



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 213/12
C 07 D 213/22
C 07 D 409/04



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

631 705

②① Gesuchsnummer:	10747/77	⑦③ Inhaber:	Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE)
②② Anmeldungsdatum:	02.09.1977		
③⑩ Priorität(en):	03.09.1976 DE 2639701	⑦② Erfinder:	Helmut Beschke, Hanau 9 (DE) Dr. Heribert Offermanns, Hanau 9 (DE) Dr. Heinz Friedrich, Hanau 9 (DE)
②④ Patent erteilt:	31.08.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.08.1982	⑦④ Vertreter:	Bovard & Cie., Bern

⑤④ Verfahren zur Herstellung substituierter Pyridine.

⑤⑦ Herstellung von in 2-Stellung aromatisch oder hetero-
aromatisch substituierten Pyridinen durch Umsetzung
von aliphatisch/aromatischen oder aliphatisch/heteroaromatischen
Ketonen mit aliphatischen Oxoverbindungen,
die benachbart zur Oxogruppe eine C-C-Doppelbindung
aufweisen, in der Gasphase in Gegenwart von Ammoniak
und eines dehydratisierend und dehydrierend wirkenden
Katalysators bei 250 - 550°C. Die erhaltenen substituierten
Pyridine sind wichtige Zwischenprodukte für die Her-
stellung von Arzneimitteln, Pflanzenschutzmitteln und
Kunststoffen. Das Verfahren ist in industriellem Massstab
leicht und mit hoher Ausbeute ausführbar, und die be-
nötigten Ausgangsmaterialien sind leicht zugänglich.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung aromatisch oder heteroaromatisch substituierten Pyridinen, dadurch gekennzeichnet, dass aliphatisch-aromatische oder aliphatisch-heteroaromatische Ketone mit aliphatischen Oxoverbindungen, die benachbart zur Oxogruppe eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung haben, in der Gasphase in Gegenwart von Ammoniak und in Gegenwart eines dehydratisierend und dehydrierend wirkenden Katalysators bei einer Temperatur von 250 bis 550°C umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 300 bis 500°C, insbesondere von 350 bis 450°C, erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Aluminiumsilikat verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator bei 550 bis 1200°C vorbehandelte Verbindungen aus den Elementen Al, F und O, die zusätzlich mindestens ein Element der zweiten, dritten oder vierten Gruppe des Periodensystems enthalten, verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator bei einer Temperatur von 550 bis 1200°C vorbehandelte Verbindungen aus den Elementen Al, F und O, die zusätzlich mindestens zwei Elemente der zweiten, vierten, fünften oder sechsten Gruppe des Periodensystems enthalten, verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator bei einer Temperatur von 550 bis 1200°C vorbehandelte Verbindungen aus den Elementen Al, F und O, die zusätzlich mindestens ein Element der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems enthalten, verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass je Mol Keton 1 bis 5 Mol der Oxoverbindung angewendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass je Mol Keton 1 bis 20 Mol Ammoniak vorliegen.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Inertgase zugefügt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einer Wirbelschicht erfolgt und das Keton und die aliphatische Oxoverbindung getrennt vom Ammoniak eingespeist werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung aromatisch oder heteroaromatisch substituierten Pyridinen. Diese substituierten Pyridine sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Arzneimitteln, Pflanzenschutzmitteln und Kunststoffen. Beispielsweise dient das 2,2'-Dipyridyl zur Herstellung des als Herbizid bekannten 1,1'-Äthylen-2,2'-dipyridyliumdibromids.

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Pyridin 2-Phenylpyridin neben 4-Phenylpyridin entsteht [Ber. 26 (1893), 2003 bis 2004]. 2-Phenylpyridin wird auch durch Umsetzung von Phenyllithium mit Pyridin [Org. Synth. 18 (1938), 70 bis 71] oder durch Addition von Butadien an Vinylpyridin und Dehydrierung des entstehenden 2-Cyclohexenpyridins [J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953), 4738 bis 4740] erzeugt. Es ist ausserdem bekannt, dass 2,2'-Dipyridyl durch Reduktion von Pyridin-1-oxid mittels Natrium in flüssigem Ammoniak [CA 49 (1955), 15895f] oder durch Erhitzen von 2-Brompyridin mit Kupferpulver [Angew. Chem. 46 (1933), 21 bis 22] oder durch Erhitzen

von Pyridin mit Raney-Nickel [Org. Synth. 46 (1966), 5 bis 10] herzustellen.

