

ELMAR PROFFT

Über das 2.4-Dimethyl-6-vinyl-pyridin

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg

(Eingegangen am 17. Dezember 1957)

Die Umsetzung von 2.4.6-Kollidin mit Formaldehyd zu 2.4-Dimethyl-6-[β -hydroxy-äthyl]-pyridin in größerem Maßstab wird beschrieben und die Reaktionsfähigkeit des hieraus gewonnenen 2.4-Dimethyl-6-vinyl-pyridins mit einer Reihe von typischen primären und sekundären aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen untersucht.

Gemeinsam mit F. MELICHAR¹⁾ wurde gezeigt, daß sich 2.4.6-Kollidin aus Teerbasen eines Siedebereiches von 170—180° in einer Menge von etwa 15%, bezogen auf das eingesetzte Basengemisch, entweder durch Fällung als Dichromat oder als Hydrogensulfat gewinnen läßt. Die Base wurde in Kleinansätzen von 30 ccm 20 Min. mit 27-proz. Formalin im Bombenrohr bei 200° behandelt²⁾, wobei 2.4-Dimethyl-6-[β -hydroxy-äthyl]-pyridin in 43.5-proz. Ausbeute erhalten wurde. Der angegebene Schmelzpunkt (51—55°) und die Stickstoffanalyse (ber. 9.27%, gef. 9.02%) zeigen indessen, daß das Produkt noch nicht genügend rein war.

An Hand der Erfahrungen mit α -Picolin³⁾, dem β,γ -Picolingemisch⁴⁾ sowie dem „Aldehydkollidin“ (2-Methyl-5-äthyl-pyridin)⁵⁾ wurde nun die Synthese der β -Hydroxy-äthyl-Verbindung im kg-Maßstab und mit einem Mol.-Verhältnis von 1 Mol. Formaldehyd auf etwa 2.1 Moll. Kollidin durchgeführt. Die günstigsten Reaktionsbedingungen sind praktisch die gleichen wie bei den einfachen Methylpyridinen. Es konnten 48—52% der Monohydroxy- und daneben 4—6% einer bisher nicht beschriebenen Dihydroxy-Verbindung von nicht näher bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. Etwa 16% der Kondensationsprodukte verharzten unter Bildung einer grünlich fluoreszierenden, gallertigen, bröckligen Masse. Es handelt sich dabei offensichtlich um Di- und Trihydroxy-methyl-Verbindungen von größerer Zersetzlichkeit.

Die Vakuumdestillation lieferte schnell kristallin erstarrende Fraktionen und Öle. Diese schieden bei längerem Aufbewahren fortgesetzt Kristalle ab, die, auch aus Fraktionen mit höheren Siedegrenzen, als die Monohydroxy-Verbindung erkannt wurden. Die Schmelzpunkte bewegten sich zwischen 53° und 70°, so daß zunächst an Gemische mehrerer Substanzen gedacht wurde. Alle diese Fraktionen ergaben jedoch bei wiederholtem Umkristallisieren aus Petroläther die analysenreine Monohydroxy-

1) E. PROFFT und F. MELICHAR, J. prakt. Chem. [4] 2, 87 [1955].

2) F. MELICHAR, Chem. Ber. 88, 1208 [1955]. 3) E. PROFFT, Chem. Techn. 7, 511 [1955].

4) E. PROFFT, Chem. Techn. 8, 378 [1956]; 9, 280 [1957].

5) E. PROFFT, Chemiker-Ztg. 81, 427 [1957].

