

# Über die Kondensation von 4-Vinylpyridin und 2-Methyl-6-vinylpyridin mit primären und sekundären Aminen

VON ELMAR PROFFT

## Inhaltsübersicht

Es wird das Verhalten des 4-Vinylpyridins und 2-Methyl-6-vinylpyridins gegenüber aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen, sowie Hexamethylen-diamin, untersucht, und zwar sowohl gegenüber sekundären als auch primären Aminen.

Beide Vinylpyridine erwiesen sich als besonders reaktionsfreudig. 4-Vinylpyridin zeigte in einer Anzahl der untersuchten Fälle besondere Neigung zur Polymerisation, so daß es nicht zu einer Anlagerungsreaktion kam.

Über das 2-Vinylpyridin und seine Umsetzungen mit aliphatischen und aromatischen Aminen sind in letzter Zeit<sup>1-4)</sup> einige Mitteilungen ergangen, die zeigten, daß die „Pyridyläthylierung“ solcher Stoffe mit 2-Vinylpyridin zumeist in glatter Weise durchführbar ist.

Dagegen liegen über die Reaktion von 4-Vinylpyridin mit Aminen noch keine Unterlagen vor. (Diese Tatsache ist wohl darauf zurückzuführen, daß reines  $\gamma$ -Picolin, das Ausgangsprodukt für 4-Vinylpyridin, ziemlich schwierig zugänglich ist. Ferner wird in der Literatur von KOENIGS und HAPPE<sup>5)</sup> berichtet, daß durch Umsetzung von  $\gamma$ -Picolin mit Formalinlösung nicht das für die Gewinnung von 4-Vinylpyridin notwendige Pyridyläthanol-4 gebildet wird, sondern eine Trimethylol-Verbindung entsteht.)

Der Verfasser konnte nun bei jüngsten Arbeiten<sup>6)</sup> zeigen, daß sich aus der technischen sogenannten  $\beta$ ,  $\gamma$ -Picolinfraktion durch Umsetzung mit Formaldehyd in recht guten Ausbeuten das Pyridyläthanol-4 sowie das 2-Methylpyridyläthanol-6 gewinnen lassen, daß diese sich durch fraktionierte Destillation gut voneinander trennen lassen, und daß die

1) Sterling Drug Inc., New York A. P. 2498497.

2) Wingfoot Corp., Akron A. P. 2615892.

3) H. E. REICH u. R. LEVINE, Abstr. of Papers, 124th Meet. Amer. Chem. Soc. 1953.

4) E. PROFFT, Chem. Techn. 7. Jg., 511 (1955).

5) W. KOENIGS u. G. HAPPE, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2904 (1903).

6) E. PROFFT, Chem. Techn. 8. Jg. (1956) (im Druck).

Tabelle 1  
 4-Vinyl  
 Reaktion mit

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinylverb. Mol	Menge Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen		Kp. bzw. F. °C
					Zeit	Badtemp.	
1	iso-Propylamin	0,1	0,191	0,017	4 Std. Rückfl.; bei dreimaliger zurückerhalten		
2	n-Butylamin	0,1	0,22	0,018	4 1/2 Std.	135°	Kp. <sub>0,2</sub> 162/7
zwei wiederholte Versuche (wegen nicht einwandfreier wandten Butylamins an verharztem goldgelbem Rückstand)							
3	iso-Hexylamin (technisch)	0,3	0,243 + b) 0,95	0,025 + b) 0,008	4 Std. Rückfl. b) Vorlauf nochmals eingesetzt 4 3/4 Std. Rückfl.		1. Kp. <sub>0,8</sub> 111/17 2. Kp. <sub>1</sub> 194/200
4	Anilin	0,2	0,22	0,018	4 Std.	130°	Kp. <sub>0,5</sub> 162/6 F. 61,5 (Äther)
5	o-Toluidin	0,2	0,24	0,022	4 Std.	130°	Kp. <sub>0,6</sub> 168/75 F. 66/67 (Äther)
6	m-Toluidin	0,2	0,24	0,022	4 Std.	130°	Kp. <sub>2</sub> 184/7 [Kp. <sub>0,45</sub> 162/3]
7	p-Toluidin	0,2	0,22	0,02	3 Std.	130°	1. Kp. <sub>0,5</sub> 180/5 2. Kp. <sub>0,25</sub> 236/41
8	o-Anisidin	0,2	0,218	0,018	5 1/4 Std.	130°	Kp. <sub>0,3</sub> 176/7
9	p-Anisidin	0,2	0,218	0,018	6 3/4 Std.	130°	Kp. <sub>0,4</sub> 180/5
10	2-Aminophenyl-1-propyläther	0,2	0,22	0,018	4 1/2 Std.	140°	Kp. <sub>0,6</sub> 179/85

