



(19) ES	(11) NUMERO 447493	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 30-4-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.406

HA Patente
OZ 75 039
Dr. Lg/Ro

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO P 25 19 529.3	(32) FECHA 2-5-75	(33) PAIS Rep. Fed. Al.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3-METILPIRIDINA"		
(71) SOLICITANTE (S) DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 521 Troisdorf, Bez, Köln, República Federal Alemana		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Gerhard Daum y Dr. Hermann Richtzenhain		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.- 62.406

HA Patente OZ 75 039

Dr. Lg/Ro

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 3-metilpiridina a partir de 2-metil-1,5-diaminopentano o a partir de una mezcla de 2-metil-1,5-diaminopentano y 3-metil-piperidina.

La 3-metilpiridina puede obtenerse por reacción de aldehidos alifáticos con amoníaco.

Chem. Techn. 22 (1970) 679-80, 745-48

10 J. pr.Chem. 312 (1970) 849-52

Se sabe, además, que la piridina o las piridinas sustituidas pueden producirse por deshidrogenación de piperidina o de piperidinas correspondientemente sustituidas.

15 Así, en la memoria de patente alemana número 1.192.648 se describe la preparación de piridina a partir de piperidina, utilizando un catalizador que contiene paladio. En la misma publicación se mencionan, también, platino y níquel como catalizadores utilizables.

20 Según T. Takata, Bull. Chem. Soc. Japan 35, (1962) Nº 9, páginas 138-43, se puede obtener 3-metilpiridina, análogamente, a partir de 3-metilpiperidina, por deshidrogenación.

Para la preparación del compuesto de partida, 25 3-metilpiperidina, se hace reaccionar nitrilo de ácido

2-metilglutárico con amida sódica para dar metilgluta
roimidina y ésta se trata en una solución alcohólica
con sodio, con lo que tiene lugar la formación de 3-me
tilpiperidina, pasando por 3-metil-2,6-diaminopiperi-
5 dina como producto intermedio.

Ciertamente, tal costoso procedimiento de la
boratorio es interesante teóricamente, pero está descar
gado para la producción en cantidades técnicas.

Ahora se ha hecho posible preparar 3-metilpi-
10 ridina directamente a partir de 2-metil-1,5-diaminopen
tano. La reacción química consiste en una ciclización de
la diamina alifática, con liberación de amoníaco y deshi
drogenación simultánea de la 3-metilpiperidina formada
como compuesto intermedio, para dar el sistema piridíni
15 co aromático.

Por ello, es objeto de la invención un proce-
dimiento para la preparación de 3-metilpiridina, el cual
se caracteriza porque 2-metil-1,5-diaminopentano o una
mezcla de 2-metil-1,5-diaminopentano y 3-metilpiperidi-
20 na, son tratados, a temperaturas comprendidas entre 200
y 400°C, con un catalizador de deshidrogenación.

Una forma de realización preferida del proce-
dimiento de acuerdo con la invención, es el empleo de un
producto de hidrogenación el dinitrilo de ácido 2-metil
25 glutárico como sustancia de partida, según la solicitud

de patente española N° 446.437.

Este producto de hidrogenación contiene siempre 2-metil-1,5-diaminopentano y 3-metilpiperidina. La proporción de ambos productos puede variar, entre amplios límites, según las condiciones de hidrogenación.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención, no es necesaria una separación de ambos componentes.

Las mezclas de 2-metil-1,5-diaminopentano y 3-metilpiperidina pueden contener a esta última proporciones desde mínimas, de aproximadamente 0,01 a 0,5% en peso, hasta cantidades predominantes, de aproximadamente 95 a 98% en peso. Debido a la fácil accesibilidad, se prefieren para numerosos casos mezclas de 70 a 90% en peso de 3-metilpiperidina y, por otra parte, de 70 a 90% en peso de 2-metil-1,5-diaminopentano.

Como catalizadores, son activos catalizadores de metales nobles del grupo del platino y del grupo del hierro, de los que el paladio es altamente preferido, aunque pueden encontrar utilización, también platino y níquel.

