

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-200367

(P2005-200367A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07D 213/30	C O 7 D 213/30	4 C O 5 5
// C07B 61/00	C O 7 B 61/00 3 0 0	4 H O 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-9187 (P2004-9187)	(71) 出願人	000167646 広栄化学工業株式会社 大阪府大阪市城東区放出西二丁目12番13号
(22) 出願日	平成16年1月16日 (2004.1.16)	(72) 発明者	名畑 俊成 東京都中央区京橋一丁目12番2号 広栄化学工業株式会社内
		(72) 発明者	金辻 糸 大阪府大阪市城東区放出西二丁目12番13号 広栄化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4C055 AA01 BA01 BA02 BA06 BA16 CA01 CA02 CA06 CA16 DA01 FA01 FA34 FA37 4H039 CA60 CD50

(54) 【発明の名称】 ピリジンメタノール類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 2 - 又は 3 - シアノピリジンを酸性水溶液中で接触還元して得られる 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを含有する反応混合物から、2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを選択的に抽出することができ、その後の蒸留操作において、容易に高純度の 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを製造する。

【解決手段】

2 - 又は 3 - シアノピリジンを酸性水溶液中で接触還元して得られる 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを含有する反応混合物に有機溶媒を添加し、抽出処理して 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを製造するにあたり、抽出処理を pH 7 . 0 ~ 8 . 8 の範囲で行う。

【選択図】 無し

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2 - 又は 3 - シアノピリジンを水素化触媒の存在下に酸性水溶液中で接触還元して得られる 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを含有する反応混合物を有機溶媒で抽出処理して 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを製造する方法において、抽出処理を pH 7.0 ~ 8.8 の範囲で行うことを特徴とする 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールの製造方法。

【請求項 2】

pH が 7.0 ~ 8.0 の範囲である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

pH が 7.6 ~ 8.1 の範囲である請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 4】

触媒がラネーニッケルである請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、2 - 又は 3 - ピリジンメタノールの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

2 - 又は 3 - ピリジンメタノールの製造方法としては、2 - 又は 3 - シアノ基を有するシアノピリジンを水素化触媒等の存在下に酸性水溶液中で接触還元した後に、アルカリで中和し有機溶媒を加えて抽出処理を行い、有機層から 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを分離、回収する方法がよく知られている。(例えば、特許文献 1 参照)。

20

【0003】

この従来方法においては、抽出処理後の有機層に目的とするピリジンメタノールとともに副生成物であるアミノメチルピリジンがかなりの量含有されており、高純度のピリジンメタノールを当該有機層から蒸留によって得ようとしたところ、回収率が低下し、尚且つ高純度のピリジンメタノールが得られにくいという問題があった。

【特許文献 1】特公昭 61 - 53344 号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】**

30

【0004】

このようなことから、本発明の目的は、水素化触媒の存在下に 2 - 又は 3 - シアノピリジンを酸性水溶液中で接触還元して得られる 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを含有する反応混合物から、2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを選択的に抽出することができ、抽出後の蒸留操作を採用しても高純度の 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを製造し得る方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明は、水素化触媒の存在下に 2 - 又は 3 - シアノピリジンを酸性水溶液中で接触還元して得られる 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを含有する反応混合物を有機溶媒で抽出処理して 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを製造する方法において、抽出処理時の pH を 7.0 ~ 8.8 の範囲で行うことを特徴とする 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールの製造方法を提供するものである。

40

【発明の効果】**【0006】**

本発明方法によれば、2 - 又は 3 - シアノピリジンを酸性水溶液中で接触還元して得られる 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを含有する反応混合物から、2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを選択的に抽出することができ、容易に高純度の 2 - 又は 3 - ピリジンメタノールを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法において、2 - 又は3 - シアノピリジン（以下、シアノピリジンという）を酸性水溶液中に水素化触媒で接触還元して2 - 又は3 - ピリジンメタノール（以下、ピリジンメタノールという）を得る反応それ自体は従来より公知の方法がそのまま適用され、特に限定されない。

