

# ELMAR PROFFT und HEINZ-WERNER LINKE

## Pyridyl-(2)-alkanole und Pyridyl-(2)-äthylene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie,  
Leuna-Merseburg

(Eingegangen am 30. Juni 1960)

*Herrn Professor Dr. W. Treibs in Herzlichkeit zugeeignet*

Ausgehend vom  $\alpha$ -Picolin werden über das  $\alpha$ -Picolylmagnesiumhalogenid mit gesättigten, ungesättigten und substituierten aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Aldehyden und ebensolchen Ketonen Pyridyl-(2)-alkanole synthetisiert. Die Synthese ist auf Chinaldin übertragbar. Die mit Wasserstoffperoxyd aus den Basen dargestellten N-Oxyde können sowohl mit nascierendem als mit katalytisch angeregtem Wasserstoff reduziert werden. Bei alkalischer Behandlung der tertiären Pyridyl-alkanole wird eine auf der Ladungsverteilung beruhende „umgekehrte Ketolisierung“ nachgewiesen. Die 1-[Pyridyl-(2)]-2-alkyl-äthylen wie 1-[Pyridyl-(2)]-butadiene werden durch alkalische, die 1-[Pyridyl-(2)]-2,2-dialkyl-äthylen durch<sup>1)</sup> saure Dehydrierung aus den entsprechenden Alkanolen gewonnen. Die Beständigkeit der Äthylen-Doppelbindung wird, im Vergleich zum 2-Vinyl-pyridin, durch Polymerisationsversuche bewiesen. Die Hydrochloride der höheren Pyridyl-alkanole und der -äthylen sind oberflächenaktiv. Die Anlagerungsfähigkeit der Pyridyläthylen wird bei der Reaktion mit Aminen, Mercaptanen, Thiophenolen und Thioglykolsäure untersucht. Durch katalytische Hydrierung der Pyridyläthylen erhält man die Pyridylalkane, aus diesen wie aus den Äthylenen werden durch totale Reduktion die Piperidyl-alkane gewonnen.

Die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe im 2- und 4-Methyl-pyridin hat man u.a. zur Kondensation mit Aldehyden ausgenutzt. Bei aliphatischen Aldehyden ist indessen ein befriedigender Umsatz nur bei den beiden niedrigsten Homologen festzustellen. Schon mit Propionaldehyd erhält man nur 8% Ausbeute.

$\alpha$ -Substituierte Pyridyläthanole sind nach A. E. TSCHITSCHIBABIN<sup>1)</sup> auch mit Natriumamid als Kondensationsmittel zugänglich. Hierbei unterliegen aber aliphatische Ketone vornehmlich der Selbstkondensation. Die bekannte und elegante Umsetzung des  $\alpha$ -Picolyl-lithiums mit Carbonylverbindungen erscheint bei größeren Ansätzen zu kostspielig.

J. PLOQUIN<sup>2)</sup> versuchte 1950 vergeblich, aus  $\alpha$ -Picolin und Methylmagnesiumjodid  $\alpha$ -Picolylmagnesiumjodid zu erhalten. 1955 ist E. PROFFT und F. SCHNEIDER<sup>3)</sup> die Darstellung gelungen, ebenso die weitere Umsetzung zu einigen niederen  $\alpha$ -substituierten Pyridyl-(2)-äthanolen.

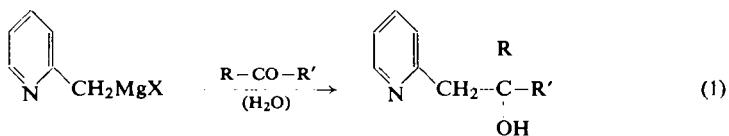
Zur Synthese solcher Verbindungen setzten wir das in einem Benzol-Äther-Gemisch dargestellte Alkylmagnesiumhalogenid mit  $\alpha$ -Picolin zum  $\alpha$ -Picolylmagnesiumhalo-

<sup>1)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 582 [1938].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **17**, 835 [1950].

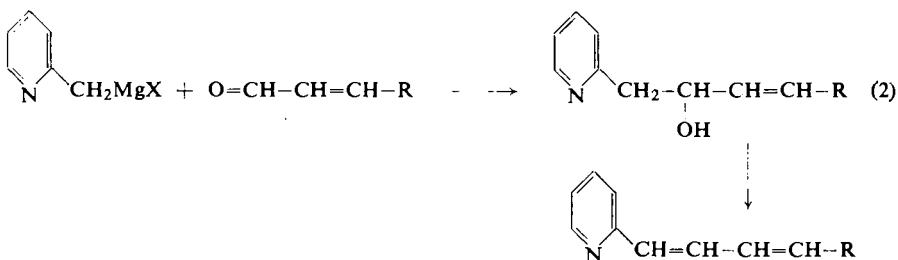
<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [4] **2**, 320 [1955].

genid um, das anschließend mit den jeweiligen Carbonylverbindungen zur Reaktion gebracht wurde.



Die Pyridyl-(2)-alkanole wurden durch Fraktionierung isoliert. Die Reaktionen verliefen, insbesondere mit den niederen und ungesättigten Aldehyden und Ketonen, stark exotherm, weniger stark dagegen mit aromatischen Aldehyden. Zur Vermeidung von Verharzungen empfiehlt es sich, die auftretende Reaktionswärme abzuführen.

Es ließen sich derart aus den höheren aliphatischen Aldehyden, von Butyr- bis Dodecylaldehyd, die entsprechenden 1-[Pyridyl-(2)]-alkanole-(2) gewinnen. Mit gleichem Erfolg sind mit aliphatischen Ketonen die 1-[Pyridyl-(2)]-2-alkyl-alkanole-(2) darstellbar. Mit länger werdender Alkylgruppe sinken die Ausbeuten. Aus ungesättigten, namentlich  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, können durch anschließende Dehydrierung Pyridylbutadiene gewonnen werden.



Auch ungesättigte Ketone, wie Mesityloxid und Butyridenaceton, ebenso cyclische Ketone, wie Cyclopentanon und -hexanon, konnten mit Erfolg in die Pyridylalkanole übergeführt werden.

Von substituierten Benzaldehyden gab Anis- und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd befriedigende, *o*-Chlor- und *p*-Brom-benzaldehyd geringe Ausbeuten. Chlorhaltige aliphatische Aldehyde und Ketone lieferten nur Schmieren, aus denen kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte.

