

Über hochsiedende Pyridinbasen. I
**Gewinnung von Kollidin und Nitrokollidinen
aus Teerbasen**

VON ELMAR PROFFT und FRANZ MELICHAR

Inhaltsübersicht

Bislang nur als Abfallprodukte gewertete hochsiedende Teerbasen wurden einer chemischen Bearbeitung unterzogen. Aus Basenfraktionen vom Sdp. 146—200° konnten 2,4,6-Kollidin und zusätzlich durch Nitrierung zwei isomere Nitrokollidine, das 3-Nitro-2,4,6-kollidin und das 5-Nitro 2,3,6-kollidin, in reichlicher Menge gewonnen werden. Daneben wurde 3-Nitro-2,4-lutidin isoliert.

Hochsiedende Teerbasen haben bislang noch keine technische Nutzung erfahren. Sie gelten als lästige Abfallprodukte, die entweder zur Vergällung von Spiritus benutzt werden oder aber durch Entmethylieren auf ziemlich kostspielige Weise in die Stammbase (Pyridin) zurückgeführt werden.

Bei der Notwendigkeit der intensiven Ausnutzung aller Rohstoffe sind natürlich diese Basen als Ausgangsprodukte zur Herstellung technisch verwendbarer Verbindungen von Wichtigkeit und Interesse. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die hochsiedenden Teerbasen näher zu erforschen und sie einer praktischen Nutzung zuzuführen und wollen auch fernerhin dieses Gebiet intensiv bearbeiten.

Die Untersuchung hochsiedender Teerbasen¹⁾ (Sp. 146—200°) ergab, daß sich namentlich aus der Fraktion, Kp. 170—180°, die durch einfache Destillation aus den Rohbasen herausgeschnitten wurde, reines 2,4,6-Kollidin (I) und zusätzlich durch Nitrierung zwei isomere Nitrokollidine leicht in reichlicher Menge gewinnen lassen.

In den Rohbasen ist auch Anilin enthalten (mindestens 10%). Da es die weitere Verarbeitung stört, muß es vorher entfernt werden (z. B. als Acetanilid oder als Phenol nach Diazotierung und Verkochung).

¹⁾ Für die Überlassung solcher Destillate sagen wir der VEB Teerdestillation und Chemische Fabrik Erkner, unseren besonderen Dank.

A. 2,4,6-Kollidin (I)

Dieses ließ sich auf zwei verschiedenen Wegen gewinnen:

1. Als Dichromat

Dieses Salz, $(C_8H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$, bereits von HANTZSCH²⁾ beschrieben, ist schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Es fiel auch aus einer Lösung des Rohbasengemisches in verdünnter Säure auf Zusatz von Alkalidichromat aus, wenn der Gehalt an I wenigstens 10% betrug. So konnten aus der Fraktion 170–180° 15% I durch Zerlegung des ausgefallenen Salzes mit Lauge gewonnen werden. Wenn man engere Fraktionen um den Siedepunkt von I (171°) herauschneidet, erhöht sich natürlich die Ausbeute. Da sich das Salz aus heißem Wasser gut umkristallisieren läßt, kann man so ein äußerst reines I gewinnen.

2. Als Hydrogensulfat

Aus einer nicht zu verdünnten alkoholischen 2,4,6-Kollidin-Lösung ließ sich dieses mit Schwefelsäure als $C_8H_{11}N \cdot H_2SO_4$ ausfällen. Auch aus den Rohbasen schied sich bei geeigneter Konzentration nur dieses Salz (mit geringen Verunreinigungen) ab, wenn mindestens 10% I zugegen waren. Die günstigsten Fällungsbedingungen lagen beim Vermischen der Rohbase, Sp. 170–180°, mit 1½ Vol. 25proz. alkoholischer Schwefelsäure vor. Das Molverhältnis Base:Schwefelsäure ist dann etwa 1:0,75. Die Niederschlagsmenge entsprach 20% der Rohbase und bestand zu mindestens 80% aus I-Hydrogensulfat, während bei den restlichen 20% 3,5-Lutidin vorherrschte. Das so gewonnene unreine 2,4,6-Kollidin läßt sich ohne weiteres für Kondensationsreaktionen verwenden, da 3,5-Lutidin keine reaktionsfähigen Methylgruppen besitzt. Ein hochprozentiges 3,5-Lutidin konnte dadurch erhalten werden, daß aus einer wäßrigen Lösung dieses Sulfatniederschlags das Kollidin als Dichromat ausgefällt wurde.

