

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen  
Acetatkunstseiden A.-G. „Rhodiaseta“, Freiburg i. Br.

## Über eine Reaktion zwischen Äthylenoxyden und Pyridinderivaten

Von **Heinrich Lohmann**

(Eingegangen am 25. Februar 1939)

Über Reaktionen zwischen Äthylenoxyden und Pyridin und dessen Derivaten ist in der Literatur bisher wenig bekannt. Giua<sup>1)</sup> stellte im Jahre 1923 einen roten Farbstoff aus Epichlorhydrin und Chinolin dar. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Pyridin und Epichlorhydrin wurde von Trunow untersucht, ohne daß über die entstehenden Produkte etwas mitgeteilt wird<sup>2)</sup>. Knunjanz erhielt Verbindungen aus Aminopyridin und Äthylenoxyd bzw. Epichlorhydrin<sup>3)</sup>. Quaternäre Ammoniumbasen sollen sich aus Pyridinsalzen und Äthylenoxyden bilden<sup>4)</sup>.

Es wurde jetzt gefunden, daß die von Giua<sup>1)</sup> beobachtete Farbstoffbildung nur einen Sonderfall einer allgemeinen Reaktion zwischen Verbindungen mit dem Äthylenoxyd- und dem Pyridinring darstellt. Läßt man Pyridin oder seine Homologen mit Äthylenoxyd stehen, so bilden sich manchmal schon in der Kälte mit Sicherheit aber beim Erwärmen auf 50—60° tieffarbige Verbindungen.

In Tab. I sind die Reaktionen der verschiedenen Pyridinderivate mit Äthylenoxyden zusammengestellt. Es ist daraus

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 52, I, 349 (1922); C. 1923, I, 759.

<sup>2)</sup> Trunow, J. russ. phys.-chem. Ges. 58, 1278—1301 (1926); C. 1927, II, 1145.

<sup>3)</sup> Knunjanz, C. R. Acad. Sci., URSS 1935, I, 501—506; C. 1936, II, 2915.

<sup>4)</sup> I. G. Farbenindustrie, Brit. P. 460 146; Friede Körner, Brit. P. 379 260, F. P. 736 107; C. 1933, II, 910 u. 1937, I, 3873.

Tabelle I  
 Reaktion von Pyridinen mit Äthylenoxydderivaten bei Einwirkung im Verhältnis 1:1

Äthylenoxyd	Pyridinderivat	Zimmertemperatur			Wasserbad 50–60°		Farbe der Lösung in Wasser (W.) bzw. Methanol (M.)
		2 Stunden	24 Stunden	3 Stunden	24 Stunden		
Epichlorhydrin	Pyridin, rein	dunkelbraun	dunkelbraun	reagiert heftig, braun, fest	braun, fest	W.: tief braun	
"	" roh	rotviolett	rotviolett	dunkelrot	dunkelrot, fest	W.: dunkelrot	
"	$\alpha$ -Picolin, rein	rot	"	fest, rotbraun	braunrot, fest	W.: dunkelbraun	
"	$\beta$ -Picolin, techn.	rotbraun	rot	dunkelrot-violett	rotbraun, fest	W.: rotbraun	
"	" rein	"	"	desgl.	violett, fest	W.: "	
"	$\alpha$ -Lutidin	rot	"	dunkelrot	rotbraun, fest	W.: "	
"	Aceridin	schwach gelblich	gelblich	gelblich	gelb	—	
"	Aminopyridin	"	braun	braun	braun, dickflüss.	W.: hellbraun	
"	Chinolinsäure	farblos	farblos	hellbraun	braun, flüssig	M.: braun	
"	Picolinsäure	"	"	dunkelbraun	desgl.	W.: dunkelbraun	
"	Nicotinsäure	"	"	gelbbraun	"	W. (z. T. löslich): gelblich	
"	Chinolin	"	"	farblos	dunkelrot, fest	M.: rot	
"	Isochinolin	"	dunkel rot-braun	dunkelbraun	dunkel rotbraun, fest	M.: rotbraun	
"	Chinaldin	dunkel	dunkel blau-grün	tief dunkelblau-grün	tief dunkelblau-grün	M.: tief blau	
"	8-Oxychinolin	farblos	hellrosa	dunkelbraun	dunkelbraun	M.: braun	