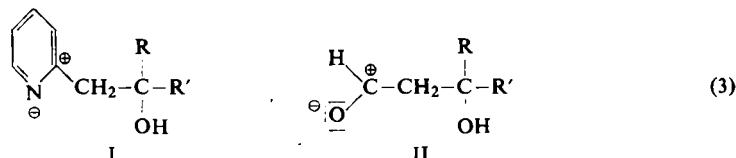
Die Synthese ließ sich auch auf Chinaldin ausdehnen, jedoch fielen die Chinolyl-carbinole in geringeren Ausbeuten an, als die entsprechenden Pyridylalkanole.

Die erhaltenen sekundären und tertiären Pyridylalkanole wurden mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig zu den entsprechenden *N*-Oxyden umgesetzt. Die bei der Aufarbeitung nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Lösungsmittels verbleibende Essigsäure konnte selektiv durch Anionenaustauscher (Wofatit L bzw. SB) in Methanol vom *N*-Oxyd getrennt werden. Das hygrokopische Verhalten wurde am Beispiel des 1-[Pyridyl-(2)]-3-methyl-butanol-(2)-*N*-oxyds gemessen:

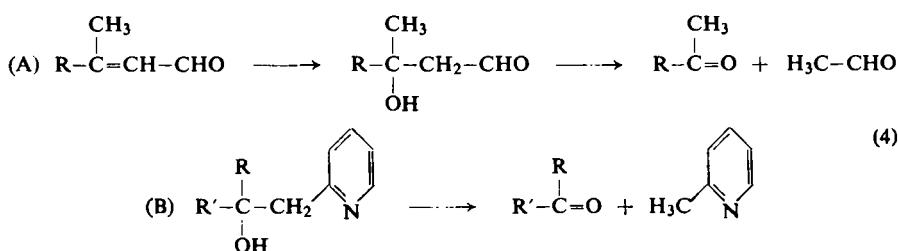
Prozentuale Gewichtszunahme beim Aufbewahren (nach Sekunden): 0.15 (30), 0.24 (60), 0.31 (90), 0.38 (120), 0.44 (150).

Die *N*-Oxyde sekundärer und die tertiärer Pyridylalkanole lieferten bei der Reduktion sowohl mit nascierendem (Zink- und Schwefelsäure<sup>4)</sup>) als auch mit durch Raney-Nickel katalytisch angeregtem Wasserstoff in durchschnittlich 60- bis 70-proz. Ausbeuten die entsprechenden freien Pyridylalkanole. Da sich nach D. JERCHEL und W. MELLOH<sup>5)</sup> *N*-Oxyde, die zwischen dem Sauerstoff des *N*-Oxyds und *o*-Substituenten Wasserstoffbrücken bilden, katalytisch nicht reduzieren lassen, wird angenommen, daß bei diesen *N*-Oxyden — die einen Siebener-Ring bilden müßten — keine starke Wasserstoffbrückenbildung vorliegt.

In der Ladungsverteilung entsprechen die 1-[Pyridyl-(2)]-2-alkyl-alkanole-(2) (I) den  $\beta$ -Hydroxycarbonyl-Verbindungen (II),

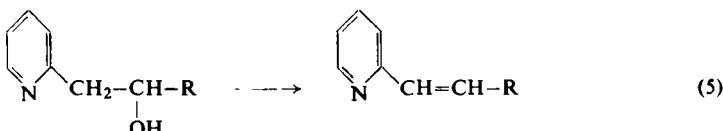


die bekanntlich basenkatalysiert mit höherer Temperatur zunehmend in rückläufiger Aldolreaktion in 2 Carbonylverbindungen zerfallen, wie z. B. (A) Citral über sein  $\beta$ -Hydroxylierungsprodukt in Acetaldehyd und Methylheptenon. Bei den  $\alpha$ -Picolylcarbinolen (I) konnte nun in der Tat eine der Citralspaltung analoge „umgekehrte Ketolisierung“ der Alkanole an mehreren Beispielen entsprechend dem Ablauf (B) gezeigt werden.



Versuche, im alkalischen Medium nicht von den tertiären Alkanolen, sondern von den 1-[Pyridyl-(2)]-2,2-dialkyl-äthylenen auszugehen, in der Annahme, daß intermediär, ähnlich wie beim Citral, Wasser zu den tertiären Alkanolen angelagert wird, schlugen fehl. Dies steht in Übereinstimmung mit den noch zu besprechenden Anlagerungsreaktionen an die Pyridylmonoalkyläthylenen.

In Analogie zur Synthese der Vinylpyridine aus den Pyridyläthanolen mittels Natrium- oder Kaliumhydroxyds wurde diese Methode auch auf die Dehydratisierung der von uns dargestellten sekundären Pyridyl-(2)-alkanole übertragen:



<sup>4)</sup> E. PROFFT, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291/63**, 429 [1958].

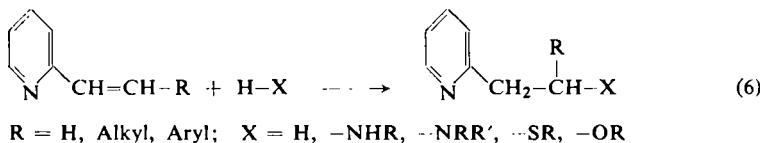
<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. **613**, 144 [1958].

Die Pyridyläthylenen fielen hierbei als farblose Flüssigkeiten an. Zur Gewinnung der 1-[Pyridyl-(2)]-2,2-dialkyl-äthylenen, die auf dem eben gezeigten Weg wegen der eintretenden „umgekehrten Ketolisierung“ nicht darstellbar sind, diente die bereits von K. LÖFFLER und P. PLÖCKER<sup>6)</sup> für die Dehydratisierung des Pyridylpropanols benutzte Methode mit konz. Schwefelsäure in Eisessig, allerdings in wesentlicher Modifizierung. Während die vorgenannten Autoren bei einem Verhältnis Schwefelsäure:Eisessig wie 4:1 nur etwa 40% Ausbeute erreichten, erzielten wir bei dem umgekehrten Verhältnis 1:4 fast doppelt so große Ausbeuten.

Die Hydrochloride der höheren Pyridylalkanole und Pyridyläthylen sind oberflächenaktiv. Bei Netzversuchen zeigten die letzteren, z. B. das 1-[Pyridyl-(2)]-2-n-nonyl- und -2-n-undecyl-äthylen-hydrochlorid mit 0.3 bzw. 0.6 Sek. Benetzungszeit eine äußerst gute Netzfähigkeit. Die Pyridylalkohole verhielten sich etwas ungünstiger. Die Schaumbeständigkeit ist nicht befriedigend<sup>7)</sup>.

