

O REAKCII DIACETÓNALKOHOLU S AMONIAKOM ZA ZVÝŠENÝCH TEPLÔT

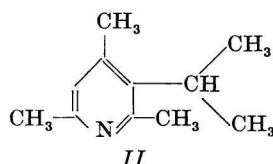
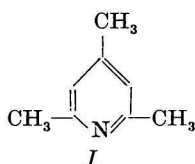
I. JEŽO, K. TIHLÁRIK

Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Z odbornej literatúry [1, 2] je známe, že reakciu acetónu s amoniakom za zvýšených teplôt a za prítomnosti katalyzátorov vznikajú pyridínové bázy, z ktorých hlavný podiel tvorí *sym*-kolidín (2,4,6-trimetylpyridín).

Zaujímalo nás preto, aké pyridínové bázy vznikajú, ak sa nechá diacetónalkohol reagovať s plynným amoniakom za zvýšených teplôt a prítomnosti katalyzátora za podmienok, ktoré sme opísali v predchádzajúcich prácach [3, 4].

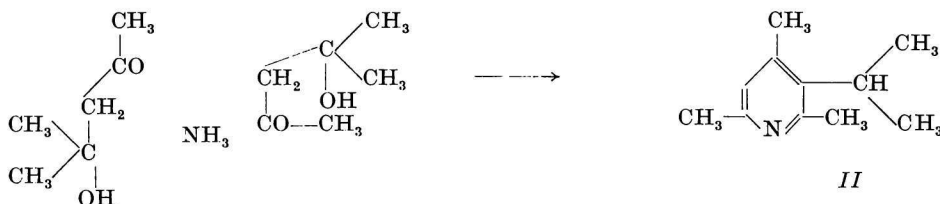
Experimentálne sa dokázalo, že aj pri tejto reakcii vzniká ako hlavný produkt *sym*-kolidín (*I*), pričom sa len v podstatne menšej miere tvorí 2,4,6-trimetyl-3-izopropylpyridín (*II*):



Vznik *sym*-kolidínu si možno vysvetliť tak, že pri daných reakčných podmienkach dochádza pravdepodobne k spätnej aldolizácii diacetónalkoholu na acetón, ktorý následnou reakciou s plynným amoniakom poskytne požadovaný produkt. (Podobný výklad uvádzajú R. L. Frank a R. P. Seven [5] pri vzniku *sym*-kolidínu z amoniaku a etylidénacetónu.)



Vznik 2,4,6-trimetyl-3-izopropylpyridínu si možno predstaviť reakciou 2 molekúl diacetónalkoholu s plynným amoniakom za odštípenia vody a metánu podľa tejto schémy:



Teoreticky však možno predpokladať vznik ešte iných pyridínových báz. Z týchto azda najpravdepodobnejšou sa zdá možnosť tvorby 2,4,6-trimetyl-3-acetylpyridínu (*III*), resp. 2,6-dimetyl-4-hydroxypyridínu (*IV*) alebo 2,6-dimetyl-4-aminopyridínu (*V*).

Ani jednu z látok *III*, *IV*, *V* sa nám nepodarilo zo zmesi získaných báz izolovať.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Pracovný postup

Do kontaktnej trubice, spojenej na jednom konci s prídavacím zariadením, na druhom konci s chladičom, dá sa 50 g Pd/C-katalyzátora [6] a vyhreje sa v prúde plynného amoniaku na 310 ± 5 °C. Cez vyhriatu trubicu sa potom preháňa zmes diacetónalkoholu a plynného amoniaku tak, aby ich mólový pomer bol 1 : 3,7, pričom prietoková rýchlosť je 3 l g, t. j. 0,267 mólu diacetónalkoholu za 1 hodinu.