"	Piperidin	wird heiß; heftige Reaktion	dunkelbraun	dunkelbraun, fest	"	M.: braun
"	Äthylenimin	gelb, dickflüssig	gelb, ganz dick	heftige Reaktion, alles verkohlt	—	—
Äthylenoxyd	Pyridin, roh	—	dunkelrot	—	—	W.: rot
"	" rein	—	braun	—	—	W.: braun
"	β-Picolin	—	dunkelrotviolett	dunkelrotviolett, etwas braun	—	W.: rot
"	Chinolin	farblos	farblos	farblos	hellgelb, nach längerem Erwärmen dunkler	—
"	Isochinolin	"	schmutzig dunkelgrün	dunkelbraun	dunkel rotbraun	M.: braun
Propylenoxyd	Pyridin, roh	braun	braun	—	—	W.: braun
"	" rein	hellbraun	gelbbraun	—	—	W.: "
"	Chinolin	farblos	farblos	farblos	dunkelbraun	M.: "
"	Isochinolin	"	dunkelrotbraun	dunkelbraun	tiefrot	M.: rot
"	Piperidin	hellgelb	braun	braun	dunkelbraun	—
Styrolxyd	Pyridin, roh	farblos	farblos	farblos	rot	—
"	" rein	"	"	"	braun	—
Cyclohexenoxyd	" roh	"	"	"	braunrot	—
"	" rein	"	"	"	braun	—
"	" roh	"	"	"	nach 8 Tagen hellgelb	—
"	" rein	"	"	"	desgl.	—
Methacrylsäuremethylesteroxyd	" roh	"	rotbraun	rotbraun	rotbraun	—
desgl.	" rein	"	"	"	"	—

zu ersehen, daß alle untersuchten Äthylenoxyde sowie Pyridine diese Farbreaktion miteinander geben. Sie geht auch in Gegenwart von Lösungsmitteln vor sich. Besonders günstig verhält sich Methanol, in dem sich im großen und ganzen dieselben Farbstoffe bilden. In diesem Lösungsmittel läßt sich besonders deutlich erkennen, daß die Reaktion über mehrere Stufen verläuft, denn bei der Einwirkung von z. B.  $\beta$ -Picolin auf Epichlorhydrin in Methanol tritt zuerst eine Grünfärbung auf, die bald in Rotbraun bzw. Rot bis Rotviolett übergeht.

Die Reaktion, die nur mit den freien Basen, nicht mit den Salzen eintritt, ist zum Nachweis der Pyridine einerseits, wie der Äthylenoxyde andererseits gut zu verwenden. Pyridinvergifteter Alkohol gibt z. B. mit einigen Tropfen Epichlorhydrin schon nach kurzer Zeit eine deutliche Blaufärbung, mit Äthylenoxyd entsteht Violettfärbung. Pyridinbasen können in Methanol noch in 0,05%iger Lösung mit Epichlorhydrin gut nachgewiesen werden (blaugrün), und auch Epichlorhydrin gibt in Methanol in 0,05%iger Lösung noch deutlich sichtbare Dunkelfärbung bei Zugabe von Pyridinbase (nach 15 Stunden bei 50°).

Die Reaktion ist sehr spezifisch, wie eine Prüfung verschiedener anderer Verbindungen ergab.

Amine: Trimethylamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, Anilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, Benzidin geben mit Epichlorhydrin keine Farbstoffbildung. Triäthanolamin gibt einen dicken, gelblichen Sirup. Anilin reagiert beim Kochen mit Epichlorhydrin sehr heftig unter Bildung eines braunen, in Methanol hellbraun löslichen Harzes<sup>1)</sup>.

Heterocyclische Verbindungen gaben mit Epichlorhydrin keine Farbreaktion: Pyrrol, Thiophen, Indol, Carbazol, Piperazin, Phthalimid. Äthylenimin ergibt mit Epichlorhydrin in der Kälte eine Polymerisation mit geringer Gelbfärbung. In der Wärme verläuft die Reaktion explosionsartig, wobei die Masse verkohlt.

---

<sup>1)</sup> Über die Umsetzung von Epichlorhydrin mit Anilin vgl. auch: Fouconnier, C. R. 106, 605; 107, 250; Paal u. Senninger, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1087 (1894); Cohn u. Friedländer, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3034 (1904); vgl. Bodforss, Die Äthylenoxyde, 1920, S. 68.

Keine Farbreaktionen mit Rohpyridin gaben folgende Verbindungen:

Aldehyde: Acetaldehyd, Paraldehyd, Formaldehyd, Paraformaldehyd, Benzaldehyd und Furfurol. Ein Zusatz geringer Mengen konz. Schwefelsäure katalysiert nicht (nur schwache Gelbfärbung).

Halogenhydrine: Trichlorhydrin, Dichlorhydrin, Monochlorhydrin und Glykolchlorhydrin.

Äther: Äthyläther, Anisol, Diphenyloxyd.