Die Aktivität der aliphatischen Doppelbindung der Pyridyläthylen wurde bei Anlagerungsreaktionen von Aminen, Alkoholen und Thiolverbindungen, gegenüber der Polymerisation sowie bei der Hydrierung untersucht.

Bei Anlagerungen an die Vinylpyridine werden im allgemeinen gute Ausbeuten erzielt<sup>8)</sup>. Auf Grund der Elektronegativität des Pyridin-N-atoms, das seinerseits weiter die Kette induziert, laufen dabei die Reaktionen wie folgt ab:



Bei Anlagerungsreaktionen an die Pyridyläthylen (R = Alkyl) reagierten aliphatische und aliphatisch-aromatische Amine selbst nach 25 Stdn. weder mit basischen (Na oder Triton B) noch mit sauren (Essigsäure) Katalysatoren. Lediglich mit Piperidin, das im allgemeinen auch bei der Anlagerung an die Vinylpyridine die besten Ausbeuten (etwa 86%) ergibt, fand, unter gleichen Bedingungen, mit einigen Pyridyläthylenen Umsetzung statt, allerdings im günstigsten Falle zu 34% d. Th.

Ebenfalls im Gegensatz zu den Vinylpyridinen reagierten höhere Pyridyläthylen mit aliphatischen Alkoholen bei Anwendung sowohl saurer als auch basischer oder radikalischer Katalysatoren selbst bei energischen Bedingungen nicht.

Dagegen verlief die Reaktion mit den nucleophileren Mercaptanen, Thiophenolen und deren Derivaten sowie mit Thioglykolsäure unter Bildung der entsprechenden Sulfide normal.

Polymerisationsversuche wurden am 1-[Pyridyl-(2)]-2-äthyl-äthylen durchgeführt<sup>7)</sup>. Eine in Stickstoffatmosphäre während 50 Stdn. beim Siedepunkt des Äthylens durchgeführte Wärmepolymerisation, eine unter sonst gleichen Bedingungen bei 120° mit UV-Licht durchgeführte Photopolymerisation und Polymerisationsversuche bei 150stdg. Bestrahlung in

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1317 [1907].

<sup>7)</sup> H.-W. LINKE, Dissertat. Merseburg 1959.

<sup>8)</sup> E. PROFFT, Chem. Techn. **7**, 511, 577 [1955]; A. GRAY und W. L. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3554 [1957].

einer Ra-Be-Neutronenquelle verliefen sämtlich negativ. Die Radikalpolymerisation mittels Benzoylperoxyds wurde auf die Block-, Lösungs- und Copolymerisation des Pyridyläthylen vertragten. Bei etwa 80° fand selbst bei 100 stdg. Verweilzeit des Äthylen, nur mit Zusatz des Aktivators als Blockpolymerisation durchgeführt, weder in Toluol als Lösungsmittel noch mit Acrylnitril als Copolymerisationskomponente Polymerisation statt. Die als Redox-polymerisation mit Benzoylperoxyd und Eisen(II)-sulfat als Aktivator durchgeführte Radikal-polymerisation erbrachte bei 30 stdg. Erwärmung auf 80° ebenfalls nur negative Resultate.

Unter denselben Bedingungen durchgeführte Versuche mit 2-Vinyl-pyridin anstelle des 2-Alkenyl-pyridins erbrachten schon nach 30 Stdn. Polymere, und zwar bei der Block- und Lösungspolymerisation gummiähnliche, elastische Massen, bei der Copolymerisation mit Acrylnitril einen äußerst widerstandsfähigen festen Kunststoff.

Polymerisations- sowie Anlagerungsversuche von Aminen und insbesondere Alkoholen lassen die sehr geringe Aktivität der aliphatischen Doppelbindung in den höheren Pyridyl-äthylenen gegenüber der Vinylpyridine deutlich erkennen. Das ist um so erstaunlicher, als die Alkylgruppe als —E-Substituent die polare Grenzstruktur begünstigen und damit eine Reaktionsfreudigkeit bewirken sollte. Ähnliche Ergebnisse fand indessen auch W. LUDWIG<sup>9)</sup> bei Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Propenyl-pyridin als Philodien.

Die katalytische Hydrierung der aliph. C=C-Bindung der Pyridyläthylen zu den höheren Pyridyl-(2)-alkanen gelang in sehr glatter Reaktion. Wie am Beispiel des 1-[Pyridyl-(2)]-n-pentans gezeigt werden konnte, sind etwa 90% der theoret. nötigen Wasserstoffmenge bereits nach 30 Min. aufgenommen.

Die totale Reduktion der Pyridyläthylen zu den Piperidylalkanen nach LADENBURG verlief ebenfalls glatt. Sie ist möglich, weil die aliphatische Doppelbindung in Konjugation zu den Pyridinring-Doppelbindungen steht. Die nach demselben Verfahren durchgeführte Hydrierung der aus den Pyridyläthylenen gewonnenen Pyridylalkane zu den Piperidylalkanen gelang in guten Ausbeuten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *1-[Pyridyl-(2)]-pentanol-(2)*: Einem Gemisch von 14.8 g Magnesiumspänen, 100 ccm absol. Benzol und 1.5 g Brom, das sich in einem mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben befindet, läßt man eine Lösung von 66 g (0.6 Mol) über Natriumsulfat getrockneten Äthylbromids in 50 ccm absol. Äther bei Raumtemperatur langsam zutropfen. Die Reaktion beginnt nach Zusatz nur weniger ccm Äthylbromid-Äther-Gemisch; der Zulauf wird so geregelt, daß sie ohne Kühlung oder Erwärmung von selbst bei 60–70° abläuft. Nach beendeter Umsetzung wird noch 20 Min. im Wasserbad auf 75–80° erwärmt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur und Zusatz von 53 ccm (0.5 Mol) absol. *a-Picolin* in 100 ccm absol. Toluol unter Rühren, wird im Wasserbad auf 85° erwärmt. Am entstehenden Äthan wird der Reaktionsverlauf quantitativ verfolgt. Anschließend wird auf –10° abgekühlt, worauf 28.8 g (0.4 Mol) *n-Butyraldehyd* langsam tropfenweise zugegeben werden. Danach wird noch 1 Stde. im Wasserbad auf 75–80° erwärmt und alsdann in einem Gemisch von 300 g Eis und 60 g Ammoniumchlorid zersetzt. Nach 2 Tagen wird abgesaugt und die beiden in der flüssigen Phase entstandenen Schichten getrennt. Die wäßr. Schicht wird dreimal mit Äther oder Benzol bzw. bei mehrmaligen Ansätzen mit zurückgewonnenem Lösungsmittelgemisch ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden bei 12–15 Torr vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert.