Untersuchungen über die Variationsbreite des Verfahrens ergaben:

a) Bei Verwendung einer stärker verdünnten Schwefelsäure sank die Ausbeute, während sich bei konzentrierterer Säure der Niederschlag schlecht filtrieren ließ. — Methanol ist wegen zu großen Lösungsvermögens als Lösungsmittel nicht geeignet.

b) Die optimale Niederschlagsmenge wurde bei etwa 1½ Raumteilen 25proz. alkoholischer Schwefelsäure erzielt. Bei 2 Raumteilen Fällungsmittel (Molverhältnis Base: $H_2SO_4 = 1:1$) war die Fällung

²⁾ A. HANTZSCH, Liebigs Ann. Chem. **215**, 36 (1882).

geringer, bei 1 Raumteil (Molverhältnis 1:0,5) erfolgte fast keine Fällung mehr.

c) Bei Basengemischen unter 10% I-Gehalt unterblieb die Kristallbildung.

Tabelle 1 zeigt die Ausbeuten bei 2,4,6-Kollidin-Konzentrationen von 10–40%. Es blieben jeweils 7–9% I in Lösung:

d) Während bei einer höher siedenden Rohbasenfraktion, Sp. 180 bis 190°, mit 25proz. alkoholischer Schwefelsäure nur eine sehr geringe Niederschlagsbildung erfolgte, entstanden bei dem Schnitt von 190 bis 200° schon mit kleinen Säuremengen

Tabelle 1

Zahl der Versuche	I-Gehalt der Rohbase %	Menge des gefällten I %	In Lösung gebliebenes I %
1.	10	3,2	6,8
2.	15	8,1	6,9
3.	20	13,1	6,9
4.	25	17,9	7,1
5.	30	21,6	8,4
6.	40	30,5	9,5

dicke Niederschläge aus Salzgemischen mehrerer Basen, die sich nicht auf einfache Weise trennen ließen.

Bei einer tiefer siedenden Fraktion (160–170°), die noch eine Ausfällung von 15% I als Dichromat erlaubte, erfolgte dagegen keine Sulfatfällung mehr.

B. Nitrierung der Restbasen

Beim Nitrieren der nach Ausfällung von 2,4,6-Kollidin regenerierten Restbasen ließen sich über 30% davon in Mononitroverbindungen überführen.

Während sich Pyridin und die Picoline bekanntlich nur sehr schwer nitrieren lassen, wies VAN RIJN³⁾ auf die leichte Nitrierbarkeit von I zum 3-Nitro-2,4,6-kollidin durch Behandlung mit Oleum und Salpetersäure bei 100° hin. Unabhängig davon führte PLAZEK⁴⁾ die Nitrierung von I mit Oleum und Salpeter mit hoher Ausbeute durch und konnte auch beim 2,6-Lutidin zeigen, daß mehrere Methylgruppen in 2-, 4- und 6-Stellung des Pyridinkerns den Eintritt einer Nitrogruppe in die β -Stellung erleichtern.

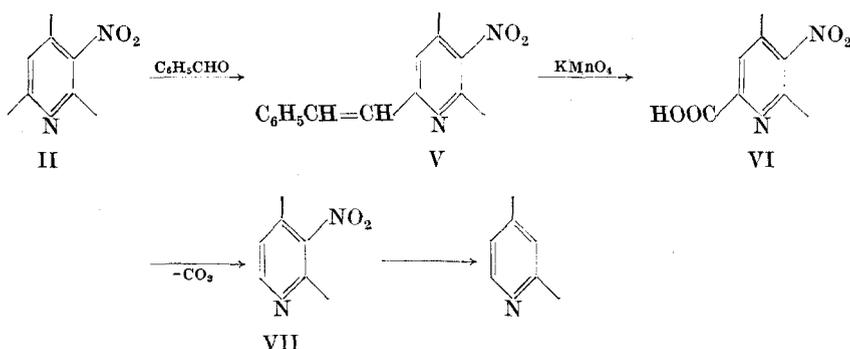
Durch fraktionierte Vakuumdestillation konnten wir zwei kristallisierte Nitrobasen isolieren, das schon bekannte II (12,5%) und eine 13° höher siedende isomere Nitrobase (15%), die als 5-Nitro-2,3,6-

³⁾ VAN RIJN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45, 268; Chem. Zbl. 1926 I, 2694.

