



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 213/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

617 679

21 Gesuchsnummer: 5339/76

22 Anmeldungsdatum: 28.04.1976

30 Priorität(en): 02.05.1975 DE 2519529

24 Patent erteilt: 13.06.1980

45 Patentschrift
veröffentlicht: 13.06.1980

73 Inhaber:
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf
(DE)

72 Erfinder:
Gerhard Daum, Köln (DE)
Hermann Richtzenhain, Much-Schwellenbach
(DE)

74 Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

54 Verfahren zur Herstellung von 3-Methylpyridin.

57 Es wird 3-Methylpyridin hergestellt, wobei 2-Methyl-1,5-diaminopentan oder ein Gemisch von 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 3-Methylpiperidin bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C mit einem Dehydrierungskatalysator behandelt wird.

Das 3-Methylpyridin kann zur Herstellung von Pyridinderivaten, besonders von Nicotinsäure verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Methylpyridin, dadurch gekennzeichnet, dass 2-Methyl-1,5-diaminopentan bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C mit einem Dehydrierungskatalysator behandelt wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion im Druckbereich von 100 bis 1500 Torr durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Dehydrierungskatalysator Pd verwendet wird.
4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator auf einem Trägermaterial aufgebracht ist.
5. Verfahren zur Herstellung von 3-Methylpyridin, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch von 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 3-Methylpiperidin bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C mit einem Dehydrierungskatalysator behandelt wird.
6. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 3-Methylpiperidin bestehendes Hydrierprodukt von 2-Methylglutarsäuredinitril als Ausgangsmaterial verwendet wird.
7. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion im Druckbereich von 100 bis 1500 Torr durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Dehydrierungskatalysator Pd verwendet wird.
9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator auf einem Trägermaterial aufgebracht ist.
10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Dehydrierungsprodukt enthaltenes 3-Methylpiperidin abgetrennt und erneut nach Patentanspruch 5 zur Reaktion gebracht wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Methylpyridin aus 2-Methyl-1,5-diaminopentan oder aus einem Gemisch von 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 3-Methylpiperidin.

3-Methylpyridin kann durch Umsetzung von aliphatischen Aldehyden mit Ammoniak gewonnen werden. Chem. Techn. 22 [1970, 679 bis 680, 745 bis 748; J. pr. Chem. 312 (1970), 849 bis 852].

Es ist weiterhin bekannt, dass Pyridin oder substituierte Pyridine durch Dehydrierung von Piperidin oder entsprechend substituierten Piperidinen hergestellt werden können.

So wird in der DE-PS 1 192 648 die Herstellung von Pyridin aus Piperidin unter Verwendung eines Pd-haltigen Katalysators beschrieben. In derselben Veröffentlichung werden auch Pt und Ni als brauchbare Katalysatoren erwähnt.

Nach T. Takata, Bull. Chem. Soc., Japan, 35 (1962), No. 9, Seiten 138 bis 143, lässt sich 3-Methylpyridin analog aus 3-Methylpiperidin durch Dehydrierung gewinnen. Zur Herstellung des 3-Methylpiperidins wird im allgemeinen 2-Methylglutarsäurenitril mit Natriumamid zu Methylglutaroimidin umgesetzt und dieses in einer alkoholischen Lösung mit Natrium behandelt, wobei über 3-Methyl-2,6-diaminopiperidin als Zwischenprodukt die Bildung von 3-Methylpiperidin erfolgt. Ein solches aufwendiges Laborverfahren ist zwar theoretisch interessant, scheidet aber für die Herstellung in technischen Mengen aus.

Es ist nun gelungen, 3-Methylpyridin direkt aus 2-Methyl-1,5-diaminopentan herzustellen. Die chemische Reaktion besteht in einer Cyclisierung des aliphatischen Diamins unter

Freisetzung von Ammoniak und gleichzeitiger Dehydrierung des intermediär gebildeten 3-Methylpiperidins zum aromatischen Pyridinsystem.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 3-Methylpyridin, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass 2-Methyl-1,5-diaminopentan bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C mit einem Dehydrierungskatalysator behandelt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 3-Methylpyridin, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gemisch von 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 3-Methylpiperidin bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C mit einem Dehydrierungskatalysator behandelt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung eines Hydrierproduktes von 2-Methylglutarsäuredinitril nach der DE-OS 2 514 009 als Ausgangssubstanz. Dieses Hydrierprodukt enthält stets 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 3-Methylpiperidin. Das Verhältnis der beiden Produkte kann je nach den Hydrierbedingungen in weiten Grenzen variieren.