Heterocyclische Verbindungen: Glykolacetonal, Furfurol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Glykolformal, Dioxan, Cumaron, Thiophen.

Aus diesen Versuchen folgt also:

Alle Pyridinderivate reagieren mit Äthylenoxyden, doch ist die Reaktionsfähigkeit verschieden groß. Methylgruppen erleichtern,  $\text{NH}_2$ - und  $\text{COOH}$ -Gruppen erschweren die Reaktion. Auch Chinolin und Isochinolin sowie ihre Derivate reagieren mit Äthylenoxyden, allerdings nicht so leicht wie die Pyridine. Piperidin reagiert ebenfalls, sogar sehr heftig. Die Wasserunlöslichkeit des hierbei entstehenden braunen Produktes, im Gegensatz zur Wasserlöslichkeit sämtlicher Farbstoffe aus Pyridinen, läßt aber auf einen andersartigen Reaktionsverlauf schließen<sup>1)</sup>. Reines Pyridin gibt mit allen Äthylenoxyden nur braune Farbstoffe. Die Methyl-derivate des Pyridins geben zunächst rote bis rotviolette Färbungen, die später meist in Braun übergehen. Das rohe Pyridin gibt die gleichen Färbungen wie Picoline und Lutidine.

Alle untersuchten Äthylenoxyde reagieren. Es handelt sich also um eine spezielle Reaktion von Äthylenoxyden mit Pyridinen.

### Darstellung und Eigenschaften der Farbstoffe

Die Darstellung der Farbstoffe kann durch Einwirkung der Komponenten im Verhältnis 1:1 in methanolischer Lösung erfolgen. Isoliert werden sie durch Verdampfen des Methanols

---

<sup>1)</sup> Nach Niemilowicz entsteht aus Epichlorhydrin und Piperidin der entsprechende Aminoalkohol; Mh. Chem. 15, 118; vgl. Bodforss, Die Äthylenoxyde, 1920, S. 67.

und Waschen mit Aceton zur Entfernung der nicht umgesetzten Anteile. Für unsere Untersuchungen benutzten wir die aus den Komponenten ohne Lösungsmittel hergestellten Farbstoffe, die in gleicher Weise aufbereitet wurden. Die aus Chinolinen gewonnenen Produkte lösen sich in Aceton. Sie wurden daher mit Benzol gewaschen. Das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer spielt für den Ausfall des Farbstoffs eine gewisse Rolle. So wurden aus Äthylenoxyd und  $\beta$ -Picolin bei Überschuß einer der beiden Komponenten außer dem roten Farbstoff ein in Wasser mit schwarzer Farbe lösliches Produkt erhalten und aus Chinaldin bei überschüssigem Epichlorhydrin ein blauer Farbstoff. Über die Darstellung orientiert Tab. II. Die Ergebnisse der Mikroanalyse dieser Produkte sind in der Tab. III zusammengestellt.

Die C- und H-Gehalte stimmen mit den aus einer einfachen Additionsverbindung errechneten Werten nicht überein. Etwas besser stimmen die Cl- und N-Gehalte, die aber ebenfalls noch starke Abweichungen geben. Doch ist zu bemerken, daß die Produkte außer durch Waschen mit Aceton bzw. Benzol keiner weiteren Reinigung unterzogen wurden. Da im Verlaufe der Reaktion, wie Tab. III zeigt, mehrere Farbstufen auftreten, sie somit über mehrere Stufen verläuft, handelt es sich höchstwahrscheinlich jedesmal um Gemische verschiedener Verbindungen. Zudem sind die Verbindungen schwer verbrennbar. Sie sind löslich in Alkoholen (Methanol, Äthanol), die Produkte aus Pyridinen auch in Wasser, die aus Chinolinen dagegen nicht. Die Farbe der Lösungen schwankt je nach den Herstellungsbedingungen z. B. bei dem Produkt aus  $\beta$ -Picolin und Äthylenoxyd zwischen Violetrot, Rot und Rotbraun bis Braun. Der Übergang nach Braun tritt meist erst nach längerem Erhitzen auf und scheint auf einer Art Polymerisation der ursprünglich gebildeten Verbindungen zu beruhen.

Auch beim Erhitzen in Benzol und ähnlichen homöopolaren Lösungsmitteln bilden sich aus Pyridinen und Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd tiefbraun bis braunrot gefärbte, wasserlösliche Massen, die z. T. etwas gummiartig elastisch sind und wahrscheinlich ebenfalls höhere Polymerisationsprodukte darstellen.