【0008】

例えば、接触還元反応における水素化触媒としては、通常接触水素還元反応で使用されるラネーニッケル、ラネーコバルト等のラネー触媒、パラジウム - カーボン触媒等の貴金属触媒が使用され、好ましくはラネーニッケルが使用される。その使用量は触媒の種類、反応温度等の反応条件によっても変わるが、通常はシアノピリジンに対して10～50重量%の範囲である。

10

【0009】

この反応は酸性水溶液中で行われ、酸性水溶液としては種々の無機酸或いは有機酸からなる酸の水溶液が使用できるが、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸からなる水溶液が好ましく使用される。

【0010】

酸性水溶液として用いる酸の使用量は、それが多すぎたり少なすぎたりすると副反応が増えたり、反応時間が長くなるため、通常はシアノピリジンに対して0.5～5当量倍の範囲である。

20

また、水の使用量は、通常、酸に対して0.5～20重量倍である。

【0011】

反応は水素存在下に行われ、水素圧としては大気圧以上であれば特に制限は無いが、一般的には水素分圧として0.1～3MPaの範囲である。

【0012】

反応温度は、使用する水素化還元触媒の種類や使用量、酸性水溶液の酸の種類や濃度、水素圧等の諸条件によっても変わるが、一般的には0～100、好ましくは20～70の範囲である。

【0013】

このようにして、水素化触媒でシアノピリジンを酸性水溶液中で接触還元を行うことによりピリジンメタノールを含む反応混合物が得られ、該反応混合物中には通常、ピリジンメタノール100重量部に対して、副生成物であるアミノメチルピリジンが約10～30重量部程度含まれている。

30

【0014】

かくして得られるピリジンメタノールを含む反応混合物に有機溶媒を添加し、この有機溶媒で抽出処理を行う。

抽出に使用される有機溶媒は、ピリジンメタノールを溶解し、且つ水と混和しない溶媒であれば特に制限されない。

【0015】

ここで、水と混和しないとは、必ずしも水と有機溶媒との相互溶解性がゼロであることを意味せず、抽出処理時において有機溶媒層と水層が分離可能な程度に混和しないことを意味する。

40

従って、使用する有機溶媒がある程度水を溶解し、或いは水にある程度溶解する性質を有していたとしても、抽出処理後の分液操作に際して有機溶媒層と水層とに分離可能であれば、その有機溶媒は本発明でいう水と混和しない有機溶媒に該当する。

【0016】

本発明に適用される前記有機溶媒としては、例えばトルエン、ベンゼン等のように水との相互溶解性がほとんど無い有機溶媒も例示されるが、1 - ブタノール、酢酸エチル、エチルメチルケトンのように水との相互溶解性がある程度認められる有機溶媒が好ましく使用される。

50

【0017】

有機溶媒の使用量は、反応に使用した原料シアノピリジンに対して1～5重量部、好ましくは1～2重量部である。

【0018】

本発明は、この様な抽出処理において、該抽出処理をpH7.0～8.8、好ましくは2-ピリジンメタノールについてpH7.0～8.0、3-ピリジンメタノールについてpH7.6～8.1の範囲で行うことに大きな特徴を有するものである。抽出処理時のpHが8.8を超えると、有機溶媒層中へのアミノメチルピリジンの混入が多くなって高純度のピリジンメタノールが得られなくなる。また、7.0未満になると、ピリジンメタノールの回収率が低くなる。好ましいpH範囲であるときは、得られるピリジンメタノールの純度が上がり、回収率が高くなる。

10

【0019】

上記抽出処理に際して、pH調整のために使用されるアルカリとしてはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等中和処理に一般的に使用されるアルカリが例示され、これらは固体状で、或いは水溶液として、或いはアンモニア等の場合には気体状で使用されることもあるが、操作性或いはpH調製の容易性から水溶液として使用するのが好ましく、とりわけ、工業的には入手の容易な濃水酸化ナトリウム水溶液が好ましく使用される。