Tabelle 1  
pyridin:  
primären Aminen

Ausbeute %	Physikalische Eigenschaften	$n_{D}^{20}$	Analyse	Mol- ver- hält- nis
Wiederholung kein Umsetzungsprodukt entstanden, sondern nur Ausgangsprodukt				
28,7	gelbl. Flüssigkeit, Amin- geruch	1,5390	ber. 14,84% N gef. 14,50/14,21	1:2
Analyseergebnisse) ergaben nur niedrig siedenden Vorlauf und etwa 30% des ange-				
1. 47,8 2. 6,5 } 54,3	1. gelbl. Öl, Amingeruch 2. dickfl. gelbes Öl, schwach aromat. Geruch		1. ber. 13,59% N gef. 12,92/12,83 unrein, da v. technisch. Prod. ausgegangen 2. —	1:1  (1:2)
61	weiße Kristalle, geruchlos	1,6043	ber. 14,14% N gef. 14,11/14,30	1:1
88,5	weißes Kristallpulver, geruchlos	1,5910	ber. 13,20% N gef. 12,87/12,81	1:1
76,3	hellgrünl. trübes Öl (an- scheinend Zers.), ge- ruchlos	1,5928	ber. 13,20% N gef. 12,84/12,64 (anscheinend Zers.)	1:1
1. 60,9 2. 13,0 } 73,9	1. gelbes geruchloses Öl 2. gelbes dickfl. Öl, aro- mat. Geruch, beim Ste- hen erstarrend	1. 1,5969 2. 1,6001	1. ber. 13,20% N gef. 13,01/13, 02 2. —	1:1
72,4	gelbes, geruchloses Öl	1,5951	ber. 12,27% N gef. 11,86/11,81	1:1
78,1	gelbes Öl, Amingeruch	1,5871	ber. 12,27% N gef. 11,44/11,41	1:1
71,3	grünlichgelbes Öl, geruch- los	1,5753	ber. 10,90% N gef. 10,58/10,52	1:1

Tabelle 1  
(Fortsetzung)

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinylverb. Mol	Menge Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen		Kp. bzw. F. °C
					Zeit	Badtemp.	
*) 11	1-Propoxy-2-amino-4-nitrobenzol (= Intensiv Süßstoff)	0,1	0,142	0,012	4 Std.	140°	Nach Abdestill. des Vinylpyridins resultierte ein Öl, Kp <sub>p-1,5</sub> 174–244°, das sich jedoch beim Destillieren unter Schwarzfärbung zersetzte. Rückstand verkohlt.
12	Benzylamin	0,2	0,218	0,018	5 1/2 Std.	130°	1. Kp <sub>p-0,3</sub> 143 2. Kp <sub>p-0,4</sub> 235
13	1-Propoxy-4-(1'-methyl)benzylamin	0,1	0,12	0,01	4 Std.	140°	Kp <sub>p-1</sub> 184/90
14	Anthranilsäuremethylester	0,06	0,068	0,005	3 Std.	130°	Kp <sub>p-0,5</sub> 166
15	α-Naphthylamin	0,2	0,22	0,019	4 Std.	140°	Kp <sub>p-0,8</sub> 226/8
16	1- und 2-Aminotetrahydronaphthalin (~ 50:50)	0,1	0,124	0,01	3 1/2 Std.	130°	Kp <sub>p-0,2</sub> 195/206
17	ε-Aminocapronitril	0,2	0,24	0,023	4 Std.	140°	1. Kp <sub>p-0,3</sub> 158/66 2. Kp <sub>p-0,4</sub> 246/56