Die rote Lösung wird durch Ansäuern entfärbt. Bei Zusatz von Alkali erscheint die rote Farbe wieder. Für eine

Tabelle II

Darstellung der Farbstoffe

2 Tage bei 20°, anschließend 3 Tage bei etwa 50—60°

Bez.	Komponenten	Aussehen, Farbe der Lösungen
II EP	Epichlorhydrin 5 g $\beta$ -Picolin . . 5 g	fest, dunkelviolet; Lösung in Wasser: rot
I EP	Epichlorhydrin 5 g Pyridin, reinst 5 g	halbfest, dunkelbraun; Lösung in Wasser: braun
II AP	Äthylenoxyd . 4 cem $\beta$ -Picolin . . 4 cem	dickflüssig, dunkel; Lösung in Wasser: rot
I AP	Äthylenoxyd . 4 cem Pyridin, reinst 4 cem	dunkelbraun, halbfest; Lösung in Wasser: braun
II EC	Epichlorhydrin 5 g Chinolin . . 5 g	dunkle Masse; Lösung in Methanol: rot
I EJ	Epichlorhydrin 5 g Isochinolin 5 g	dunkle Masse; Lösung in Methanol: braun
II EC	Epichlorhydrin 5 g Chinaldin . . 5 g	grüne Schmiere; Lösung in Methanol: grün

Tabelle III

Mikroanalysen <sup>1)</sup>

Bez.	Produkt aus		Additions- produkt Formel	C		H		N		Cl	
	Äthyl- oxyd	Base		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
II EP	Epichlorhydrin	$\beta$ -Picolin	$C_8H_{12}OCIN$	53,80	58,2	6,80	6,46	7,11	7,55	15,54	19,15
I EP	desgl.	Pyridin	$C_8H_{10}OCIN$	51,70	56,0	5,88	5,83	7,41	8,16	20,80	20,7
II AP	Äthyl- oxyd	$\beta$ -Picolin	$C_8H_{11}ON$	61,02	69,7	8,64	8,01	4,99	10,15	—	—
I AP	desgl.	Pyridin	$C_7H_9ON$	61,30	68,3	7,32	7,3	7,40	11,37	—	—
II EC	Epichlorhydrin	Chinolin	$C_{12}H_{12}ONCl$	60,23	64,6	5,51	5,46	5,76	6,32	18,47	16,1
I EJ	desgl.	Isochino- lin	$C_{12}H_{12}ONCl$	62,78	64,6	5,35	5,46	5,89	6,32	17,22	16,1

<sup>1)</sup> Die Mikroanalysen wurden im Freiburger Universitätslaboratorium von Herrn Dr. Kautz ausgeführt, dem auch an dieser Stelle verbindlichst dafür gedankt sei.

Verwendung als Indicator erfolgt der Umschlag jedoch nicht scharf genug. In wäßriger Lösung werden die Farbstoffe durch Wasserstoffsperoxyd beim schwachen Erwärmen zerstört, ebenso durch Natriumhydrosulfit; Kaliumpermanganatlösung entfärbt sie sofort unter Braunsteinbildung. Bromwasser wird sofort entfärbt. Mit überschüssigem Brom entsteht ein rot-gelber Niederschlag eines Bromanlagerungsproduktes. Ein ähnliches Produkt entsteht auch aus Brom und Pyridinderivaten selbst. Das Bromanlagerungsprodukt aus dem Farbstoff II EP (Epichlorhydrin +  $\beta$ -Picolin) enthielt 46,3% Brom.

Die Tatsache, daß weder beim Erhitzen mit Alkali noch beim Trockenerhitzen Pyridin abgespalten wird, spricht dafür, daß keine lockeren Additionsverbindungen, sondern wirkliche chemische Umsetzungen bei dieser Farbstoffbildung auftreten. Die Unschmelzbarkeit und die Schwerverbrennbarkeit deuten auf salzartigen Charakter.

Die wäßrigen Lösungen der Farbstoffe färben Textilien z. T. gut an. Mit den Reaktionsprodukten aus Epichlorhydrin und einigen Pyridinbasen wurden z. B. folgende Färbungen erhalten:

Tabelle IV

Produkt aus	Färbung auf:		
	Wolle	Baumwolle	Acetatkunstseide
Epichlorhydrin + $\beta$ -Picolin	weinrot	—	—
„ + Chinolin	rot	rotorange	rot
„ + Chinaldin	dunkelblau	grau	blau

Die Färbungen sind jedoch ziemlich lichtunecht.

Mit Tannin bilden die Farbstoffe in Methanollösung farbige Niederschläge. Sie können daher auch ähnlich wie basische Farbstoffe auf Tanninbeize gefärbt werden.