<sup>9)</sup> Dissertat. Univ. Jena 1955.

Es destillieren 28.9 g (43.8 % d. Th.) eines gelben Öls von unangenehmem Geruch, Sdp.<sub>0.5</sub> 103 – 105°,  $n_D^{20}$  1.5009.



*Reineckat*, Schmp. 128°.

Die Synthese der in den Tabl. 1 – 7 aufgeführten Substanzen verläuft nach der oben angegebenen Methode.

2. *1-[Pyridyl-(2)]-decanol-(2)-N-oxyd*: Die Lösung von 23.5 g (0.1 Mol) *1-(Pyridyl-(2)]-decanol-(2)* in 100 ccm Eisessig wird unter Rühren mit 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Wiederholung dieses Vorganges werden nochmals 15 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugefügt und 8 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach dem Eindampfen bei 15 Torr wird der Rückstand in 100 ccm Methanol aufgenommen und die Lösung durch eine mit Wofatit L oder SB gefüllte Ionenaustauschersäule, die unter Methanol steht, mit

Tab. 1. 1-[Pyridyl-(2)]-alkanole-(2) (gelbliche Öle)

1-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) -aldehyd	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Ausb. g (% d.Th.)	Formel (Mol.- Gew.)	N ber. gef.	°C *)
-hexanol-(2)	34.5 (0.4)	67/ $7 \cdot 10^{-3}$	1.5000	39.0 (54.4)	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$	7.82 (179.2)	121 – 122
-heptanol-(2)	40.0 (0.4)	73/ $2.5 \cdot 10^{-3}$	1.5017	33.6 (43.5)	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$	7.25 (193.3)	126 – 127
-octanol-(2)	38.1 (0.334)	76 – 77/ $2 \cdot 10^{-3}$	1.4952	29.5 (42.6)	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$	6.76 (207.3)	133
-nonanol-(2)	38.5 (0.3)	105/ $8 \cdot 10^{-3}$	1.4991	30.4 (45.8)	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$	6.33 (221.3)	129
-decanol-(2)	42.7 (0.3)	113/ $5 \cdot 10^{-2}$	1.4991	26.3 (37.3)	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}$	5.95 (235.4)	129
-undecanol-(2)	50.0 (0.32)	103/ $2 \cdot 10^{-3}$	1.4969	32.8 (41.1)	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}$	5.62 (249.4)	–
-tridecanol-(2)	36.8 (0.2)	110/ $10^{-3}$	1.4971	23.8 (42.9)	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}$	5.05 (277.4)	118
-3-methyl- butanol-(2)	28.8 (0.4)	89 – 92/ Isobutyr- 0.8	1.5063	28.0 (42.4)	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$	8.48 (165.2)	127
-3-methyl- dodecanol-(2)	47.1 (0.25)	142 – 144/ Methylnonyl- acet-	1.4953	26.8 (38.6)	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}$	5.05 (277.4)	128

\*) Schmelzpunkt des Reineckats

Tab. 2. 1-[Pyridyl-(2)]-alkenole-(2)

1-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) -aldehyd	Sdp. °C/ Torr	Aus- sehen $n_D^{20}$	Ausb. in g (% d.Th.)	Formel (Mol.- Gew.)	N ber. gef.	°C *)
-buten-(3)-ol-(2)	22.4 (0.4)	75/ $2 \cdot 10^{-2}$	gelbl. Öl 1.5252	16.4 (27.5)	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	9.39 (149.2)	–
-penten-(3)-ol-(2)	28.0 (0.4)	115/ 0.5	gelbl. Öl 1.5290	28.4 (43.5)	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$	8.58 (163.2)	207 (Zers.)
-4-phenyl- buten-(3)-ol-(2)	52.8 (0.4)	Schmp. 82.5 (aus P.-Ae.)	farbl. Krist. —	48.0 (53.3)	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$	6.22 (225.3)	166

\*) Schmelzpunkt des Reineckats

Tab. 3. 2-[Pyridyl-(2)]-1-aryl-äthanole

2-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) -aldehyd	Schmp. °C	Aussehen [Ausb. in g (% d. Th.)]	Formel (Mol.- Gew.)	N ber.	N gef.	°C **)
-1-[4-methoxy-phenyl]-äthanol	54.4 (0.4) Anis-	108 (aus P.-Äe.)	farbl. Spieße [34.5 (37.6)]	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (229.3)	6.11	6.08	238.5
-1-[4-dimethyl-amino-phenyl]-äthanol	59.7 (0.4) <i>p</i> -Dimethylamino- benz-	126 (aus P.-Äe.)	gelbl. Nädel- chen [46.1 (47.6)]	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (242.3)	11.56	11.65	170.5
-1-[2-chlor-phenyl]-äthanol *)	56.2 (0.4) <i>o</i> -Chlor-benz-	Sdp. 0.5 120	zähe, gelb- orange Flüss. [16.6 (17.8)]	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClNO (233.7)	5.99	5.74	149
-1-[4-brom-phenyl]-äthanol	14.8 (0.08) <i>p</i> -Brom-benz-	129	farbl. Krist. [2.5 (11.2)]	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> BrNO (278.1)	5.04	4.85	150

\*)  $n_D^{20}$ : 1.5865

\*\*) Schmelzpunkt des Reineckats

Tab. 4. 1-[Pyridyl-(2)]-2-alkyl-alkanole-(2) (gelbliche Öle)

1-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) -keton	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$ Ausb. in g (% d. Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber.	N gef.	°C *)
-2-methyl-pentanol-(2)	34.5 (0.4) Methyl-n-propyl-	60/ 3 · 10 <sup>-2</sup>	1.5039 37.2 (51.9)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO (179.3)	7.82	7.95	147
-2-methyl-hexanol-(2)	40.0 (0.4) Methyl-n-butyl-	72–73/ 8 · 10 <sup>-3</sup>	1.4958 43.9 (56.8)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO (193.3)	7.25	7.24	143 bis 144
-2-methyl-heptanol-(2)	22.8 (0.2) Methyl-n-amyl-	71/ 10 <sup>-2</sup>	1.4971 22.1 (53.3)	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO (207.3)	6.76	6.62	140
-2-methyl-undecanol-(2)	68.1 (0.4) Methyl-n-nonyl-	85/ 1.5 · 10 <sup>-2</sup>	1.4909 46.0 (43.7)	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> NO (263.4)	5.32	5.33	141
-2-äthyl-butanol-(2)	34.5 (0.4) Diäthyl-	53–54/ 10 <sup>-1</sup>	1.5075 32.5 (45.3)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO (179.3)	7.82	7.67	139
-2-äthyl-pentanol-(2)	35.0 (0.35) Äthyl-n-propyl-	70/ 0.8	1.5178 18.3 (27.1)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO (193.3)	7.25	7.26	134
-2-n-propyl-hexanol-(2)	44.8 (0.35) n-Propyl-n-butyl-	73/ 7 · 10 <sup>-3</sup>	1.5071 37.8 (48.8)	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO (221.3)	6.33	6.54	156.5
-2-n-amyl-heptanol-(2)	25.5 (0.14) Di-n-amyl-	78/ 0.5	1.5030 13.8 (37.4)	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> NO (263.4)	5.32	5.63	—
-2,3,3-tri-methyl-butanol-(2)	40.0 (0.4) Pinakolin	65–66/ 3.5 · 10 <sup>-3</sup>	1.5035 43.0 (55.6)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO (193.3)	7.25	6.99	155