⁴⁾ E. PLAZEK, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 577, 1126 (1939).

kollidin (III) erkannt wurde. Die Struktur wurde durch Reduktion zur Aminoverbindung (IV), Diazotierung und reduzierende Verkoehung zum 2,3,6-Kollidin bewiesen. —

In der mengenmäßig geringen, nicht erstarrenden Zwischenfraktion (etwa 5%) ließen sich keine weiteren Komponenten nachweisen. Aus dem Vorlauf wurde jedoch ein Nitrolutidin als Pikrat isoliert. Eliminierung der Nitrogruppe führte zum 2,4-Lutidin. Bei dieser Base konnte die Nitrogruppe in 3- oder 5-Stellung eingetreten sein. Um dies zu klären, wurde aus II und Benzaldehyd nach KÖGL, VAN DER WANT und SALEMINK⁵⁾ das Stilbazolderivat (V) hergestellt und dieses zur Monokarbonsäure, F. 136°, oxydiert, in der die Autoren die 3-Nitro-2,4-dimethylpyridin-karbonsäure-6 (VI) vermuteten. Wir konnten die Richtigkeit dieser Struktur beweisen, worüber später berichtet werden wird. Durch Dekarboxylierung entstand das 3-Nitro-2,4-dimethylpyridin (VII), dessen Pikrat mit dem unseres Nitrolutidins identisch ist.



Beim Nitrieren eines 90proz. 2,4-Lutidins (mit 10% 2,5-Lutidin)⁶⁾ zeigte sich, daß sich diese Base erheblich schwerer als 2,6-Lutidin bzw. Kollidin in die Nitroverbindung überführen ließ. Die Ausbeute betrug nur 15%.

Nach der Entfernung der Nitrobasen umfaßte die Menge der nicht nitrierbaren Anteile etwa 42%, während 24% oxydativ zerstört worden waren. Bei über 180° siedenden Basen fielen Nitroverbindungen nicht mehr in nennenswerter Menge an. Da ein zum Vergleich synthetisch dargestelltes 2,3,4-Kollidin, Kp. 187—190°⁷⁾, sich glatt nitrieren ließ,

⁵⁾ F. KÖGL, VAN DER WANT u. C. A. SALEMINK, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **67**, 29; *Chem. Zbl.* **1948 E**, 217.

⁶⁾ Für die Überlassung dieser Base danken wir dem Institut für Organisch-Chemische Industrie, Leipzig.

⁷⁾ V. PRELOG, KOMZAK u. E. MOOR, *Helv. chim. Acta* **25**, 1654.

ist anzunehmen, daß diese Komponente in den uns vorliegenden Teerbasen nur in unbedeutender Menge vorkommt. Dagegen nahmen die Verluste durch Oxydation in den höheren Fraktionen rasch zu (bei Fraktion Sp. 190—200° 50%). Diese Tatsache ist zweifellos auf den steigenden Gehalt an Pyridinbasen mit längerer Seitenkette bzw. auf teilhydrierte bicyclische Basen zurückzuführen, wie sie z. B. als Benz-tetrahydrochinolin und 2,3-Cyclopentenopyridin neuerdings von RUNGE, FREYTAG und KOLBE in um 200° siedenden Braunkohlenteerbasen nachgewiesen wurden⁸⁾. Die Nitrierung lohnt sich daher nur bei Basen von etwa 165—180° Siedeintervall.

Die Nitrokollidine sind destillierbare, zu wachsartigen Massen erstarrende Substanzen von niedrigem Schmelzpunkt und haben einen charakteristischen Geruch. Sie lassen sich nach den üblichen Methoden zu Aminen reduzieren, welche die normalen Reaktionen primärer aromatischer Amine geben.