Tabelle 1  
(Fortsetzung)

Ausbeute %	Physikalische Eigenschaften	$n_{\frac{20}{D}}$	Analyse	Mol- ver- hält- nis
1. 50,2 2. 15,8	1. farbl. u. geruchloses Öl 2. gelbl. milchiges Öl, strenger Geruch	1. 1,5679 2. 1,5795	1. ber. 13,21% N gef. 12,17/12,10 (noch unrein) 2. ber. 13,25% N gef. 13,31/13,43	1:1 1:2
63,4	grünlichgelbes Öl	1,5420	ber. 9,83% N gef. 9,35/9,36	1:1
20	gelbbraunes Öl, süßlicher Geruch	1,5947	ber. 10,94 gef. 10,79/10,57	1:1
58,7	grünl. zähflüssiges Öl, Geruch nach Vinyl- pyridin	—	ber. 11,29% N gef. 10,86/10,70	1:1
80	grünl. dickflüssiges Öl, geruchlos	1,6113	Kp <sub>0,3</sub> 207–14° ber. 11,10% N gef. 10,82/11,02	1:1
1. 47,0 2. 25,1	1. geruchl. gelbes Öl 2. stark gelbes Öl, Amingeruch	1. 1,5090 2. 1,5359	1. ber. 19,35% N gef. 18,31/18,54 2. ber. 17,40% N gef. 16,99/17,10	

Tabelle 1  
(Fortsetzung)

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinylverb. Mol	Menge Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen		Kp. bzw. F. °C
					Zeit	Badtemp.	
18	Hexamethylen-diamin	0,1	0,22	0,018	4 $\frac{1}{2}$ Std.	120°	1. Kp. <sub>0,25</sub> 159/62 2. Kp. <sub>2,4</sub> 216/9
*) 19	Die Kondensation des Intensiv Süßstoffes gelang dagegen mit 2-Vinylpyridin besser: s. 11 *) 2-Vinylpyridin	0,1	0,142	0,012	4 Std.	140°	Nach Abdest. des Vorlaufes: Rückstand kristallin

Bildung an Polymethylolverbindungen ganz wesentlich unterdrückt werden kann.

Hiermit sind das 4-Vinylpyridin sowie das 2-Methyl-6-vinylpyridin aus dem technischen  $\beta$ ,  $\gamma$ -Gemisch bequem zugänglich geworden. Die Reaktionsfähigkeit dieser beiden Vinylverbindungen gegenüber aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen konnte somit geprüft werden.

Schon bei unseren Arbeiten mit dem 2-Vinylpyridin wurde festgestellt, daß der Essigsäure als Katalysator besonderer Wert zukommt. Daher wurde diese Säure auch bei den Umsetzungen der verschiedenartigen Amine mit 4-Vinylpyridin und 2-Methyl-6-vinylpyridin herangezogen. In den meisten Fällen fand glatte Umsetzung statt. Mitunter trat deutlich in Erscheinung, daß das 4-Vinylpyridin viel polymerisationsfreudiger als die 2-Vinylverbindung oder das 2-Methyl-6-vinylpyridin ist. So ließen sich beispielsweise mit n-Dipropylamin, Diisohexylamin und 2-Pipecolin keine Anlagerungsverbindungen erhalten. Es entstanden vielmehr entweder gelbbraune, gallertartige Massen (mit 2-Pipecolin) oder hochschmelzende weiße bis grauweiße krümelige Produkte, die unreine Polymere des 4-Vinylpyridins darstellen.