\*) Schmelzpunkt des Reineckats

Tab. 5. 1-[Pyridyl-(2)]-2-alkyl-alkenole-(2) (gelbliche Öle)

1-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) Carbonylverb.	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$ Ausb. in g (% d.Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber.	N gef.	°C *)
-2,4-dimethyl- penten-(3)- ol-(2)	39.3 (0.4) Mesityloxyd	64/ 2.5 · 10 <sup>-3</sup>	1.5187 33.6 (43.9)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO (191.3)	7.32	7.30	127
-2-methyl- hepten-(3)- ol-(2)	22.4 (0.2) Butyldenaceton	83 – 86/ 0.8	1.5085 18.9 (46.0)	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO (205.3)	6.82	6.58	125

\*) Schmelzpunkt des Reineckats

Tab. 6. 1-[ $\alpha$ -Picolyl]-cycloalkanole-(1) (gelbliche Öle)

1-[ $\alpha$ -Picolyl]-	eingesetzt g (Mol) Cycloalkanon	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$ Ausb. in g (% d.Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber.	N gef.	°C *)
-cyclopentanol-(1)	33.6 (0.4) Cyclopentanon	108/0.5	1.5280 39.0 (55.0)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO (177.2)	7.90	7.94	139 bis 140
-cyclohexanol-(1)	39.3 (0.4) Cyclohexanon	115/0.5	1.5320 41.0 (53.6)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO (191.3)	7.32	7.38	145

\*) Schmelzpunkt des Reineckats

Tab. 7. 1-[Chinolyl-(2)]-alkanole-(2) (rote Öle)

1-[Chinolyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) Carbonylverb.	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Ausb. in g (% d.Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber.	N gef.
-pentanol-(2)	28.8 (0.4) n-Butyraldehyd	101 – 103/ 5 · 10 <sup>-2</sup>	1.5791	20.3 (23.5)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO (215.3)	6.51	6.43
-hexanol-(2)	25.8 (0.3) n-Valeraldehyd	103 – 105/ 3 · 10 <sup>-2</sup>	1.5840	16.1 (23.3)	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO (229.3)	6.11	6.11
-2-methyl- pentanol-(2)	34.5 (0.4) Methyl-n-propyl- keton	103 – 105/ 10 <sup>-2</sup>	1.5787	9.4 (10.2)	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO (229.3)	6.11	6.55

Tab. 8. 1-[Pyridyl-(2)]-alkanol-(2)-N-oxyde  
(zähe, gelbe Flüssigkeiten, das Undecanol-(2)-Derivat ist orangefarben)

1-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) freie Base	Sdp. °C/Torr	Ausb. in g (% d.Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber.	N gef.
-butanol-(2)-N-oxyd	15.1 (0.1)	126 – 127/ 2.5 · 10 <sup>-2</sup>	4.7 (28.1)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (167.2)	8.38	8.12
-3-methyl-butanol-(2)- N-oxyd	16.5 (0.1)	150 – 155/ 2.5 · 10 <sup>-2</sup> Schmp. 56.5	7.8 (43.0)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (181.2)	7.73	7.79
-undecanol-(2)-N-oxyd	24.9 (0.1)	188/ 2 · 10 <sup>-2</sup>	4.8 (18.1)	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> (265.4)	5.28	5.18
-2-methyl-heptanol-(2)- N-oxyd	20.7 (0.1)	124 – 127/ 8 · 10 <sup>-3</sup>	4.7 (21.1)	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (223.3)	6.27	6.35

2--3 Tropfen/Sek. gegeben. Das Lösungsmittel wird verjagt und der Rückstand 5 Stdn. bei  $10^{-1}$  Torr ent gast, wobei das N-Oxyd allmählich auskristallisiert. Auf Ton wird von Schmieden befreit und aus Essigester umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 109°, Ausb. 5.1 g (20.3% d. Th.).



Die in Tab. 8 aufgeführten N-Oxyde wurden ebenfalls nach Vorschrift 2. erhalten.

3. Reduktion des 1-[Pyridyl-(2)]-2-methyl-heptanol-(2)-N-oxyds: 11.2 g (0.05 Mol) N-Oxyd werden in 25 ccm 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 4.0 g Zink reduziert. Man erwärmt 8 Stdn. auf 70°, macht das Filtrat vom unverbrauchten Zink mit Natriumcarbonat alkalisch, äthert aus, verjagt das Lösungsmittel und destilliert. Ausb. 5.8 g (56.0% d. Th.). Das Produkt ist mit dem in Tab. 4 aufgeführten 1-[Pyridyl-(2)]-2-methyl-heptanol-(2) identisch.

4. Reduktion des 1-[Pyridyl-(2)]-3-methyl-butanol-(2)-N-oxyds: Die Lösung von 10.9 g (0.06 Mol) N-Oxyd in einem Gemisch von 120 ccm Eisessig und 12 ccm Acetanhydrid nimmt mit 2.0 g Raney-Nickel in der Schüttelente bei Raumtemperatur in 11 Stdn. die theoret. Wasserstoff-Menge auf. Das Filtrat vom Katalysator wird nach Zugabe von Salzsäure i. Vak. eingeengt. Mit verd. Natronlauge wird Nickelhydroxyd ausgefällt und abfiltriert. Der Niederschlag sowie die wäßrige Lösung werden mit Äther extrahiert. Das aus den vereinigten Extrakten gewonnene Produkt ist mit dem in Tab. 1 aufgeführten 1-[Pyridyl-(2)]-3-methyl-butanol-(2) identisch; Ausb. 6.8 g (68.6% d. Th.).