Tab. 1. Umsetzung von 2,4-Dimethyl-6-vinyl-pyridin mit prim. Aminen

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinyl-verb. Mol	Menge an Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen Zeit Stdn. Rückfl. Badtemp.	Sdp./Torr	Ausb. %	Physikalische Eigenschaften	n_D^{20}	Analyse Ber. N N Gef. N N	Verb.-Typ
1	n-Propylamin	0.095	0.1	0.01	4 1/2	Rückfl. 1) 144°/12	34.4	farbl. Öl, riecht aromat.	1.5049	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ (192.3) C ₂₁ H ₃₁ N ₃ (325.5)	I
2	n-Butylamin	0.1	0.11	0.011	5	Rückfl. 1) 158—160°/12 2) 172°/0.4	11	gelbes Öl von Amingeruch farbl. Öl von leicht aromat. Geruch	1.5307 1.5014	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ (206.3) C ₂₂ H ₃₃ N ₃ (339.6)	II
3	Isobutylamin	0.08	0.09	0.008	5	Rückfl. 172—174°/12	35	farbl. Öl, riecht nach Pyridin	1.5261	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ (206.3) C ₂₂ H ₃₃ N ₃ (339.6)	II
4	Anilin	0.08	0.09	0.008	4	140°	57.8	farbl. Öl von schwach amiant. Geruch hellgelb. Öl, geruchlos	1.4943 1.5866	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ (206.3) C ₁₃ H ₁₈ N ₂ (226.3)	I
5	o-Anisidin	0.07	0.08	0.008	4	140°	26.3	gelb. dickfl. Öl, geruchlos	1.5790	C ₁₆ H ₂₀ ON ₂ (256.3)	I
6	Benzylamin	0.08	0.09	0.008	4	140°	53.5	farbl. Öl, riecht schwach nach Pyridin	1.5570	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.3) C ₂₃ H ₃₁ N ₃ (373.5)	I
7	α-Naphthylamin	0.07	0.08	0.008	4	140°	63.8	gelb. dickfl., riecht nach Naphthylamin	1.5624 1.6389	C ₂₃ H ₃₁ N ₃ (373.5) C ₁₀ H ₁₀ N ₂ (276.4)	II

Tab. 2. Umsetzung von 2,4-Dimethyl-6-vinyl-pyridin mit sek. Aminen

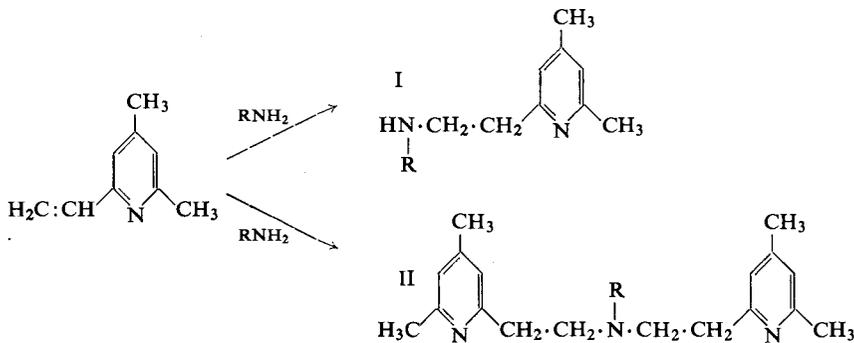
Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinyl-verb. Mol	Menge an Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen Zeit Stdn. Badtemp.	Sdp./Torr	Ausb. %	Physikalische Eigenschaften	n_D^{20}	Analyse Ber. N N Gef. N N
1	Di-n-propylamin	0.07	0.08	0.008	4	140°	60	hellgelbes Öl, aromat. Geruch	1.4922	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ (234.4) C ₁₇ H ₂₆ N ₂ (262.4)
2	Di-n-butylamin	0.07	0.08	0.008	4	140°	42.2	farbl. Öl, Amingeruch	1.4890	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ (262.4) C ₂₁ H ₃₃ N ₃ (316.4)
3	N-Benzylamin	0.065	0.08	0.008	4	140°	38.6	hellgelb. dickfl. Öl, geruchlos	1.6034	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ (262.4) C ₂₁ H ₃₃ N ₃ (316.4)
4	Piperidin	0.07	0.075	0.008	4	140°	63.7	gelb-grünes Öl, piperidinähnli. Geruch	1.5208	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ (206.3) C ₁₃ H ₁₈ N ₂ (226.3)
5	Morpholin	0.06	0.045	0.007	4	140°	69.5	gelbes Öl, amiant. Geruch	1.5205	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)

Verbindung vom Schmp. 69–70°, so daß die Angaben MELICHARS²⁾ der Korrektur bedürfen.

Führte man das 2,4-Dimethyl-6-[hydroxy-äthyl]-pyridin, wie früher beschrieben²⁾, in die Vinylverbindung über, so war diese schon nach 3-tägigem Aufbewahren im Kühlschrank zu etwa 20% zu einer nahezu farblosen Gallerte polymerisiert, die auf einem Uhrglas an der Luft nach weiteren 4 Tagen hellgelbbraun und merklich zäher wurde. Nach 16 Tagen ließ sich die durchscheinende, gummiartige Masse zu Fäden ziehen.

Um diese rasche Polymerisation zu vermeiden, wurde die Destillation der Vinylverbindung in Gegenwart von Hydrochinon vorgenommen. So hergestelltes 2,4-Dimethyl-6-vinyl-pyridin war noch nach 16-tägigem Aufbewahren im Kühlschrank vollkommen klar und dünnflüssig.