Diese Verfahren sind für eine Anwendung in technischem Massstab wenig geeignet. Sie sind aufwendig und umständlich zu handhaben. Die Ausbeuten sind mässig. Überdies sind in mehreren Fällen die Ausgangssubstanzen nur schwer zugänglich.

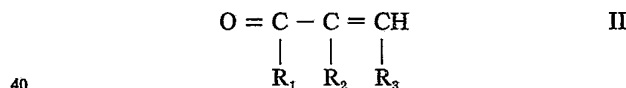
Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung aromatisch oder heteroaromatisch substituierten Pyridinen gefunden, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass aliphatisch-aromatische oder aliphatisch-heteroaromatische Ketone mit aliphatischen Oxoverbindungen, die benachbart zur Oxogruppe eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung haben, in der Gasphase in Gegenwart von Ammoniak und in Gegenwart eines dehydratisierend und dehydrierend wirkenden Katalysators bei einer Temperatur von 250 bis 550°C umgesetzt werden. Nach diesem Verfahren werden die in 2-Stellung aromatisch oder heteroaromatisch substituierten Pyridine aus einfachen, leicht zugänglichen Substanzen erzeugt. Es werden hohe Ausbeuten erzielt. Das Verfahren ist im Gegensatz zu den bekannten Verfahren ausgezeichnet für die Anwendung in technischem Massstab geeignet.

Erfindungsgemäss werden beispielsweise aliphatisch-aromatische oder aliphatisch-heteroaromatische Ketone der

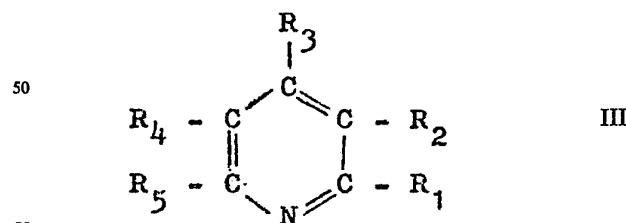
25 Formel



30 in der R₄ Wasserstoff oder eine gegebenenfalls verzweigte aliphatische Kette, vorzugsweise mit 1 bis 12, insbesondere mit 1 bis 4, Kohlenstoffatomen, und R₅ einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring, der gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen oder durch Alkoxy, Alkyl, Hydroxy oder Cyano substituiert ist, bedeutet, mit Oxoverbindungen der Formel



40 in der R₁, R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder, gegebenenfalls verzweigte, Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 2, Kohlenstoffatomen bedeuten, in Gegenwart von Ammoniak zu Verbindungen der Formel



umgesetzt.

Als aliphatisch-aromatische oder aliphatisch-heteroaromatische Ketone (I) kommen beispielsweise 4-Methylacetophenon, 4-Cyanacetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Morpholinoacetophenon, 3,4-Dimethoxyacetophenon, Acetovanillon, Acetylazulen, Acetylphenthiazin, Acetylthiazol, Acetyl-anthracen, bevorzugt 3-Acetylthiophen, 1-Acetylnaphthalin, 3-Acetylfuran, 2-Acetylchinolin, Acetylchinoline mit Acetylgruppen in 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Stellung, Acetyltoluol, Acetylthiazol, Acetylinol, Acetylinde, Acetyl-N-methylpyrrol, Acetylpyrimidin, Acetylthiopyran, Acetyloxazol, Acetylpyrazin, n-Butyrophenon, n-Valerophenon, Isobutyrophenon,

insbesondere Acetophenon, Propiophenon, 2-Acetylpyridin, 3-Acetylpyridin, 4-Acetylpyridin, 2-Acetylthiophen, 2-Acetylnaphthalin und Acetylfuran in Frage.