Eine Trennung der beiden Komponenten ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich.

Die Gemische von 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 3-Methylpiperidin können das letztgenannte in kleinsten Anteilen von etwa 0,01 bis 0,5 Gew.-% bis zu überwiegenden Mengen von etwa 95 bis 98 Gew.-% enthalten. Wegen guter Zugängigkeit sind für zahlreiche Fälle Gemische mit 70-90 Gew.-% 3-Methylpiperidin und andererseits 70-90 Gew.-% 2-Methyl-1,5-diaminopentan bevorzugt.

Als Katalysatoren sind Edelmetallkatalysatoren der Platingruppe und der Eisengruppe wirksam, von denen Palladium stark bevorzugt ist, jedoch auch Platin und Nickel Verwendung finden können.

Die Katalysatoren sind bevorzugt auf einem geeigneten Träger wie Aluminiumoxid, Kieselgur, Bimsstein dg. dgl. aufgebracht und können die Metalle im allgemeinen in Mengen von etwa 0,2 bis 12 Gew.-% enthalten. Die Menge des Katalysators, bezogen auf die Einsatzstoffe, ist nicht kritisch, jedoch sollten die Mengen und die Schichtdicke für die vollständige Reduktion ausreichen.

Reaktoren mit beweglich oder fest angebrachtem Katalysator sind möglich. Ein von den Einsatzstoffen in Gasform durchströmtes Katalysatorbett wird bevorzugt.

Das neue Verfahren ist einfach zu handhaben, und das Endprodukt kann ohne komplizierte Reinigungsmethoden durch Destillation der Reaktionsmischung gewonnen werden. Nicht vollständig umgesetztes 3-Methylpiperidin kann von 3-Methylpyridin abgetrennt und in den Prozess zurückgeführt werden.

Die Reaktion findet zweckmäßig in einem mit dem Katalysator gefüllten Reaktor statt und kann unter Normaldruck, geringem Überdruck oder schwachen Vakuum im allgemeinen bei Drücken von etwa 10 bis 10 000 Torr, bevorzugt im Bereich von etwa 100 bis 1 500 Torr, durchgeführt werden.

Wie aus einer Reihe von Versuchsergebnissen hervorgeht, ist es vorteilhaft, im Druckbereich unter 500 Torr zu arbeiten, weil dabei das Reaktionsprodukt und das als Nebenprodukt anfallende NH_3 schnell aus dem Katalysatorbett entfernt werden und die Katalysatoroberfläche für weiteres Ausgangsmaterial frei wird.

Die Reaktionstemperatur kann in einem gewissen Bereich variieren, ist aber so einzustellen, dass nicht nur das aliphatische Diamin vollständig umgesetzt wird, sondern dass auch weitestgehende Aromatisierung des bereits im Ausgangsmaterial enthaltenen bzw. intermediär gebildeten 3-Methylpiperidins stattfindet. Während mangelnder Umsatz und geringe Aromatisierung die Folgen zu niedriger Reaktionstemperatur

sind, führt überhöhte Reaktionstemperatur zur vermehrten Bildung von hochsiedenden, gefärbten Kondensationsprodukten.

Temperaturen zwischen 250 und 350°C haben sich als günstig erwiesen.

Das hergestellte 3-Methylpyridin kann zur Herstellung von Pyridinderivaten, besonders Nicotinsäure dienen.

Versuchsanordnung:

Ein senkrechtstehendes von aussen elektrisch beheiztes Quarzrohr von 25 mm Durchmesser wurde mit tablettierte Katalysatormaterial gefüllt und mit einem Thermofühler versehen, der in der Mitte des 400 mm langen Katalysatorbettes endete.