5. Spaltung des 1-[Pyridyl-(2)]-2-methyl-hexanols-(2) in *a*-Picolin und Methyl-n-butylketon: 19.3 g (0.1 Mol) der Verbindung werden mit 3.9 g gepulvertem Kaliumhydroxyd gemischt und bei  $10^{-1}$  Torr fraktioniert. Die Vorlage wird mit Kohlendioxyd und Aceton gekühlt und hierin das gesamte Destillat aufgefangen. Es wird bis zur sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt, die gebildeten Schichten werden getrennt. Das Methyl-n-butylketon wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert (Sdp. 127°), Semicarbazone, Schmp. 120°, Misch-Schmp. 119.5–120°. Ausb. 8.0 g (80.0% d. Th.).

Die wäßrige, saure Schicht versetzt man bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit Natriumhydroxyd, trennt die erneut entstandenen Schichten und extrahiert die wäßrige Schicht mit Benzol. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbliebene Rückstand des Extraktes wird getrocknet und fraktioniert. Ausb. 7.5 g (80.7% d. Th.) an *a*-Picolin, charakterisiert durch Sdp. 128.5–129.5°, N-Analyse,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{HgCl}_2$  vom Schmp. und Misch-Schmp. 154.5° sowie N-Analyse des letzteren Produktes.

Tab. 9. Spaltung weiterer 1-[Pyridyl-(2)]-2-alkyl-alkanole-(2)

Gespaltenes 1-[Pyridyl-(2)]-	<i>a</i> -Picolin % d.Th.	Keton	% d.Th.
-2-methyl-pentanol-(2)	72.3	Methyl-n-propylketon	68.7
-2-methyl-heptanol-(2)	78.4	Methyl-n-amylketon	81.0
-2-methyl-undecanol-(2)	76.0	Methyl-n-nonylketon	73.8
-2.3.3-trimethyl-butanol-(2)	76.3	Pinakolin	75.0
-2.4-dimethyl-penten-(3)-ol-(2)	78.2	Mesityloxyd	79.0
-2.2-diphenyl-äthanol-(2)	82.5	Benzophenon	81.8

6. 1-[Pyridyl-(2)]-2-äthyl-äthylen erhält man durch 1 stdg. Erwärmen von 15.1 g (0.1 Mol) 1-[Pyridyl-(2)]-butanol-(2) mit 3.0 g gepulvertem Kaliumhydroxyd bei  $10^{-1}$  Torr auf 30–40° und folgende Destillation bei 88–89°/12 Torr als wasserklare Flüssigkeit. Ausb. 10.7 g (81.2% d. Th.).  $n_D^{20}$  1.5346.



Die in Tab. 10 aufgeführten Verbindungen sind nach der unter 6. angegebenen Vorschrift dargestellt worden.

Tab. 10. 1-[Pyridyl-(2)]-2-alkyl-äthylen (farblose Flüssigkeiten)

1-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol)	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Ausb. in g (% d. Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber. gef. °C *)	
-2-n-propyl-äthylen	16.5 (0.1)	65–66/	1.5312	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N	9.52	9.38	149.5
-pentanol-(2)		10 <sup>-1</sup>	10.5 (71.3)		(147.2)		
-2-n-butyl-äthylen	17.9 (0.1)	79/	1.5235	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N	8.69	8.38	132
-hexanol-(2)		10 <sup>-1</sup>	11.5 (71.3)		(161.2)		
-2-n-pentyl-äthylen	19.3 (0.1)	112/	1.5162	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N	7.99	7.67	130
-heptanol-(2)		5 · 10 <sup>-1</sup>	11.0 (62.8)		(175.3)		
-2-n-hexyl-äthylen	15.6 (0.075)	108–110/	1.5150	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N	7.40	7.50	124
-octanol-(2)		9 · 10 <sup>-2</sup>	9.8 (69.0)		(189.3)		
-2-n-heptyl-äthylen	22.1 (0.1)	115/	1.5113	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N	6.89	6.74	131
-nonanol-(2)		8 · 10 <sup>-2</sup>	13.3 (65.4)		(203.3)		
-2-n-octyl-äthylen	11.8 (0.05)	115/	1.5151	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N	6.45	6.30	131
-decanol-(2)		3 · 10 <sup>-2</sup>	8.2 (75.6)		(217.3)		
-2-n-nonyl-äthylen	24.9 (0.1)	144–147/	1.5059	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N	6.05	5.86	124
-undecanol-(2)		10 <sup>-1</sup>	16.5 (71.3)		(231.4)		
-2-n-undecyl- äthylen	11.1 (0.04)	156–159/	1.5042	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> N	5.40	5.59	125
-tridecanol-(2)		10 <sup>-1</sup>	6.6 (63.6)		(259.4)		
-2-isopropyl- äthylen	16.5 (0.1)	42/	1.5223	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N	9.52	9.38	147
-3-methyl- butanol-(2)		3 · 10 <sup>-2</sup>	10.0 (67.9)		(147.2)		
-2-[1-methyl- n-decyl-(1)]-äthylen	19.4 (0.07)	135/	1.4977	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> N	5.40	5.24	—
-3-methyl- dodecanol-(2)		8 · 10 <sup>-2</sup>	9.6 (52.9)		(259.4)		

\* Schmelzpunkt des Reineckats

7. 1-[Pyridyl-(2)]-2-n-methyl-2-n-amyl-äthylen: Die Lösung von 20.7 g (0.1 Mol) 1-[Pyridyl-(2)]-2-methyl-heptanol-(2) in 100 ccm Eisessig wird mit 25 ccm konz. Schwefelsäure unter gutem Rühren 3–5 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 250 ccm Wasser verdünnt und nochmals 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, ausgeäthert und das Äthylen aus den vereinigten und wieder abgedampften Extrakten bei 145–148°/18 Torr in einer Ausb. von 15.0 g (79.2% d. Th.) als farblose Flüssigkeit destilliert.  $n_D^{20}$  1.5150.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N (189.3) Ber. N 7.40 Gef. N 7.43

Nach dieser Methode dargestellte 1-[Pyridyl-(2)]-2,2-dialkyl-äthylen sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11. 1-[Pyridyl-(2)]-2,2-dialkyl-äthylen (farblose Flüssigkeiten)

1-[Pyridyl-(2)]- äthylen	eingesetzt g (Mol)	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Ausb. in g (% d. Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber. gef.	
-2-methyl- 2-n-nonyl-	26.3 (0.1)	86/	1.5062	19.0 (77.4)	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> N (245.4)	5.71	5.85
-2-methyl- undecanol-(2)		2 · 10 <sup>-2</sup>					
-2,2-diäthyl-	17.9 (0.1)	102–103/	1.5211	12.5 (77.5)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N (161.2)	8.69	8.77
-2-äthyl- butanol-(2)		12					

8. Die *1-[Pyridyl-(2)]-butadiene-(1.3)* werden nach der unter 6. angegebenen Methode dargestellt und sind in Tab. 12 aufgeführt.