Die sehr reaktionsfähige Vinylverbindung setzte sich, vor allem in Gegenwart kleiner Mengen Essigsäure, mit allen geprüften primären und sekundären aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Basen in folgender Weise um (s. Tab. 1):



Die Ausbeuten liegen insgesamt aber niedriger als die mit 2- oder 4-Vinyl-pyridin erhaltenen. Neben Reaktionsprodukten mit 1 Pyridinring (I) lieferten n-Propylamin, n-Butylamin und Benzylamin noch solche mit 2 Pyridinringen (II), während mit Isohexylamin, Anilin, *o*-Anisidin und α -Naphthylamin nur Monoverbindungen erhalten wurden. Es ist hierbei indessen zu beachten, daß durchgreifende Veränderung der Reaktionsbedingungen u. U. auch zusätzlich zu Bis-Verbindungen führen kann, wie es bei früheren Untersuchungen⁶⁾ von uns beobachtet werden konnte.

Im ganzen gesehen, ist bei den untersuchten Fällen das Reaktionsvermögen des 2,4-Dimethyl-6-vinyl-pyridins trotz der starken Neigung zur Polymerisation bereits unter gelinden äußeren Bedingungen schlechter als dasjenige des 2-Methyl-6-vinyl-pyridins und auch noch etwas ungünstiger als das des 2- und 4-Vinyl-pyridins, wenn auch diese beiden letzteren mit n-Propylamin nicht zur Reaktion zu bringen waren.

Meinen Mitarbeitern, Fräulein ERIKA SCHULENBURG und Herrn OTTO WOLNIAK, möchte ich für ihre gewissenhafte Mitarbeit noch besonders danken.

6) Unveröffentlicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.11 kg 2.4.6-Kollidin, aus techn. Pyridinbasen vom Sdp. 146–200° gewonnen¹⁾, wurden mit 0.37 kg Paraformaldehyd, 0.99 kg Wasser und 0.01 kg Ameisensäure gemischt und in einem reinen, blanken Stahl-Drehautoklaven von 16 l Inhalt nach Aufpressen von 60 atü Wasserstoff innerhalb 110 Min. auf 240° erwärmt. Nachdem der Druck auf 132 atü gestiegen war, wurde die Beheizung abgestellt. Unter weiterem Drehenlassen des Autoklaven wurde dieser mit einem Luftstrom von außen her während etwa 240 Min. auf 70° abgekühlt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der Wasserstoff abgeblasen und der dunkelbraune Inhalt des Autoklaven (4.42 kg) bei 12 Torr destilliert. Nach einem Vorlauf vom Sdp. 21–72° (Wasser und Kollidin) gingen monohaltige Fraktionen, anschließend bei 2 Torr von etwa 140° ab diolhaltige Fraktionen bis 192° über.

Es wurden 914 g (49.1 % d. Th.) 2.4-Dimethyl-6-[β -hydroxy-äthyl]-pyridin und 68 g (6 % d. Th.) eines öligen Diols erhalten. Das Monol wurde aus Petroläther bis zum konstanten Schmp. 69–70° umkristallisiert.

$C_9H_{13}NO$ (151.2) Ber. N 9.27 Gef. N 9.26

$C_{10}H_{15}NO_2$ (181.2) Ber. N 7.73 Gef. N 7.47

In Parallelansätzen stieg die Menge an Monol bis zu 52 % d. Th., während etwa 4–5 % Diol erhalten wurden.

2.4-Dimethyl-6-vinyl-pyridin: 60.4 g 2.4-Dimethyl-6-[β -hydroxy-äthyl]-pyridin wurden mit 12 g Kaliumhydroxyd und 5 g Hydrochinon 30 Min. bei 100° i. Vak. gehalten und sodann destilliert. Das Destillat (Sdp.₁₂ 82–84°) und der äther. Auszug aus der alkalischen wäßrigen Flüssigkeit wurden sodann über Kaliumhydroxyd getrocknet und nochmals destilliert. Ausb. 49 g (92.1 % d. Th.). n_D^{20} 1.5380.

$C_9H_{11}N$ (133.2) Ber. N 10.52 Gef. N 10.47

Die Umsetzung mit primären Aminen in Gegenwart von wenig Essigsäure zeigt Tab. 1. Tab. 2 gibt ein Bild über die Ergebnisse der Reaktion mit einigen sekundären Aminen.