Für die Verarbeitung der gesamten Rohbasenfraktion vom Sp. 170 bis 180° ergibt sich folgende Übersicht (Zahlen abgerundet):

15%	Anilin + dunkles Harz (als Acetanilid oder Phenol)
15%	2,4,6-Kollidin (gefällt)
25%	Nitroverbindungen (davon
	9% 3-Nitro-2,4,6-kollidin (krist.)
	11% 5-Nitro-2,3,6-kollidin (krist.)
	5% ölige Gemische (3-Nitro-2,4-lutidin-haltig).
25%	unveränderte Restbasen (stark 2,4- und 3,5-Lutidin-haltig)
20%	Verluste
<u>100%</u>	<u>Rohbase.</u>

Experimenteller Teil

Abtrennung des Anilins

Eine Rohbasenfraktion vom Sp. 170—180° wird mit 15 Vol-% Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, worauf von dem gebildeten dunkel gefärbten Kondensationsprodukt (15%, größtenteils Acetanilid) abdestilliert wird. Das Destillat wird sodann mit etwas konz. Kalilauge durchgeschüttelt und über Ätzkali getrocknet.

Fällung des 2,4,6-Kollidins (I)

a) Als $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$:

1 Liter anilinfreie Rohbase wird in 3 Liter H_2O und 0,220 Liter H_2SO_4 gelöst, mit einer konz. Lösung von 200 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$ oder $K_2Cr_2O_7$

⁸⁾ F. RUNGE, I. FREYTAG u. I. KOLBE, Chem. Ber. 87, 873 (1954).

versetzt und über Nacht stehen gelassen. (Man kann auch in verd. HCl lösen, muß aber dann in der Kälte fällen; die Ausbeute ist hierbei etwas geringer). Der Niederschlag, 280 g, wird abgesaugt, mit kaltem, schwach angesäuertem Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet. Am Licht werden die so gewonnenen orangeroten Kristalle allmählich schwarz. Sie lassen sich aus heißem Wasser fast verlustlos umkristallisieren; Zers.-Punkt: 190°. Mit Lauge wird I in Freiheit gesetzt, über KOH getrocknet und destilliert: Kp. 171°; Pikrat 155–156°. Ausbeute: 154 ml = 15,4%. (Die anfallende Alkalichromatlösung kann für weitere Fällungen verwendet werden.)

Die Restbasen werden ebenfalls mit Alkali regeneriert, destilliert und getrocknet.

b) Als $C_8H_{11}N \cdot H_2SO_4$:

375 ml konz. Schwefelsäure werden unter Rühren und Eiskühlung allmählich in 1 Liter Äthanol eingetropft und auf 1,5 Liter mit Alkohol aufgefüllt (die Lösung ist etwa 4,3-molar). Sie wird unter Kühlung in 1 Liter anilinfreie Rohbase gegossen und zur Kristallisation im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Der Niederschlag (325 g, entspricht 190 ml etwa 80proz. I) wird scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Zur Prüfung auf Reinheit kann man einen Teil des Salzes in Wasser lösen und mit einem geringen Überschuß von Na_2CrO_4 -Lösung (bzw. $Na_2Cr_2O_7$ -Lösung die bis zum Farbumschlag nach Gelb mit Alkali neutralisiert wurde) versetzen.

1 g I-Dichromat entspricht 0,95 g I-Hydrogensulfat bzw. 0,53 g = 0,57 ml I.

Die Restbasen werden regeneriert, indem man zunächst aus der sauren Lösung den Alkohol mit Wasserdampf abbläst und dann wie üblich aufarbeitet.