Geeignete Oxoverbindungen (II) sind beispielsweise Methacrolein, Crotonaldehyd, Methylvinylketon, Äthylvinylketon, 3-Penten-2-on und insbesondere Acrolein.

Die Umsetzungsbedingungen, wie Temperatur und Druck, und die Mengenverhältnisse der umzusetzenden Substanzen und die Verweilzeiten sind gegebenenfalls in gewissem Umfang voneinander abhängig und richten sich gegebenenfalls nach der Art der umzusetzenden Substanzen und der Art des Katalysators.

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von 250 bis 550°C ausgeführt. Zu bevorzugen ist in den meisten Fällen eine Temperatur zwischen 300 und 500°C, insbesondere zwischen 350 und 450°C. Vorteilhaft ist es, bei einem Druck von 1 bis 4 bar zu arbeiten, jedoch kommt auch ein niedriger oder höherer Druck in Frage, wenngleich es, damit einfache Apparate verwendet werden können, zweckmässig ist, keinen wesentlich abweichenden Druck anzuwenden.

Die Mengenverhältnisse Keton (I) zu Oxoverbindung (II) können weitgehend beliebig, sowohl stöchiometrisch als auch unter- oder überstöchiometrisch, gewählt werden. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, je Mol Keton (I) 0,5 bis 10 Mol der Oxoverbindung (II) einzusetzen. Zu bevorzugen sind 1 bis 5 Mol, insbesondere 2 bis 4 Mol, der Oxoverbindung (II) je Mol Keton (I).

Das Ammoniak kann bei der Umsetzung weitgehend beliebig in unterstöchiometrischen bis überstöchiometrischen Mengen vorliegen. In den meisten Fällen ist es zweckmässig, dass wenigstens 0,5 Mol Ammoniak, jedoch höchstens 100 Mol Ammoniak, je Mol Keton (I) vorhanden sind. Vorteilhaft sind 1 bis 20 Mol Ammoniak, vorzugsweise 2 bis 15 Mol Ammoniak, insbesondere 3 bis 12 Mol Ammoniak, je Mol Keton (I).

Die Umsetzung erfolgt in der Gasphase. Es kann zweckmässig sein, die Gase aus Keton (I), Oxoverbindung (II) und Ammoniak durch Inertgase zu verdünnen. Als Inertgase kommen beispielsweise Wasserdampf, Luft und insbesondere Stickstoff in Frage. Im allgemeinen ist es zweckmässig, je Mol Keton (I) insgesamt nicht mehr als etwa 20 Mol Inertgas anzuwenden. Zu bevorzugen sind je Mol Keton (I) 0,5 bis 10 Mol, insbesondere 1 bis 5 Mol, Inertgas.

Als Katalysatoren werden Substanzen verwendet, die eine dehydratisierende und dehydrierende Wirkung haben. Dies sind beispielsweise die in «Hydrocarbon Processing», 47 (1968), S. 103 bis 107, beschriebenen Katalysatoren auf der Grundlage von Aluminiumverbindungen, wie Aluminiumoxid und Aluminiumsilikat, gegebenenfalls mit Zusätzen von anderen Metalloxiden und Fluoriden. Mit Vorteil werden nach den Verfahren gemäss den DE-OS 2 151 417, 2 224 160 und 2 239 801 hergestellte Katalysatoren verwendet. Diese sind bei Temperaturen von 550 bis 1200°C vorbehandelte Verbindungen aus den Elementen Al, F und O, die zusätzlich mindestens ein Element der zweiten, dritten oder vierten Gruppe des Periodensystems oder mindestens zwei Elemente der zweiten, vierten, fünften oder sechsten Gruppe des Periodensystems oder mindestens ein Element der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems enthalten. Diese Katalysatoren werden beispielsweise im Festbett oder vorzugsweise im Wirbelbett verwendet. Besonders vorteilhaft ist eine Verfahrensweise nach der DE-OS 2 449 340, bei der das Keton (I) und die Oxoverbindung (II) getrennt von dem Ammoniak in den Reaktor eingespeist werden. Es ergeben sich im allgemeinen Verweilzeiten zwischen 0,2 und 5,0 Sekunden.