Somit konnte festgestellt werden, daß die beiden Vinylpyridine mit primären und sekundären aliphatischen Aminen im allgemeinen schlechter

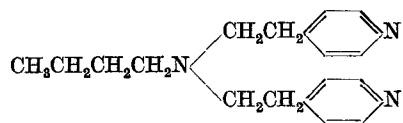
Tabelle 1

(Fortsetzung)

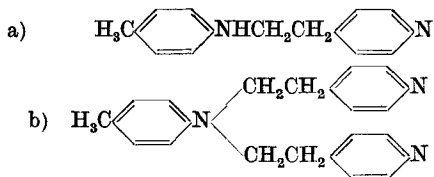
Ausbeute %	Physikalische Eigenschaften	$n_{\frac{20}{D}}$	Analyse	Mol- ver- hält- nis
1. 14,4 2. 21,1 } 35,5	1. farbl. geruchl. Öl 2. gelbes Öl, Amingeruch	1. 1,5138 2. 1,5331	1. ber. 17,18% N MG333/330 gef. 17,34/17,18 (ber. 326) 2. gef. 15,79/15,91% N Molgew. 2. nicht zu be- stimmen, da kein geeig- netes Lösemittel gefunden (kryoskopisch)	1:2
74,8	stark gelbgefärbtes Pulver F. 105° (Alk.)	—	ber. 13,95% N gef. 13,84/13,69	

reagieren als mit aromatischen, was sich übrigens auch in den ungünsti-  
geren Ausbeuten ausdrückt.

Zumeist reagierte ein Mol des primärenamins mit einem Mol der  
Vinylpyridine. Es wurden jedoch auch Fälle beobachtet, in welchen  
sich 1 Mol primäres Amin mit 2 Mol der Vinylverbindung umsetzte.  
So reagierte 4-Vinylpyridin mit n-Butylamin im Verhältnis 2:1:



Mit iso-Hexylamin, p-Toluidin, Benzylamin und  $\epsilon$ -Aminocapronitril  
entstanden je zwei Verbindungen, bei welchen sich 1 und 2 Mol 4-Vinyl-  
pyridin angelagert haben, z. B. mit p-Toluidin:



Im Falle des 2-Methyl-6-vinylpyridins verhielt sich das n-  
Butylamin anders. Es entstand nur ein Monokondensat. Mit n-Propylamin

Tabelle 2  
4-Vinyl  
Reaktion mit

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinylverb. Mol	Menge Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen		Kp. bzw. F.
					Zeit	Badtemp.	
1	Diäthylamin	0,333	0,314	0,027	3 Std. Rückfl.		Kp. <sub>12</sub> 124/8
2	n-Dipropylamin	0,2	0,22	a) ohne b) 0,02	a) 35' Rückfl. b) 3 Std. Rückfl.		wurde fest, weiße wurde fest, über-
3	n-Dibutylamin	0,1	0,14	0,012	4½ Std.	125°	Kp. <sub>19</sub> 171/5
4	Di-iso-hexylamin (Kp. <sub>760</sub> 218/20°)	0,1	0,124	0,01	3 Std.	130°	66,6% grau- F. 276/98 (Da-
5	N-Benzylanilin	0,158	0,276	0,015	4½ Std.	140°	Kp. <sub>0,3</sub> 203/5
6	Phthalimid	0,2	0,22	0,018	2 Std.	130°	Nach Stehen üb. Nacht fest. Roh- prod. (Benzol) F. 138 = 58%
7	Pyrrolidin technisch	0,1	0,11	0,01	4 Std.	130°	Kp. <sub>12</sub> 145/8
8	Piperidin	0,2	0,23	0,018	4 Std.	120°	Kp. <sub>16</sub> 156/60
9	2-Pipecolin	0,2	0,21	0,018	a) 4 Std. b) 4 Std.	120° 105°	nur niedrigsie- nur niedrigsie-
10	Tetrahydro- chinolin	0,068	0,081	0,007	3 Std.	130°	Kp. <sub>0,2</sub> 171/3



Tabelle 2

pyridin:

sekundären Aminen

Ausbeute %	Physikalische Eigenschaften	$n_{\frac{20}{D}}$	Analyse
8	hellgelblich-braune Flüssigkeit		ber. 15,74% N gef. 14,88 (titr.), noch unrein!
krümelige Masse, F. über 215° schüssige Flüssigkeit destilliert (Sp. <sub>15</sub> 40–76°), fester Rückstand			
45	gelbliches Öl, Amingeruch	1,4893	ber. 11,96% N gef. 11,73 (titr.)
weiße Substanz abgesaugt neben nur Vorlauf).			
55,8 (37% Ausg.- substanz zurück,	orangefarbiges dickflüssiges Öl Amingeruch	1,6180	ber. 9,72% N gef. 9,60/9,73
Reinprod. F. 143/6 46,1	grauweißes Kristallpulver	—	ber. 11,11% N gef. 10,38/10,19 (trotz wiederholter Um- kristallisation keine besseren Analysenwerte
28,4	grünliches Öl, Amingeruch	1,5272	ber. 15,90% N gef. 15,43/15,25 (Dumas) 15,34 (titr.)
83,7	hellgrünliches Öl, schwacher Amingeruch	1,5261	ber. 14,73% N gef. 14,51 (titr.)
dender Vorlauf (Kp. <sub>16</sub> 38/44°) und gelbbraun. gallertartiger Rückstand dender Vorlauf (Kp. <sub>12</sub> 48/60°) und gelbbraun. gallertartiger Rückstand			
78,8	grünlich. geruchloses Öl	1,6004	ber. 11,76% N gef. 11,55/11,58

Tabelle 3  
2-Methyl-6-  
Reaktionen mit

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinylverb. Mol	Menge Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen		Kp. bzw. F. °C
					Zeit	Badtemp.	
1	n-Propylamin	0,1	0,21	0,02	3 Std. Rückfl.		1. Kp. <sub>14</sub> 125/6 2. Kp. <sub>0,6</sub> 161
2	n-Butylamin	0,1	0,21	0,02	3½ Std. Rückfl.		Kp. <sub>0,6</sub> 88/92 Rückstand verharzt
3	iso-Hexylamin	0,2	0,21	0,017	4½ Std.	140°	1. Kp. <sub>12</sub> 148/52 2. Kp. <sub>0,4</sub> 178/83
4	Anilin	0,2	0,22	0,022	4 Std.	130°	Kp. <sub>0,9</sub> 154 F. 59
5	o-Toluidin	0,2	0,21	0,02	4 Std.	130°	Kp. <sub>0,7</sub> 160/3
6	m-Toluidin	0,2	0,21	0,02	4 Std.	130°	Kp. <sub>0,8</sub> 152/4
7	p-Toluidin	0,2	0,21	0,02	3 Std.	130°	Kp. <sub>0,5</sub> 176
8	o-Anisidin	0,2	0,21	0,02	4 Std.	130°	Kp. <sub>0,2</sub> 164
9	p-Anisidin	0,2	0,21	0,02	4 Std.	130°	Kp. <sub>0,15</sub> 168/70 Kp. <sub>0,25</sub> 225/30
10	2-Aminophenyl-1-propyläther	0,2	0,21	0,02	4½ Std.	140°	Kp. <sub>0,4</sub> 174/6

Tabelle 3  
vinylpyridin:  
primären Aminen

Ausbeute %	Physikalische Eigenschaften	$n_{20}^D$	Analyse	Mol- ver- hält- nis
1. 51,7 2. 31,0	1. gelbe Flüssigk., Amin- geruch 2. gelbes Öl, fast geruch- los	1. 1,5080	1. ber. 15,78% N gef. 15,09/14,96	1:1
82,7		2. 1,5359	2. ber. 14,14% N gef. 13,90/13,65	1:2
52,3	farbl. Flüssigk., Amin- geruch	1,5024	ber. 14,58% N gef. 14,30/14,10	
1. 37,0 2. 56,9	1. farbl. Öl, schwacher Amingeruch 2. grünl. dickfl. Öl, schwacher Amingeruch	1. 1,4945	1. ber. 12,72% N gef. 12,12/12,11	1:1
93,9		2. 1,5240	2. ber. 12,38% N gef. 12,10/11,95	1:2
81,6	Weißer Kristalle	1,5914	ber. 13,22% N gef. 13,06/12,95	1:1
81,5	gelbes Öl, Geruch nach Vinylpyridin	1,5827	ber. 12,39% N gef. 12,18/12,01	1:1
65,5	geruchlose, gelbl. Flüssig- keit	1,5830	ber. 12,39% N gef. 12,26/12,15 Mol.-Gew. ber. 226 gef. 224/214	1:1
68,4	gelbes geruchlos. Öl	1,5860	ber. 12,39% N gef. 12,38/12,57	1:1
68,6	gelbes Öl, schwacher Amingeruch	1,5852	ber. 11,57% N gef. 11,62/11,70	1:1
1. 67,2 2. 4,2	1. gelbes geruchloses Öl 2. gelbes Öl	1. 1,5791	1. ber. 11,57% N gef. 10,92/10,82	1:1
71,4		2. —	—	—
76,3	gelbes, geruchloses Öl	1,5679	ber. 10,38% N gef. 10,58/10,58	1:1

Tabelle 3  
(Fortsetzung)

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinyl- verb. Mol	Menge Essig- säure Mol	Reaktions- Bedingungen		Kp. bzw. F. °C
					Zeit	Bad- temp.	
11	1-Propoxy-2-amino-4-nitrobenzol (= Intensivsüßstoff)	0,0842	0,165	0,008	4 Std.	140°	Kp <sub>p-1,7</sub> 207, wird fest: F. 105
12	Benzylamin	0,2	0,21	0,02	4 Std.	140°	1. Kp <sub>p-0,6</sub> 136/46 2. Kp <sub>p-0,6</sub> 204/8
13	1-Propoxy-4-(1'-methyl)-benzylamin	0,1	0,11	0,01	4 Std.	140°	Kp <sub>p-0,6</sub> 176/81
14	Anthranilsäuremethylester	0,062	0,068	0,007	4 Std.	130°	Kp <sub>p-0,2</sub> 179/82
15	α-Naphthylamin	0,2	0,201	0,02	4 Std.	140°	Kp <sub>p-0,8</sub> 211/8
16	1- und 2-Aminotetrahydronaphthalin (~50:50)	0,1	0,118	0,012	3 Std.	130°	Kp <sub>p-0,1</sub> 180/92
17	ε-Aminocapronitril	0,2	0,24	0,027	4 Std.	140°	1. Kp <sub>p-0,8</sub> 169/70 2. Kp <sub>p-1</sub> 232
18	Hexamethylen-diamin	0,1	0,21	0,02	4½ Std.	120°	1. Kp <sub>p-1,9</sub> 170/82 2. Kp <sub>p-1,9</sub> 228/34

und iso-Hexylamin wurden dagegen zwei Reaktionsprodukte erhalten. Mit p-Toluidin resultierte im Unterschied zum Verhalten des 4-Vinylpyridins nur eine Substanz, und zwar durch Reaktion von 1 Mol 2-Methyl-6-vinylpyridin mit 1 Mol dieser Base. Dagegen lieferte p-Anisidin zwei Verbindungen, die Di-Verbindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen allerdings nur in ganz untergeordneter Menge (4,2%).

Tabelle 3  
(Fortsetzung)