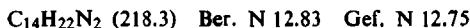
Tab. 12. *1-[Pyridyl-(2)]-butadiene-(1.3)*

<i>1-[Pyridyl-(2)]-butadiene-(1.3)</i>	eingesetzt g (Mol) <i>1-[Pyridyl-(2)]-</i>	Sdp. °C/ Torr	Aussehen $n_D^{20}$	Ausb. in g (%d. Th.)	Formel (Mol.-Gew.)	N ber.	N gef. °C **)
-buta- dien-(1.3)	14.9 (0.1)	82/ 2.5 · 10 <sup>-2</sup>	farbl. Flüss. 1.5953	11.0 (83.9)	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N (131.2)	10.68	10.37 166
-4-methyl- buta- dien-(1.3)	16.3 (0.1)	99–101/ 8 · 10 <sup>-2</sup>	farbl. Flüss. 1.6163	8.2 (56.5)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N (145.2)	9.65	9.39 115
-4-phenyl- buta- dien-(1.3) *)	22.5 (0.1)	Schmp. 121 (aus P.-Ae.)	gelbe Prismen	9.2 (44.4)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N (207.3)	6.76	6.49 196

\*) Hierbei wird das Alkenol mit 4.5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd gemischt und 1 Stde. auf 75°/10<sup>-2</sup> Torr erwärmt. Die entstehende Schmelze wird nach dem Abkühlen und Zerkleinern mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus P.-Ac. (110–120°) umkristallisiert.

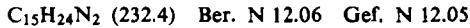
\*\*) Schmelzpunkt des Reineckats.

9. *1-[Pyridyl-(2)]-2-piperidino-n-butanol*: 13.3 g (0.1 Mol) *1-[Pyridyl-(2)]-2-äthyl-äthylen* werden mit 5.1 g (0.06 Mol) *Piperidin* und 0.57 ccm (0.01 Mol) Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, danach wird eine bezüglich des Eisessigs überschüssige Menge Kaliumcarbonat zugesetzt. Durch Fraktionierung wird das Produkt bei 157–158°/11 Torr in einer Ausbeute von 1.3 g (9.9% d. Th.) als gelbes Öl gewonnen.  $n_D^{20}$  1.5130.

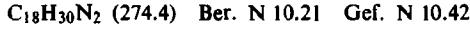


Bei 25 stdg. Reaktionszeit werden 3.5 g (26.7% d. Th.), ebenso im 200-ccm-Glasautoklaven bei 155° 33.6% d. Th. erhalten.

10. *1-[Pyridyl-(2)]-2-piperidino-n-pentan* entsteht analog 9. aus 7.7 g (0.09 Mol) *Piperidin* und 22.1 g (0.15 Mol) *1-[Pyridyl-(2)]-2-n-propyl-äthylen* mit 0.9 ccm (0.015 Mol) Eisessig durch 25 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Ausb. 5.6 g (26.8% d. Th.); Sdp. 106–107°/8 · 10<sup>-2</sup> Torr;  $n_D^{20}$  1.5153.



11. *1-[Pyridyl-(2)]-2-piperidino-n-octan* erhält man aus 7.7 g (0.09 Mol) *Piperidin* und 28.4 g (0.15 Mol) *1-[Pyridyl-(2)]-2-n-hexyl-äthylen* mit 0.9 ccm (0.015 Mol) Eisessig bei 25 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Ausb. 5.6 g (22.7% d. Th.); Sdp. 126–128°/1.3 · 10<sup>-2</sup> Torr;  $n_D^{20}$  1.5061.



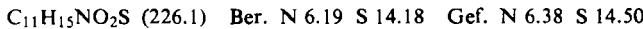
12. *{1-[Pyridyl-(2)]-butyl-(2)}-n-propyl-sulfid*: 26.6 g (0.2 Mol) *1-[Pyridyl-(2)]-2-äthyl-äthylen* werden 25 Stdn. mit 15.2 g *n-Propylmercaptan* und 1.2 ccm Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Die Destillation bei 75°/10<sup>-2</sup> Torr ergibt 35.6 g (85.0% d. Th.);  $n_D^{20}$  1.5220.



Analog 12. werden die in Tab. 13 aufgeführten Verbindungen dargestellt.

13. *{1-[Pyridyl-(2)]-butyl-(2)}-mercaptopessigsäure*: 18.5 g (0.2 Mol) *Thioglykolsäure* werden mit 26.6 g (0.2 Mol) *1-[Pyridyl-(2)]-2-äthyl-äthylen* und 1 ccm Eisessig 25 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Produkt bei 81–82°/10<sup>-1</sup> Torr destilliert. Das Destillat erstarrt

nach kurzer Zeit; es wird aus einem Gemisch von 1 Tl. P.-Ae. (110–120°) und 2 Tln. Äther umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 78°; Ausb. 19.8 g (43.8 % d. Th.).



Die in Tab. 14 angegebenen Pyridylmercaptoessigsäuren werden nach dieser Methode dargestellt.

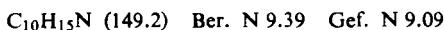
Tab. 13. 1-[Pyridyl-(2)]-butyl-(2)-alkyl/aryl-sulfide (gelbe Öle)

1-[Pyridyl-(2)]-butyl-(2)-	aus Moläquivalenten des 1-[Pyridyl-(2)]-2-äthyl-äthylens und	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Ausb. % d. Th.	Formel (Mol.-Gew.)	N ber. gef.
-n-butyl-sulfid	n-Butylmercaptan	174/ 18	1.5190	71.9	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NS}$ (223.4)	6.27 6.52
-isobutyl-sulfid	Isobutylmercaptan	165/ 12	1.5109	55.3	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NS}$ (223.4)	6.27 6.34
-n-octyl-sulfid	n-Octylmercaptan	86–88/ $3 \cdot 10^{-2}$	1.5037	65.4	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NS}$ (279.5)	5.01 4.95
-benzyl-sulfid	Benzylmercaptan	101–103/ $3 \cdot 10^{-2}$	1.5719	78.9	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NS}$ (257.4)	5.44 5.61
-phenyl-sulfid	Thiophenol	95/ $5 \cdot 10^{-3}$	1.5891	50.8	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NS}$ (243.4)	5.76 5.76
-o-tolyl-sulfid	o-Thiokresol	98–100/ $4 \cdot 10^{-4}$	1.5840	66.9	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NS}$ (257.4)	5.44 5.55
-p-tolyl-sulfid	p-Thiokresol	97/ $5 \cdot 10^{-3}$	1.5800	76.8	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NS}$ (257.4)	5.44 5.39