Die Aufarbeitung der bei der Umsetzung anfallenden Gasgemische kann in üblicher Weise durch Waschen der Gase mit einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser oder Metha-

nol, und durch weitere Trennung mittels Extraktion und Destillation erfolgen. Mit besonderem Vorteil wird eine Verfahrensweise nach der DE-OS 2 554 946 angewandt, bei der die Gasgemische nicht gewaschen sondern gekühlt und dabei so teilweise kondensiert werden, dass etwaiges überschüssiges Ammoniak im Restgas verbleibt und mit diesem unmittelbar im Kreislauf geführt wird.

Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung beispielsweise erläutert. In der Zeichnung ist schematisch eine zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeignete Anlage dargestellt.

Beispiel 1

Es wurde eine Anlage nach der DE-OS 2 449 340 gemäss Schema verwendet. Reaktor (10) und Regenerator (20) bestanden aus Rohren von 70 mm Weite, die unten einen freien Raum (12, 22) von 200 mm Höhe hatten, darüber (11, 21) in Abständen von je 50 mm mit 40 Drahtnetzen von 5 mm Maschenweite versehen waren und oben einen freien Raum (13, 23) von 600 mm Höhe und bis zu 160 mm Weite hatten.

Dem Reaktor (10) wurde gasförmig in gleichmässigem Strom stündlich von unten (14) ein Gasgemisch aus 1500 Normalliter Stickstoff und 2150 Normalliter Ammoniak zugeführt. In einem Verdampfer wurde ein Gasgemisch aus stündlich 1350 g Acrolein und 325 Normalliter Stickstoff bereitet, in einem weiteren Verdampfer ein solches aus 2880 g Acetophenon und 325 Normalliter Stickstoff. Diese Gase wurden vereinigt mit einer Temperatur von 250°C von der Seite (15) in die Wirbelschicht, und zwar 130 mm über dem Boden des Reaktors, eingeleitet.

Der Reaktor enthielt 2,0 kg Katalysator, der gemäss der DE-OS 2 224 160 aus Aluminiumoxid, Magnesiumnitrat und Titanetrafluorid hergestellt worden war und ein atomares Verhältnis Aluminium zu Magnesium zu Titan zu Fluor von 1000 zu 25 zu 25 zu 100 aufwies. Der Katalysator hatte eine Korngrösse zwischen 0,4 und 1,0 mm. Die Temperatur im Reaktor wurde auf 440°C gehalten. Das Umsetzungsgemisch (16) wurde mit einer Temperatur von 250°C in eine Gaswaschanlage geleitet, in der mittels Methanol das 2-Phenylpyridin und das daneben entstandene Pyridin und 3-Methylpyridin, sowie nicht umgesetztes Acetophenon ausgewaschen wurden. Das verbliebene Restgas aus Ammoniak und Stickstoff wurde im Kreislauf in den Reaktor zurückgeführt.

Der Regenerator (20) enthielt weitere 2,0 kg des Katalysators. In den Regenerator wurden stündlich 3000 Normalliter Luft von unten eingeführt. Die Temperatur wurde im Regenerator auf 440°C gehalten. Stündlich wurden in stetigem Strom 1,4 kg des Katalysators aus dem Reaktor in den Regenerator übergeführt und ebenfalls 1,4 kg aus dem Regenerator in den Reaktor zurückgeführt.

Der Acetophenon-Umsatz war 80%. Es wurden stündlich 1255 g 2-Phenylpyridin, 95 g Pyridin und 264 g 3-Methylpyridin gewonnen, ferner 576 g nicht umgesetztes Acetophenon zurückgewonnen. Das entsprach einer Ausbeute an 2-Phenylpyridin von 42%, bezogen auf umgesetztes Acetophenon, sowie an Pyridin von 10% und an 3-Methylpyridin von 24%, bezogen auf eingesetztes Acrolein. Das 2-Phenylpyridin hatte einen Kochpunkt von 136 bis 145°C bei 17 mbar. Sein Hydrochlorid wies einen Schmelzpunkt von 118°C auf.

Es wurde im folgenden wie nach Beispiel 1 verfahren.

Beispiel 2

Ausgangssubstanzen 2-Acetylpyridin, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2 zu 6

Katalysator	wie Beispiel 1
Umsetzungstemperatur	440°C
Umsatz	100% des 2-Acetylpyridins
Produkt	2,2'-Dipyridyl, Kp 135°C bei 17 mbar, Fp 69,5°C
Ausbeute	69%, bezogen auf umgesetztes 2-Acetylpyridin
Nebenprodukte	8% Pyridin und 21% 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein

Beispiel 3

Ausgangssubstanzen	Propiophenon, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 1 zu 4
Katalysator	wie Beispiel 1
Umsetzungstemperatur	440°C
Umsatz	89% des Propiophenons
Produkt	2-Phenyl-3-methylpyridin, Kp 147 bis 149°C bei 17 mbar, Fp des Hydrochlorids 180°C
Ausbeute	58%, bezogen auf umgesetztes Propiophenon
Nebenprodukte	13% Pyridin und 23% 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein

Beispiel 4

Ausgangssubstanzen	2-Acetylthiophen, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,5 zu 10
Katalysator	wie Beispiel 1
Umsetzungstemperatur	420°C
Umsatz	96% des 2-Acetylthiophens
Produkt	2,2'-Thienylpyridin, Kp 146 bis 150°C bei 16 mbar, Fp des Hydrochlorids 140°C
Ausbeute	78%, bezogen auf umgesetztes 2-Acetylthiophen
Nebenprodukte	20% Pyridin und 41% 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein

Beispiel 5

Ausgangssubstanzen	2-Acetylnaphthalin, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 3 zu 12
Katalysator	wie Beispiel 1
Umsetzungstemperatur	430°C
Umsatz	100% des 2-Acetylnaphthalins

Produkt	2,2'-Naphthylpyridin, Kp 186°C bei 5 mbar, Fp des Hydrochlorids 187°C
---------	---

5 Ausbeute	71%, bezogen auf umgesetztes 2-Acetylnaphthalin
------------	---

Nebenprodukte	16% Pyridin und 35% 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein
---------------	--

10

Beispiel 6

15 Ausgangssubstanzen	2-Acetylfuran, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,8 zu 11,2
-----------------------	--

Katalysator	wie Beispiel 1
Umsetzungstemperatur	440°C
Umsatz	93% des 2-Acetylfurans
Produkt	2,2'-Furylpyridin, Kp 111 bis 116°C bei 17 mbar

25 Ausbeute	53%, bezogen auf umgesetztes 2-Acetylfuran
-------------	--

Nebenprodukte	18% Pyridin und 39% 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein
---------------	--

30

Beispiel 7

35 Ausgangssubstanzen	3-Acetylpyridin, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,6 zu 10,4
-----------------------	--

Katalysator	wie Beispiel 1
40 Umsetzungstemperatur	420°C
Umsatz	98% des 3-Acetylpyridins
Produkt	2,3'-Dipyridyl, Kp 109 bis 113°C bei 1 mbar

45 Ausbeute	57%, bezogen auf umgesetztes 3-Acetylpyridin
-------------	--

Nebenprodukte	16% Pyridin und 37% 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein
---------------	--

50

Beispiel 8

55 Ausgangssubstanzen	4-Acetylpyridin, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,5 zu 10
-----------------------	--

Katalysator	wie Beispiel 1
60 Umsetzungstemperatur	410°C
Umsatz	98% des 4-Acetylpyridins
Produkt	2,4'-Dipyridyl, Kp 110 bis 114°C bei 1 mbar