Ausbeute %	Physikalische Eigenschaften	$n_{20}^D$	Analyse	Mol- ver- hält- nis
19,6	gelbe Kristalle, nicht süß schmeckend F. 113° (Alk./Ä.)	1,6071	ber. 13,33% N gef. 13,30/13,14	1:1
1. 37 2. 18,6	1. farbl. Öl, Amingeruch 2. gelbes dickfl. Öl, Amingeruch	1,5583	1. ber. 12,39% N gef. 11,64/11,65	1. 1:1 2. 1:2
55,6		1,5680	2. ber. 12,17% N Molgew. b. 345 gef. 11,81/11,86 Molgew. g. 358	
78,2	grünl. gelbes geruchlos. Öl	1,5426	ber. 9,39% N gef. 9,01/8,89	1:1
51,2	gelbbr. fluoreszier. Öl, süßlicher Geruch	1,5949	ber. 10,38% N gef. 10,70/10,82	1:1
67,6	orangebr. dickflüss. Öl, Naphthylamingeruch	1,6497	ber. 10,69% N gef. 10,59/10,50	1:1
77,8	orangefarb. dickflüss. Öl, Amingeruch	—	Kp <sub>0,1</sub> :180/5: ber. 10,53% N gef. 10,72/10,84	1:1
1. 57 2. 27,2	1. gelbes Öl, Amingeruch 2. dunkelgelbes dickfl. Öl, Vinylpyridingeruch	1. 1,5120	1. ber. 18,18% N gef. 17,33/17,25	1:1
84,2		2. 1,5225	2. ber. 16,00% N gef. 16,12/16,23	1:2
1. 23,8 2. 23,4	1. gelbes Öl, starker Amingeruch 2. gelbbr. Öl, stark. Amin- geruch	1. 1,5220	1. ber. 17,87% N; MG. ber. 235 gef. 14,71/14,52	gef. 239/43
47,2		2. 1,5341	2. gef. 15,09/15,20	

Ähnlich verhielt sich Benzylamin, das im Falle des 2-Vinylpyridins nur mit 2 Mol dieser Substanz reagiert hatte<sup>4</sup>).  $\epsilon$ -Aminocapronitril setzte sich ebenfalls mit 1 bzw. 2 Mol 2-Methyl-6-vinylpyridin um.

Noch einigermaßen unklar sind die Verhältnisse bei der Reaktion von Vinylpyridinen mit einem Diamin, als welches Hexamethyldiamin gewählt wurde. In diesem Falle sind theoretisch vier Reaktionsmög-

Tabelle 4  
2-Methyl-6-  
Reaktion mit

Nr.	Amin	Menge Mol	Menge an Vinylverb. Mol	Menge Essigsäure Mol	Reaktionsbedingungen		Kp. bzw. F. °C
					Zeit	Badtemp.	
1	Diäthylamin	0,333	0,35	0,033	4 $\frac{1}{2}$ Std. Rückfl.		Kp. <sub>12</sub> 124/5
2	n-Dipropylamin	0,333	0,35	0,033	desgl.	desgl.	Kp. <sub>12</sub> 145/8
3	n-Dibutylamin	0,333	0,35	0,033	desgl.	desgl.	Kp. <sub>1,2</sub> 122/6
4	Di-iso-Hexylamin (Kp. <sub>760</sub> 218/20°)	0,2	0,22	0,022	desgl.	desgl.	Kp. <sub>1,1</sub> 148/54
5	N-Benzylanilin	0,2	0,21	0,02	4 Std.	140°	Kp. <sub>0,6</sub> 202/4
6	Phthalimid	0,2	0,21	0,027	4 Std.	130°	Nach Stehen über Nacht abgeseugt. Nach Kochen mit Äther u. Benzol:
7	Pyrrolidin (technisch)	0,1	0,105	0,01	4 Std.	120°	Kp. <sub>12</sub> 140/1
8	Piperidin	0,1	0,101	0,008	3 $\frac{1}{2}$ Std.	120°	Kp. <sub>12</sub> 151/2
9	2-Pipecolin	0,2	0,2	0,032	4 Std.	130°	Kp. <sub>12</sub> 160/1
10	Tetrahydrochinolin	0,068	0,076	0,007	3 Std.	130°	Kp. <sub>0,15</sub> 152