Nitrierung der Restbasen

Zu 2,2 Liter 20proz. Oleum läßt man unter guter Kühlung und Rühren 500 ml (465 g) Base zutropfen, erhitzt dann auf dem siedenden Wasserbad und trägt allmählich 500 g KNO_3 in kleinen Portionen ein, so daß die Temperatur im Kolben niemals über 105° steigt. Dann wird noch 4 Stunden weiter erhitzt. Nach Abkühlen gießt man auf 5 kg Eis, neutralisiert und bläst die Basen mit Dampf ab. Sie werden in Äther (oder Benzol) aufgenommen (wss. Phase mit Salz sättigen!) und über KOH getrocknet. Nach Vertreiben des Äthers destilliert man zunächst im Vakuum die unveränderten Basen (210 ml = 42%) bis Kp.₁₂ 90° und

sodann die Nitroverbindungen, insgesamt 220 g (entsprechend 34–35% umgesetzter Basen) in 4 Fraktionen ab: Kp.₁₂

1. 90–108° (geringer Vorlauf),
2. 108–116° (hauptsächlich II)
3. 116–120° (Zwischenfraktion)
4. 120–130° (hauptsächlich III).

Aus der 2. Fraktion kristallisiert (evtl. bei Eiskühlung) das 3-Nitro-2,4,6-kollidin (II, Kp.₁₂ = 110°, Pikrat 175°, Styphnat 159°), aus der 4. Fraktion das 5-Nitro-2,3,6-kollidin (III, Kp.₁₂ = 123°, Pikrat 147°, Styphnat 157°). Durch sorgfältiges Fraktionieren und Ausfrieren der Mutterlaugen und von Fraktion 3 erhält man weitere Reinbasen, insgesamt rund 80 g = 12,5% II und 95 g = 14,9% III neben 45 g = 7% flüssigen Gemisches. Die fast farblosen Nitroverbindungen haben einen charakteristischen, vom Pyridin verschiedenen Geruch. Sie lassen sich bei Normaldruck nur unter geringer Zersetzung destillieren und sind unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Solventien. III läßt sich aus sehr wenig Methanol umkristallisieren.

5-Nitro-2,3,6-kollidin: C₈H₁₀O₂N₂:

N Ber. 16,86%,

Gef. 16,92%.

3-Nitro-2,4-lutidin-Pikrat: 3-Nitro-2,4-dimethylpyridin-6-karbonsäure (VI, F. 136°)⁵⁾ wurde im Ölbad auf 200° erhitzt, bis kein CO₂ mehr entwich. Die nicht erstarrende Schmelze gab ein Pikrat F. 149°, identisch mit einem Pikrat aus dem Vorlauf der nitrierten Basen.

Reduktion der Nitrokollidine

1. Mit SnCl₂~HCl nach PLAZEK⁴⁾.

2. Mit Fe/HCl nach GATTERMANN, Praxis des organischen Chemikers, 34. Aufl., S.148, wobei man zweckmäßig die doppelte Menge Wasser verwendet. Zur Aufarbeitung saugt man noch heiß von dem Eisenschlamm ab und kocht diesen nochmals mit etwas Wasser aus. Die Filtrate sättigt man mit Pottasche oder Natriumsulfat, wobei das Aminokollidin in Nadeln auskristallisiert. Das getrocknete Amin wird am besten durch Extrahierung des Rohproduktes mit Äther im Soxhlet-apparat umkristallisiert. (Ausb. 85–90%).

3. Katalytisch.

Sehr glatt wurde 3-Amino-2,4,6-kollidin auch erhalten durch drucklose katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel-Katalysator bei Zimmer-

temperatur in Essigester als Lösungsmittel, wobei die Wasserstoffaufnahme (unter Temperaturerhöhung auf 45—50°) sehr schnell erfolgte.

Es bildet glasklare Nadeln, die in Äther und Petroläther schwer, in den übrigen organischen Solventien und in Wasser leicht löslich sind. Mit Wasserdampf sind sie etwas flüchtiger:

3-Amino-2,4,6-kollidin, F. 67—68° Pikrat 201°,

5-Amino-2,3,6-kollidin, F. 144° Pikrat 189°,

Monohydrobromid F. 244° (schwer löslich in Alkohol).

5-Amino-2,3,6-kollidin $C_8H_{12}N_2$

N Ber. 20,57%,

Gef. 20,36%.

Herrn Prof. Dr. E. LEIBNITZ, Direktor des Institutes für Organisch-Chemische Industrie, Leipzig, gilt für die Bereitstellung von Mitteln unser besonderer Dank.

Magdeburg

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Januar 1955.