Keď cez reakčný priestor prejde 300 ml, t. j. 279 g (2,4 mólu) diacetónalkoholu, získa sa 260 g jasnožltého zafarbeného destilátu, ktorý sa okyslí zriedenou kyselinou soľnou a potom sa vákuovo odparí do sucha. K destilačnému zvyšku sa pridá nadbytok 60 % KOH, vylúčený olejovitý podiel sa oddelí a alkalická vrstva sa dôkladne vyextrahuje éterom. Extrakt sa spoja s olejovitým podielom a po vysušení tuhým KOH sa podrobia vákuovej frakčnej destilácii, pričom sa zachytávajú podiely uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

	B. v. °C/mm Hg	Výťažok g
A	33—50/15	4,67
B	50—65/15	14,69
C	65—84/15	2,77
D	84—95/15	5,60
	zvyšok	2,70
spolu		30,43 g

Všetky frakcie sa previedli na pikráty, ktoré sa frakčne rozkryštalovali. Získalo sa 68,5 g pikrátu s b. t. 152 °C (i) a 11,3 g pikrátu s b. t. 180—184 °C (ii).

Obidva pikráty sa rozložili varom so zriedenou kyselinou soľnou, pričom po ochladnutí a odstránení kyseliny pikrovej sa vodný roztok hydrochloridov vákuovo odparil do sucha, odparok sa rozložil lúhom a vylúčená báza sa vyextrahovala éterom. Extrakt sa po odstránení rozpúšťadla predestiloval a identifikoval.

2,4,6-Trimetylpyridín (*I*)

Spracovaním pikrátu o b. t. 152 °C (i) sa získal požadovaný produkt v 16,4 % výťažkoch (počítané na východiskový diacetónalkohol), ktorý sa identifikoval konštantami uvedenými v tab. 2.

Tabuľka 2

Zistené	Literatúra
B. v. = 167—170 °C	170,5 °C [7]
$n_D^{23} = 1,4910$	$n_D^{25} = 1,4959$ [7]
B. t. pikrát = 152 °C (etanol)	155—156 °C (kor.) [8]
B. t. $\frac{1}{2}H_2PtCl_6$ = 221—222 °C (r) (etanol)	220 °C (9)
B. t. H_2AuCl_4 = 111—112 °C (etanol)	112—113 °C [9]
B. t. $HCl \cdot HgCl_2$ = 156 °C (etanol)	155—155,5 °C [9]
	157—157,5 °C [7]
B. t. pikrolonát = 227 °C (r) (etanol)	230 °C [10]

Okrem toho sa časť produktu oxidovala manganistanom draselným vo vodnom prostredí, čím sa získala kyselina trimezitová (kyselina 2,4,6-pyridíntrikarbónová) s b. t. 226—228 °C (z vody). Literatúra [11, 7] udáva b. t. 228 °C.

Pre $C_8H_{11}N \cdot \frac{1}{2} H_2PtCl_6$ ($M = 326,17$)

teoreticky Pt = 29,93 % N = 4,29 %
 zistené Pt = 29,80 % N = 4,37 %

2,4,6-Trimetyl-3-izopropylpyridín (II)

Spracovaním pikrátu o b. t. 180—184 °C (ii) sa získal požadovaný produkt v 3,0 % výťažkoch (počítané na východiskový diacetónalkohol), ktorý sa identifikoval týmito konštantami:

B. v.₁₀ = 82—83 °C
 B. t. báza = 59—60 °C (éter)
 B. t. pikrát = 194 °C (r) (etanol)
 B. t. $\frac{1}{2}H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ = 216—218 °C (r) (50 % etanol)
 B. t. $\frac{1}{2}H_2PtCl_6$ = 231 °C (r) (etanol)
 B. t. pikrolonát = 252—253 °C (r) (etanol)

Pre $C_{11}H_{17}N \cdot \frac{1}{2} H_2PtCl_6$ ($M = 368,25$)

teoreticky Pt = 26,51 % N = 3,80 %
 zistené Pt = 26,59 % N = 3,83 %

Pre $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 392,36$)

teoreticky C = 52,03 % H = 5,14 % N = 14,28 %
 zistené C = 52,18 % H = 5,19 % N = 14,37 %

Časť produktu sa oxidovala nedostačujúcim množstvom manganistanu draselného vo vodnom prostredí, pričom sa získala kyselina 2,4,6-trimetylnikotínová s b. t. 153 až 154 °C. Literatúra [12] udáva b. t. 153—155 °C.