Preferentemente, los catalizadores son aplicados sobre un soporte adecuado, tal como óxido de aluminio, tierra de infusorios, piedra pómez o similares, y pueden contener los metales, en general, en cantidades

comprendidas entre aproximadamente 0,2 y 12% en peso.

La cantidad del catalizador, con relación a los materiales empleados, no es crítica, pero las cantidades y los espesores de capa deben ser suficientes para la
5 reducción completa.

Es posible emplear reactores con catalizador móvil o en disposición fija. Se prefiere un lecho de catalizador atravesado por una corriente de materiales empleados en forma gaseosa.

10 El nuevo procedimiento es sencillo de manejo, y el producto final puede ser obtenido, sin métodos de purificación complicados, por destilación de la mezcla de reacción. La 3-metilpiperidina que no ha reaccionado por completo, es separada de la 3-metilpiridina y se de
15 vuelve al procedimiento.

La reacción tiene lugar en un reactor rellena
do con el catalizador y puede realizarse bajo presión normal, bajo presión poco superior a la normal o bajo un vacío débil, en general a presiones comprendidas entre
20 aproximadamente 10 y 10.000 Torr, preferentemente en el margen de aproximadamente 100 a 1.500 Torr.

Como se deduce de una serie de resultados de ensayos, es ventajoso trabajar en el margen de presión inferior a 500 Torr, porque de este modo el producto de
25 reacción y el NH_3 que resulta como producto secundario,

se retiran rápidamente del lecho de catalizador, y la superficie del catalizador queda libre para material de partida adicional.

La temperatura de reacción puede variar en un margen determinado, pero hay que ajustarla de manera tal que no sólo reaccione totalmente la diamina alifática, sino que también tenga lugar la más amplia aromatización de la 3-metilpiperidina presente ya en el material de partida o formada como compuesto intermedio. Mientras que la insuficiente reacción y la escasa aromatización son consecuencia de una temperatura de reacción demasiado baja, una temperatura de reacción demasiado alta conduce a una acrecentada formación de productos de condensación coloreados y de alto punto de ebullición.

Han demostrado ser favorables las temperaturas comprendidas entre 250 y 350°C.

La 3-metilpiridina preparada puede servir para la preparación de derivados de piridina, especialmente de ácido nicotínico.

20 Disposición de experimento:

Un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro, dispuesto verticalmente y calentado por fuera eléctricamente, se llenó de material catalizador en forma de tabletas, y se le dotó de un elemento receptor térmico que terminaba en el centro del lecho de catalizador, de 400 mm de longitud.

Por encima de la capa del catalizador se dispuso un embudo de goteo provisto de un dispositivo de igualación de la presión, a través del cual embudo se podía dosificar el material de partida en el reactor.

5 El extremo inferior del tubo de cuarzo estaba conectado a un matraz de dos bocas, que servía como colector, y sobre el que se había dispuesto verticalmente un refrigerante de reflujo enfriado con agua.

El colector se enfrió con hielo. Los gases no
10 condensados en el refrigerante de reflujo, se condujeron, pasando por un recipiente colector de refrigeración (acetona/hielo seco), a una bomba de vacío.

Ejemplo 1.

64,5 g de una mezcla de aminas, que contenía
15 91,4% = 59 g. de 2-metil-1,5-diaminopentano, se introdujeron dosificadamente, a una temperatura de 300°C y a una presión de 300 Torr, en el espacio de 260 minutos, en el reactor relleno con un catalizador que contenía 5% de paladio sobre Al_2O_3 .

20 En el colector se condensaron 45,5 g de la mezcla de reacción, la cual, sin ningún tratamiento posterior, se analizó por cromatografía de gases.

Resultado: 7,50 % de 3-metilpiperidina = 3,42 g

82,34 % de 3-metilpiridina = 37,50 g

25 10,16 % de sustancias desconocidas.

De ello se deduce, en el caso de una reacción completa del 2-metil-1,5-diaminopentano, el rendimiento de

5 3-metilpiridina de 79,3% de la teoría, y de
3-metilpiperidina de 6,8% de la teoría.

Ejemplo 2.

El experimento se realizó en el aparato descrito en el Ejemplo 1, y con el mismo catalizador.

10 Una mezcla de 80 g de 2-metil-1,5-diaminopentano y 20 g de 3-metilpiperidina, se introdujo dosificadamente en el reactor, a una temperatura de 300°C y a una presión de 300 Torr, en el espacio de 375 minutos.

En el colector se condensaron 72,5 g de la mezcla de reacción, que tenía la siguiente composición:

15 5,74 % de 3-metilpiperidina = 4,16 g

89,11 % de 3-metilpiridina = 64,3 g

5,15 % de sustancias desconocidas, que contenían

todavía trazas de 2-metil-1,5-diaminopentano.

20 Por consiguiente, de los compuestos empleados, el 2-metil-1,5-diaminopentano había reaccionado casi por completo, se separaron por destilación 4,16 g de 3-metilpiperidina, se recuperaron y se añadieron a una carga sub siguiente.

25 Resulta un rendimiento de 82%, con relación al grado de conversión o de reacción.

Se obtuvieron resultados similares con un catalizador de paladio de 6% en peso de paladio sobre tierra de infusorios a una temperatura de 260°C y una presión de 250 Torr.

5 Ejemplo 3.

Utilizando el mismo aparato y el mismo catalizador que en el Ejemplo 1, se introdujo dosificadamente en el reactor una mezcla de 12,1 g de 2-metil-1,5-diaminopentano y 48,4 g de 3-metilpiperidina, a 300°C y 300 Torr, en el espacio de 310 minutos.

En el colector se condensaron 47,5 g de la mezcla de reacción, que tenía la siguiente composición:

0,8 % de 3-metilpiperidina	= 0,38 g
96,53% de 3-metilpiridina	=45,9 g
15 2,67% de sustancias desconocidas, que contenían todavía trazas de 2-metil-1,5-diaminopentano.	

De los compuestos empleados, había reaccionado el 2-metil-1,5-diaminopentano casi completamente, y la 3-metilpiperidina hasta más de 99%.

20 El rendimiento referido al grado de conversión, ascendía a 83,5%.

Repitiendo la reacción en las condiciones anteriormente indicadas, pero a 330°C y a una presión de 400 Torr, se obtuvo igualmente una reacción casi completa.

25 Ejemplo 4.

Se repite el Ejemplo 1, haciéndose reaccionar como material de partida una mezcla de aminas que contenía 92,5% de 2-metil-1,5-diaminopentano y 0,2% de 3-metilpiperidina, con el mismo resultado.

5

REIVINDICACIONES.

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de 3-metilpiridina, caracterizado porque se tratan 2-metil-1,5-diaminopentano o una mezcla de 2-metil-1,5-diaminopentano y 3-metilpiperidina, a temperaturas entre 200 y 400°C, con un catalizador de deshidrogenación.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, como material de partida, se emplea un producto de hidrogenación de dinitrilo de ácido 2-metilglutárico, consistente en 2-metil-1,5-diaminopentano y 3-metilpiperidina.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se realiza en el margen de presiones de 100 a 1500 Torr.

24-2-76

4ª.- Procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque como catalizador de deshidrogenación se emplea paladio.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación

5 4ª, caracterizado porque el catalizador está aplicado sobre un material de soporte.

6ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, caracterizado porque se separa la 3-metilpiperidina contenida en el
10 producto de deshidrogenación y, sola o con una cantidad adicional de materiales de partida, se hace reaccionar nuevamente de acuerdo con la reivindicación 1ª.

7ª.- Procedimiento para la preparación de 3-metilpiperidina.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30. ABR. 1976

20

P.A.

Alberro de Industria S.A.
Por Poder,



25

24-2-76 CAL.

- 11 -