Tab. 14. {1-[Pyridyl-(2)]-alkyl-(2)}-mercaptoessigsäuren (farblose Kristalle)

1-[Pyridyl-(2)]-...-mercapto-essigsäure	aus Moläquivalenten der Thioglykolsäure und des 1-[Pyridyl-(2)]-	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Formel (Mol.-Gew.)	N ber. gef.
-nonyl-(2)-	-2-n-heptyl-äthylens	64	52.5	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ (295.4)	4.74 4.95
-decyl-(2)-	-2-n-octyl-äthylens	95	41.1	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$ (309.5)	4.53 4.61
-dodecyl-(2)-	-2-n-decyl-äthylens	106	36.9	$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$ (337.5)	4.15 4.27
-tridecyl-(2)-	-2-n-undecyl-äthylens	93	7.7	$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{S}$ (351.5)	3.99 4.14

14. *1-[Pyridyl-(2)]-n-pentan*: 7.4 g (0.05 Mol) *1-[Pyridyl-(2)]-2-n-propyl-äthylens* nehmen in 74 ccm Essigester mit 2.0 g methanolfeuchtem Raney-Nickel in der Schüttelente bei Raumtemperatur während 7 Stdn. 1.12 l Wasserstoff auf. Das Filtrat vom Katalysator wird vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 6.2 g (83.1 % d. Th.). Sdp.<sub>15</sub> 96–99°,  $n_D^{20}$  1.4861.



Die weiteren nach dieser Methode dargestellten Pyridylalkane zeigen Tab. 15.

#### 15. *1-[Piperidyl-(2)]-3-methyl-n-butan*

a) Die Lösung von 10.4 g (0.07 Mol) *1-[Pyridyl-(2)]-3-methyl-n-butan* in 200 ccm absol. Äthanol wird mit 40 g Natrium behandelt. Nach Vernichtung des Restnatriums wird mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden abgedampft und

Tab. 15. 1-[Pyridyl-(2)]-alkane (farblose Flüssigkeiten)

1-[Pyridyl-(2)]-	eingesetzt g (Mol) 1-[Pyridyl-(2)]-... äthylen	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Ausb. in g (% d. Th.)	Formel (Mol.- Gew.)	N ber. gef.
-n-hexan	8.1 (0.05) -2-n-butyl-	126/ 25	1.4868	7.1 (87.0)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N (163.3)	8.58 8.49
-n-heptan	8.8 (0.05) -2-n-amyl-	129/ 15	1.4851	8.1 (91.4)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N (177.3)	7.90 8.02
-n-octan	9.5 (0.05) -2-n-hexyl-	140 – 143/ 16	1.4825	8.6 (89.9)	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N (191.3)	7.32 7.33
-n-nonan	7.1 (0.035) -2-n-heptyl-	166 – 168/ 30	1.4829	6.1 (84.9)	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N (205.3)	6.82 6.94
-n-decan	4.4 (0.02) -2-n-octyl-	178 – 179/ 24	1.4862	3.95 (90.0)	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N (219.4)	6.39 6.46
-n-undecan	5.8 (0.025) -2-n-nonyl-	180 – 182/ 25	1.4800	4.1 (70.3)	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N (233.4)	6.00 6.03
-n-tridecan	2.1 (0.008) -2-n-undecyl-	197 – 200/ 18	1.4838	1.8 (86.1)	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> N (261.4)	5.36 5.56
-3-methyl-n-butanol	7.4 (0.05) -2-isopropyl-	90 – 92/ 15	1.4892	6.4 (85.8)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N (149.2)	9.39 9.26
-3-methyl-n-dodecan	3.9 (0.015) 2-[1-(methyl)- n-decyl-(1)]-	201/ 15	1.4830	3.4 (86.7)	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> N (261.4)	5.36 5.25
-2-methyl-n-heptan	9.5 (0.05) -2-methyl-2-n-amyl-	129 – 130/ 17	1.4899	8.6 (89.9)	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N (191.3)	7.32 7.18
-2-methyl-n-undecan	12.3 (0.05) -2-methyl-2-n-nonyl-	96 – 97/ 5 · 10 <sup>-2</sup>	1.4841	12.0 (97.0)	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N (247.4)	5.66 5.69
-2-äthyl-n-butanol	8.1 (0.05) -2,2-diäthyl-	112 – 115/ 25	1.4929	7.2 (88.2)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N (163.3)	8.58 8.54

das Piperidylalkan in einer Ausbeute von 5.4 g (49.7 % d. Th.), Sdp.<sub>16</sub> 90 – 93°, als farbloses, dumpf riechendes Öl destilliert.  $n_D^{20}$  1.4683.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N (155.3) Ber. N 9.02 Gef. N 9.10

b) Nach der eben beschriebenen Methode werden aus 11.0 g (0.075 Mol) 1-[Pyridyl-(2)]-2-isopropyl-äthylen mit 40 g Natrium in 200 ccm Äthanol 6.8 g (58.4 % d. Th.) des Piperidyl-alkans, ausgewiesen durch Siedepunkt, N-Bestimmung und Brechungsindex erhalten.

In Tab. 16 sind die weiteren dargestellten Piperidylalkane aufgeführt.

Tab. 16. 1-[Piperidyl-(2)]-alkane (farblose, dumpf riechende Öle)

1-[Piperidyl-(2)]-	aus dem entsprach. g (Mol)	Pyridyl- alkan -äthylen	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Ausb. in g (% d. Th.)	Formel (Mol.- Gew.)	N ber. gef.
-n-pentan	11.9 (0.08) 11.0 (0.075)	-alkan -äthylen	113/ 32	1.4621	5.1 (41.1) 6.3 (54.1)	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N (155.3)	9.02 8.82
-n-octan	7.7 (0.04) 9.5 (0.05)	-alkan -äthylen	147/ 13	1.4622	4.5 (57.0) 6.5 (65.9)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N (197.4)	7.09 6.76
-n-nonan	10.2 (0.05)	-äthylen	164 – 167/ 21	1.4688	5.3 (50.2)	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N (211.4)	6.63 6.37
-n-undecan	11.6 (0.05)	-äthylen	186 – 189/ 15	1.4698	6.3 (52.6)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N (239.4)	5.85 5.73