

PYRIDINE AUS ALLYLAMIN

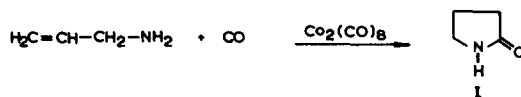
J. Falbe, H. Weitkamp und F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloß Birlinghoven - Siegburg

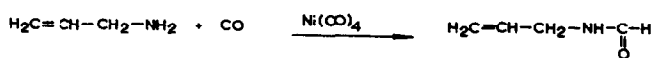
(Received 14 June 1965)

BEI der Synthese von Pyrrolidon durch Umsetzung von Allylamin mit Kohlenmonoxyd (230-280°C und 300 at) in Gegenwart von Kobaltcarbonylen in der flüssigen Phase¹ wurden als Nebenprodukte 2-Äthyl-3,5-dimethylpyridin (II) und 4-Äthyl-3,5-dimethylpyridin (III) erhalten.



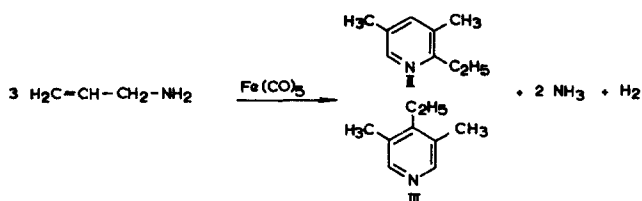
Wir untersuchten nun andere Carbonyle auf ihre Wirksamkeit als Katalysatoren für diese Reaktion. Sämtliche Reaktionen wurden unter Kohlenmonoxyddruck ausgeführt, um die Stabilität des Katalysators zu garantieren.

Bei der Verwendung von Nickel-tetracarbonyl als Katalysator (2,3 Mol-%) wurden Pyrrolidon und Pyridine nur in Spuren gebildet. Das Hauptprodukt war N-Allylformamid.



Diese Kohlenmonoxydeinschubreaktion wurde bereits früher für gesättigte Amine beschrieben.² Rhodiumcarbonyl als Katalysator (0,5 Mol-%) ergab bei 280°C und 300 at CO 14 % d. Th. I, 27 % d. Th. II und 2,3 % d. Th. III.

Eisenpentacarbonyl ergab weder N-Allylformamid noch Pyrrolidon, sondern führte nur zu dem Pyridin II (30 % d. Th.), III wurde nur in Spuren erhalten.



Ammoniak und Wasserstoff konnten gaschromatographisch in der Gasphase des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden. Außerdem wurde aus der Flüssigkeit Formamid isoliert, das durch Reaktion des gebildeten Ammoniaks mit Kohlenmonoxyd entstanden sein dürfte.

Bei niederen Reaktionstemperaturen (160°C) konnte eine Zwischenverbindung der Pyridinsynthese gefaßt werden. Nach Elementaranalyse, IR- und Kernresonanzspektroskopie handelt es sich dabei um Verbindung IV.

K_p10: 57°C

C ₉ H ₁₅ N	Ber.	C 78.77	H 11.02	N 10.21
	Gef.	C 78.8	H 11.3	N 10.6

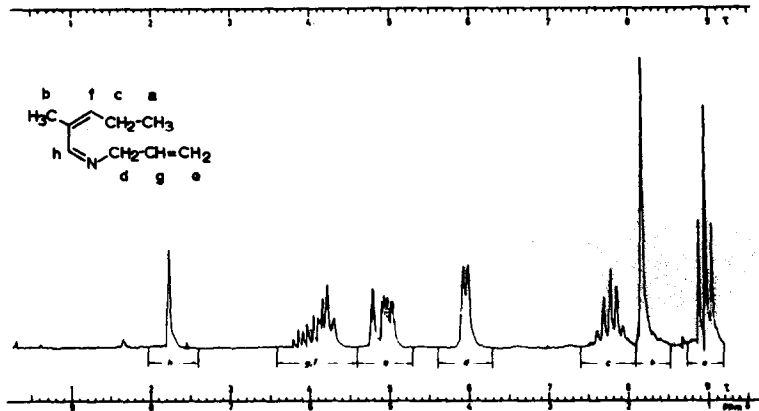
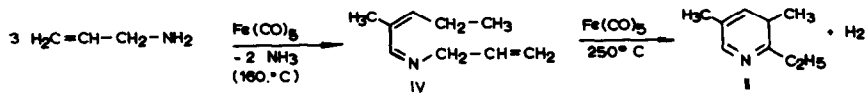


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von IV. Resonanzfrequenz: 90 MHz.
Gerät: KIS-2, Trüb Täuber, Zürich. Lösungsmittel: CCl_4 .

Setzt man IV bei höheren Temperaturen erneut zur Reaktion ein, so entsteht daraus nahezu quantitativ II. In geringerer Ausbeute reagiert IV zu II beim Erhitzen unter Rückfluß in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl ohne Druck.

REFERENZENZEN

¹J. Falbe und F. Korte, Chem. Ber. im Druck

²W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **582** (1953) 1

W. Reppe und H. Kröper, Liebigs Ann. Chem. **582** (1953) 38

H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel und M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 3148

W. Hieber und N. Kahlen, Chem. Ber. **91** (1958) 2223