Oberhalb der Katalysatorschicht war ein mit Druckausgleichsvorrichtung versehener Tropftrichter angebracht, durch den das Ausgangsmaterial in den Reaktor dosiert werden konnte. Das untere Ende des Quarzrohres war mit einem als Vorlage dienenden Zweihalskolben mit aufgesetztem, wassergekühltem Rückflusskühler verbunden.

Die Vorlage wurde durch Eis gekühlt. Die im Rückflusskühler nicht kondensierten Gase wurden über eine Kühlfalle (Aceton/Trockeneis) zur Vakuumpumpe geleitet.

Beispiel 1

64,5 g eines Gemisches von Aminen, das 91,4% = 59 g 2-Methyl-1,5-diaminopentan enthielt, wurden bei einer Temperatur von 300°C und einem Druck von 300 Torr innerhalb von 260 Min. in den mit einem 5% Pd auf Al_2O_3 enthaltenen Katalysator gefüllten Reaktor eindosiert.

In der Vorlage kondensierten 45,5 g der Reaktionsmischung, die ohne weitere Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert wurde.

Ergebnis: 7,50% 3-Methylpiperidin = 3,42 g
82,34% 3-Methylpyridin = 37,50 g
10,16% unbekannte Substanzen

Daraus ergibt sich bei vollständigem Umsatz von 2-Methyl-1,5-diaminopentan die Ausbeute an

3-Methylpyridin zu 79,3% d.Th.
3-Methylpiperidin zu 6,8% d.Th.

Beispiel 2

Der Versuch wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur und mit dem gleichen Katalysator durchgeführt.

Eine Mischung von 80 g 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 20 g 3-Methylpiperidin wurde bei einer Temperatur von

300°C und einem Druck von 300 Torr innerhalb von 375 Min. in den Reaktor eindosiert.

In der Vorlage kondensierten 72,5 g der Reaktionsmischung, die folgende Zusammensetzung hatte:

5,74% 3-Methylpiperidin = 4,16 g
89,11% 3-Methylpyridin = 64,6 g
5,15% unbekannte Substanzen, die noch eine Spur 2-Methyl-1,5-Diaminopentan enthielten.

Von den eingesetzten Verbindungen ist somit 2-Methyl-1,5-diaminopentan nahezu vollständig umgesetzt worden, 4,16 g 3-Methylpiperidin wurden durch Destillation abgetrennt, zurückgewonnen und einem darauffolgenden Ansatz zugefügt.

Es ergibt sich eine auf den Umsatz bezogene Ausbeute von 82%.

Gleichartige Ergebnisse wurden mit einem Pd-Katalysator von 6 Gew.-% Pd auf Kieselgur bei einer Temperatur von 280°C und 250 Torr erzielt.

Beispiel 3

Unter Verwendung derselben Apparatur und des gleichen Katalysators wie im Beispiel 1 wurde eine Mischung von

12,1 g 2-Methyl-1,5-diaminopentan und
48,4 g 3-Methylpiperidin
bei 300°C und 300 Torr innerhalb von 310 Min. in den Reaktor eindosiert.

In der Vorlage kondensierten 47,5 g der Reaktionsmischung, die folgende Zusammensetzung hatte:

0,8 % 3-Methylpiperidin = 0,38 g
96,53% 3-Methylpyridin = 45,9 g
2,67% unbekannte Substanzen, die noch eine Spur 2-Methyl-1,5-diaminopentan enthielten.

Von den eingesetzten Verbindungen wurde 2-Methyl-1,5-diaminopentan fast vollständig und 3-Methylpiperidin zu über 99% umgesetzt.

Die auf den Umsatz bezogene Ausbeute beträgt 83,5%.

Bei Wiederholung der Reaktion unter den oben angegebenen Bedingungen, jedoch bei 330°C und einem Druck von 400 Torr, wurde gleichfalls eine fast vollständige Umsetzung erzielt.

Beispiel 4

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei als Ausgangsstoff ein Gemisch aus Aminen, das 92,5% 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 0,2% 3-Methylpiperidin enthielt, mit gleichartigem Ergebnis umgesetzt wurde.