Tabelle 4  
vinylpyridin:  
sekundären Aminen

Ausbeute %	Physikalische Eigenschaften	$n_{D}^{20}$	Analyse
39	gelbl. Flüssigkeit, schwach süßl. Geruch	1,4983	ber. 14,58% N gef. 13,95 (titr.)
44,7	schwach rosa gefärbte Flüssigkeit, etwas stechender Geruch	1,4912	ber. 12,73% N gef. 12,73 (titr.)
47	fast farb. Öl, Amingeruch	1,4882	ber. 11,29% N gef. 11,39 (titr.)
43,6	hellgrünl. Flüssigkeit, Amingeruch	1,4850	ber. 9,21% N gef. 9,18 (titr.)
54,8 (43% Ausg. subst. zk.)	gelbes, dickflüssiges Öl, Amin- geruch	1,6115	ber. 9,27% N; Molgew. ber. 302 gef. 9,21 (titr.); Molgew. gef. 304
36,7	grauweißes Pulver, F. über 205°	Offensichtlich Polymerisation ein- getreten	
21,1	gelbes Öl, Amingeruch	1,5250	ber. 14,73% N gef. 13,88/13,76; noch nicht rein
87,7	hellgrünl. schwach fluoreszier. Flüssigkeit, Amingeruch	1,5212	ber. 13,72% N gef. 13,37/13,26
57	hellgrünliche Flüssigkeit, unan- genehmer Amingeruch	1,5191	ber. 12,84% N gef. 12,76 (titr.)
62,8	gelbes geruchloses Öl	1,5939	ber. 11,10% N gef. 10,69 (titr.)

lichkeiten denkbar. Nach unseren Versuchen konnte mit beiden Vinylpyridinen Umsetzung erzielt werden. Die erhaltenen Substanzen sind jedoch konstitutionsmäßig noch keinesfalls gesichert.

Eigenartigerweise sind in einigen Fällen die Ergebnisse der Stickstoffbestimmung unbefriedigend. Trotz mehrfacher Reinigung durch Vakuumdestillation und bei wiederholter Versuchsanstellung, wobei in jedem Falle miteinander identische Verbindungen entstanden, ist die Abweichung zwischen berechneten N-Werten und gefundenen größer als im Normalfall. Besonders typisch war dies im Falle der Umsetzung von n-Propylamin mit 4-Vinylpyridin. Hierbei reagierten die beiden Verbindungen im Verhältnis 1:1 und 1:2 ( $K_{p-10}$  123/5° und  $K_{p-0,8}$  183/8°) in recht guten Ausbeuten von 36,6 und 35,7%, zusammen 72,3%. Es waren jedoch trotz vieler Bemühungen keine befriedigenden Analysenwerte zu erreichen. Am günstigsten war noch die Analyse der Verbindung, die offensichtlich nach ihrem ganzen Verhalten aus 1 Mol n-Propylamin und 2 Mol 4-Vinylpyridin entstanden war (gefunden 15,08% N, berechnet 15,60%). Die zu niedrig gefundenen N-Gehalte sind möglicherweise auf leichte Verunreinigung der Substanzen durch Polyvinylpyridine zurückzuführen.

Nur in einem Falle wurde ein völliger Mißerfolg beobachtet, d. h. es fand keine Reaktion, aber auch keine Polymerisation, statt. So reagierte 4-Vinylpyridin merkwürdigerweise mit Isopropylamin trotz dreimaliger Wiederholung des Versuches überhaupt nicht. Bei der Aufarbeitung wurden lediglich die Ausgangsprodukte zurückerhalten. Weitere Arbeiten sollen hier Aufklärung geben.

In den Tabellen 1–4 werden die Ergebnisse der Pyridyläthylierungen mitgeteilt. Aus ihnen ist ferner die genaue Arbeitsweise ersichtlich.

Die Tabellen 1 und 2 betreffen die Reaktion der verwendeten Amine mit 4-Vinylpyridin und zwar Tabelle 1 mit primären, Tabelle 2 mit sekundären Aminen.

In den Tabellen 3 und 4 sind entsprechende Umsetzungen mit 2-Methyl-6-vinylpyridin niedergelegt.

Für die geschickte Durchführung der experimentellen Arbeiten möchte ich an dieser Stelle Fräulein ERIKA SCHULENBURG besonders danken.

*Halle (Saale), Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.*