65

Ausbeute	56%, bezogen auf umgesetztes 4-Acetylpyridin
----------	--

Nebenprodukte	16 % Pyridin und 36 % 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein	Nebenprodukte	18 % Pyridin, 14 % 2-Methylpyridin und 32 % 4-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Crotonaldehyd
	<i>Beispiel 9</i>		<i>Beispiel 12</i>
Ausgangssubstanzen	Acetophenon, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,7 zu 10,8	Ausgangssubstanzen	2-Acetylthiophen, Methacrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,2 zu 11
Katalysator	gemäss DE-OS 2 151 417 aus Aluminiumoxid, Magnesiumnitrat und Fluorokieselsäure, atomares Verhältnis Aluminium zu Magnesium zu Silicium zu Fluor von 1000 zu 24 zu 26 zu 156	Katalysator	wie Beispiel 1
Umsetzungstemperatur	370°C	Umsetzungstemperatur	410°C
Umsatz	97 % des Acetophenons	Umsatz	93 % des 2-Acetylthiophens
Produkt	2-Phenylpyridin, Kp 136 bis 145°C bei 17 mbar, Fp des Hydrochlorids 118°C	Produkt	2-(2'-Thienyl)-5-methylpyridin, Kp 122 bis 135°C bei 5 mbar
Ausbeute	43 %, bezogen auf umgesetztes Acetophenon	Ausbeute	44 %, bezogen auf umgesetztes 2-Acetylthiophen
Nebenprodukte	13 % Pyridin und 26 % 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein	Nebenprodukte	47 % Pyridin und 29 % 3,5-Dimethylpyridin, bezogen auf eingesetztes Methacrolein
	<i>Beispiel 10</i>		<i>Beispiel 13</i>
Ausgangssubstanzen	Acetophenon, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 3 zu 12	Ausgangssubstanzen	2-Acetylthiophen, Methylvinylketon und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,3 zu 11,5
Katalysator	gemäss DE-OS 2 239 801 aus Aluminiumoxid, Magnesiumnitrat und Ammoniumhydrogenfluorid im atomaren Verhältnis Aluminium zu Magnesium zu Fluor von 1000 zu 25 zu 50	Katalysator	wie Beispiel 1
Umsetzungstemperatur	400°C	Umsetzungstemperatur	400°C
Umsatz	93 % des Acetophenons	Umsatz	100 % des 2-Acetylthiophens
Produkt	2-Phenylpyridin, Kp 136 bis 145°C bei 17 mbar, Fp des Hydrochlorids 118°C	Produkt	2-(2'-Thienyl)-6-methylpyridin, Kp 138 bis 145°C bei 10 mbar
Ausbeute	48 %, bezogen auf umgesetztes Acetophenon	Ausbeute	79 %, bezogen auf umgesetztes 2-Acetylthiophen
Nebenprodukte	12 % Pyridin und 27 % 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein	Nebenprodukte	26 % Collidin-Gemisch, bezogen auf eingesetztes Methylvinylketon
	<i>Beispiel 11</i>		<i>Beispiel 14</i>
Ausgangssubstanzen	2-Acetylthiophen, Crotonaldehyd und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 2,4 zu 12	Ausgangssubstanzen	Acetophenon, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1 zu 1 zu 4
Katalysator	wie Beispiel 1	Katalysator	Aluminiumsilikat aus 87 % SiO ₂ und 13 % Al ₂ O ₃ , BET-Oberfläche 500 m ² /g, Korngrösse 0,4 bis 1,0 mm, Porenvolumen 0,75 cm ³ /g, Porendurchmesser 60 Angström
Umsetzungstemperatur	420°C	Umsetzungstemperatur	420°C
Umsatz	92 % des 2-Acetylthiophens	Umsatz	86 % des Acetophenons
Produkt	2-(2'-Thienyl)-4-methylpyridin, Kp 125 bis 134°C bei 3 mbar	Produkt	2-Phenylpyridin, Kp 136 bis 145°C bei 17 mbar, Fp des Hydrochlorids 118°C
Ausbeute	39 %, bezogen auf umgesetztes 2-Acetylthiophen	Ausbeute	40 %, bezogen auf umgesetztes Acetophenon
		Nebenprodukte	12 % Pyridin und 34 % 3-Methylpyridin, bezogen auf eingesetztes Acrolein