【0020】

pH調整のタイミングは、前記有機溶媒を加える前の反応混合物に行ってもよいし、有機溶媒を加えた後に行ってもよく、特に限定されない。

20

【0021】

上記本発明に特定するpH範囲で反応混合物と有機溶媒を十分に接触混合させた後、有機溶媒層と水層に分離して抽出処理を行う。

この抽出処理は1回のみでも良いが、ピリジンメタノールの収率を上げるためには、分離された水層に再び有機溶媒を加えて再抽出処理を行う操作を繰り返し、合計2～3回程度行うのが好ましい。

この際に使用する有機溶媒の使用量は、通常は先の抽出処理に用いたと同程度であるが、特にこれに拘わるものではない。

【0022】

かかるpH調製及び抽出処理における操作温度は特に限定されず、一般的には0～有機溶媒の沸点温度の範囲であるが、好ましくは100以下、特に20～80の範囲である。

30

【0023】

この様な特定のpH範囲で抽出処理を行うことにより、副生成物であるアミノメチルピリジンは水層に残存し、ピリジンメタノールが選択的に有機溶媒層に移行するため、当該有機溶媒層から有機溶媒を大気圧下又は減圧下に留去した後、蒸留で高純度のピリジンメタノールを得ることができる。

蒸留は、通常は30～133Paの減圧下で実施される。

【0024】

尚、本発明の方法において、抽出処理後の有機溶媒層からのピリジンメタノールの回収は何ら蒸留法に限られるものではなく、任意の方法が採用し得るが、何れの方法であっても、生成物であるピリジンメタノールが選択的に有機溶媒層に抽出されているため、高純度のピリジンメタノールを得ることができる。

40

【実施例】

【0025】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明が実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0026】

実施例1

50

容量 1 リットルの電磁攪拌式オートクレーブに 3 - シアノピリジン 147.8 g、40% 硫酸 522.3 g、及びラネーニッケル触媒 29.6 g を仕込み、そこへ水素圧 1.0 MPa となるように水素を導入し、50 で反応させた。反応の進行と共に水素圧 1.0 MPa となるように逐次水素を追加導入し、50 を維持しつつ水素の吸収が無くなるまで約 6 時間反応させた。得られた反応物を濾過して触媒を濾別した。濾別した触媒を水で洗浄して洗浄液を回収し、この洗浄液と先の触媒の濾別により得た濾液を合わせ、3 - ピリジンメタノールと 3 - アミノメチルピリジンを含む反応混合物 773.6 g を得た。

【0027】

分析の結果、反応混合物中の 3 - ピリジンメタノール及び 3 - アミノメチルピリジンの含量はそれぞれ 16.3 重量%、3.3 重量% (液体クロマトグラフ) であり、その合計に対する両成分の割合は重量比で 5 : 1 であった。

10

【0028】

この反応混合物 767.7 g に水 282.5 g を加え、攪拌しながら 48% 水酸化ナトリウム水溶液 211.4 g を滴下して pH を 7.6 (20) に調製した。これに 1 - ブタノール 146.7 g を加え、この混合物を 70 で 30 分間攪拌した後 70 で静置して 1 - ブタノール層と水層に分離した。得られた水層について同量の 1 - ブタノールを加え、更に 2 回抽出を行い、得られた 1 - ブタノール層を混合してから減圧下に濃縮した混合物中の 3 - ピリジンメタノール及び 3 - アミノメチルピリジンの含量はそれぞれ 96.7 重量%、1.5 重量% (ガスクロマトグラフ) であり、その合計に対する両成分の割合は重量比で 65 : 1 であった。

20

得られた濃縮物は減圧下でさらに濃縮し、次いで 30 Pa から 50 Pa の減圧下で蒸留して 3 - ピリジンメタノール 111.4 g を得た。得られた 3 - ピリジンメタノールの純度はガスクロマトグラフで 99.3% であった。