Ďalšou oxidáciou kyseliny 2,4,6-trimetylnikotínovej manganistanom draselným vo vodnom prostredí sa získala kyselina 2,3,4,6-pyridintetrakarbónová s b. t. 227 °C (r). Literatúra [13] udáva b. t. 227 °C (r).

Pre kyselinu 2,4,6-trimetylnikotínovú $C_9H_{11}O_2N$ ($M = 165,18$)

teoreticky	C = 65,44 %	H = 6,71 %	N = 8,47 %
zistené	C = 65,57 %	H = 6,79 %	N = 8,54 %

Pre kyselinu 2,3,4,6-pyridíntetrakarbónovú $C_9H_5O_4N$ ($M = 255,14$)

teoreticky	C = 42,37 %	H = 1,97 %	N = 5,49 %
zistené	C = 42,48 %	H = 2,04 %	N = 5,41 %

Ďakujeme inž. J. Beichtovi, inž. K. Linekovi a inž. C. Peciarovi za analýzy skúmaných látok.

Súhrn

Zistilo sa, že reakciou diacetónalkoholu s plynným amoniakom pri teplote 310 °C a za použitia Pd/C-katalyzátora vzniká 2,4,6-trimetylpyridín v 16,4 % výťažkoch a 2,4,6-trimetyl-3-izopropylpyridín v 3 % výťažkoch, počítané na východiskový diacetónalkohol.

О РЕАКЦИИ ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА С АММИАКОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. ЕЖО, К. ТИГЛАРИК

Отдел фармацевтической химии и биохимии Химического института
Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Определилось, что реакцией дицетонного спирта с газообразным аммиаком при температуре 310 °C при применении Pd/C-катализатора возникает 2,4,6-триметилпиридин в 16,4 %ных выходах и 2,4,6-триметил-3-изопропилпиридин в 3 %ных выходах, рассчитанных на исходный дицетонный спирт.

Поступило в редакцию 25. 4. 1958 г.

ÜBER DIE REAKTION VON DIACETONALKOHOL MIT AMMONIAK BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN

I. JEŽO, K. TIHLÁRIK

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass durch die Reaktion von Diacetonalkohol mit gasförmigem Ammoniak bei einer Temperatur von 310 °C und unter Anwendung eines Pd/C-Katalysators 2,4,6-Trimethylpyridin in 16,4 %igen Ausbeuten, und 2,4,6-Trimethyl-3-izopropylpyridin in 3 %igen Ausbeuten, berechnet auf die Ausgangsmenge des Diacetonalkohols, entsteht.

In die Redaktion eingelangt den 25. 4. 1958

LITERATÚRA

1. Riehm P., *Ann.* 238, 1 (1887). — 2. Shaw B. D., *J. Chem. Soc.* 1937, 300. — 3. Ježo I., Tihlárík K., *Chem. zvesti* 12, 558 (1958). — 4. Ježo I., Tihlárík K., *Chem. zvesti* (v tlači). — 5. Frank R. L., Seven R. P., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2629 (1949). — 6. Zelinsky N. D., Turowa—Pollak M. B., *Ber.* 58, 1295 (1925). — 7. Eguchi T., *Bull. Chem. Soc. Japan* 2, 183 (1927); *Zbl.* 1927, II, 1223. — 8. Beyer C. E., Piccard J., *Ann.* 384, 217 (1911). — 9. Grischkewitsch—Trochimowski E., Pavlovskaja N. E., *Ž. Rus. fiz.-chim. obšč.* 45, 943 (1913); *Zbl.* 1913, II, 2107. — 10. Hackmann J. T., Wibaut J. P., Gitsels H. P. L., *Rec. trav. chim.* 62, 229 (1943).

11. Eguchi T., *Bull. Chem. Soc. Japan* 3, 235 (1928); *Zbl.* 1929, I, 330. — 12. Michael R., *Ann.* 225, 121 (1884); Koenigs W., Mengel A., *Ber.* 37, 1336 (1904). — 13. Michael R., *Ann.* 225, 142 (1884).

Došlo do redakcie 25. 4. 1958

Adresa autorov:

Dr. inž. Ivan Ježo, inž. Karol Tihlárík, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied.