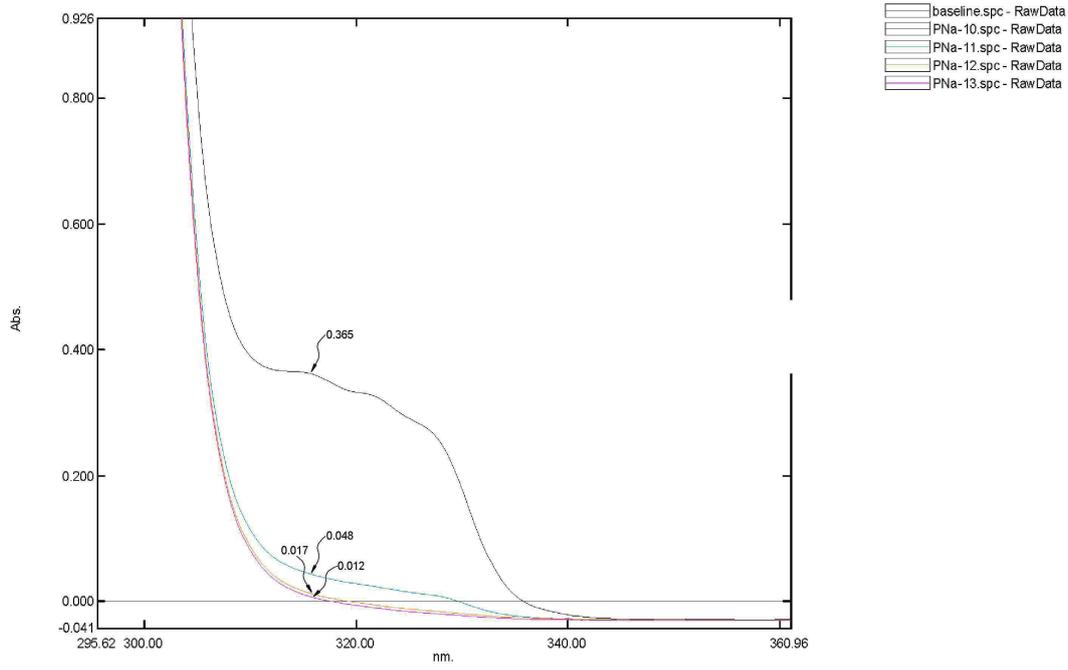
이상과 같이 본 발명은 양호한 실시 예에 근거하여 설명하였지만, 이러한 실시 예는 본 발명을 제한하려는 것이 아니라 예시하려는 것이므로, 본 발명이 속하는 기술분야의 숙련자라면 본 발명의 기술사상을 벗어남이 없이 위 실시 예에 대한 다양한 변화나 변경 또는 조절이 가능할 것이다. 그러므로, 본 발명의 보호 범위는 본 발명의 기술적 사상의 요지에 속하는 변화 예나 변경 예 또는 조절 예를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

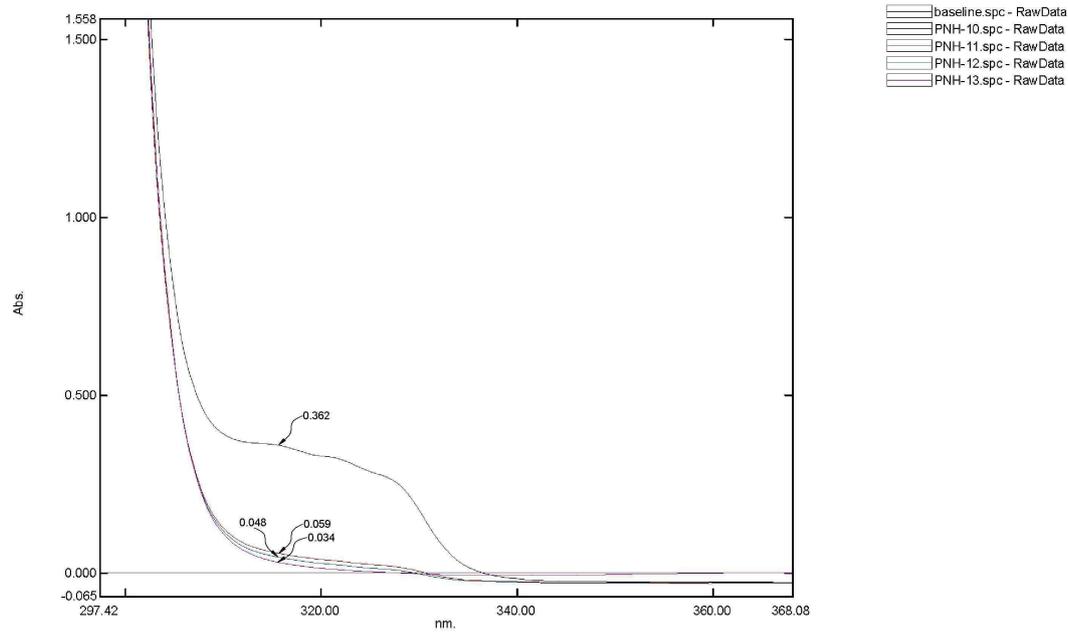
도면1



도면2



도면3



도면4