【0029】

実施例 2

実施例 1 と同様に反応して触媒を濾別して、得られた 3 - ピリジンメタノールと 3 - アミノメチルピリジンを含む反応混合物のうち 689.4 g に水 317.0 g を加え、攪拌しながら 48% 水酸化ナトリウム水溶液 202.6 g を滴下して pH を 8.1 (20) に調製した。これに 1 - ブタノール 140.6 g を加え、実施例 1 と同様に抽出と濃縮操作を行い、得られた混合物中の 3 - ピリジンメタノール及び 3 - アミノメチルピリジンの含量はそれぞれ 95.6 重量%、3.0 重量% (ガスクロマトグラフ) であり、その合計に対する両成分の割合は重量比で 32 : 1 であった。

30

【0030】

実施例 3

反応条件を水素圧 2.0 MPa となるように水素を導入し、30 で反応させた以外は実施例 1 と同様に行い、3 - ピリジンメタノールと 3 - アミノメチルピリジンを含む反応混合物 700.5 g を得た。

【0031】

分析の結果、反応混合物中の 3 - ピリジンメタノール及び 3 - アミノメチルピリジンの含量はそれぞれ 18.0 重量%、3.1 重量% (液体クロマトグラフ) であり、その合計に対する両成分の割合は重量比で 5.8 : 1 であった。

40

【0032】

この反応混合物 687.2 g に水 322.8 g を加え、攪拌しながら 48% 水酸化ナトリウム水溶液 209.0 g を滴下して pH を 8.8 (20) に調製した。これに 1 - ブタノール 145.0 g を加え、抽出回数を 2 回とした以外は実施例 1 と同様に抽出と濃縮操作を行い、得られた混合物中の 3 - ピリジンメタノール及び 3 - アミノメチルピリジンの含量はそれぞれ 91.3 重量%、6.3 重量% (ガスクロマトグラフ) であり、その合計に対する両成分の割合は重量比で 14 : 1 であった。

【0033】

実施例 4

50

3 - シアノピリジンの代わりに 2 - シアノピリジン 147.8 g と 40% 硫酸を 870.2 g 仕込んだ以外は実施例 3 と同様に行い、得られた反応混合物に攪拌しながら 48% 水酸化ナトリウム水溶液 266.2 g を滴下して pH を 7.0 (20) に調製した。これに 1 - ブタノール 145.0 g を加え、この混合物を室温で 30 分間攪拌した後で静置して 1 - ブタノール層と水層に分離した。得られた水層について同量の 1 - ブタノールを加え、更に 2 回抽出を行い、得られた 1 - ブタノール層を混合してから減圧下に濃縮した混合物中の 2 - ピリジンメタノール及び 2 - アミノメチルピリジンの両成分の割合は重量比で 100 : 0 であった。

【0034】

実施例 5

48% 水酸化ナトリウム水溶液 283.9 g を滴下して pH を 8.0 (20) に調製した以外は実施例 4 と同様に行ったところ、得られた 1 - ブタノール層を混合してから減圧下に濃縮した混合物中の 2 - ピリジンメタノール及び 2 - アミノメチルピリジンの両成分の割合は重量比で 37 : 1 であった。

10

【0035】

比較例 1

48% 水酸化ナトリウム水溶液 348.3 g を滴下して pH を 13 (20) に調製した以外は実施例 3 と同様に行い、得られた混合物中の 3 - ピリジンメタノール及び 3 - アミノメチルピリジンの含量はそれぞれ 82.8 重量%、15.3 重量% (ガスクロマトグラフ) であり、その合計に対する両成分の割合は重量比で 5 : 1 であった。

20

【0036】

この混合物を、実施例 1 と同様に蒸留して 3 - ピリジンメタノール 82.4 g を得た。得られた 3 - ピリジンメタノールの純度はガスクロマトグラフで 98.0% であった。

【0037】

比較例 2

48% 水酸化ナトリウム水溶液 325.3 g を滴下して pH を 11 (20) に調製した以外は実施例 4 と同様に行ったところ、得られた 1 - ブタノール層を混合してから減圧下に濃縮した混合物中の 2 - ピリジンメタノール及び 2 - アミノメチルピリジンの両成分の割合は重量比で 4 : 1 であった。

30