

CCA - 141

547.821.4

Über die Bildung von 3,4-Diäthyl-pyridin beim Erhitzen des Dihydrogentianins mit Selen*

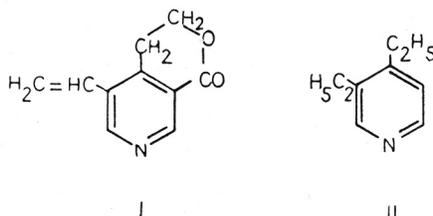
M. Proštenik

Chemisches Institut der Medizinischen Fakultät, Universität Zagreb,
Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Eingegangen am 24. November 1958

Die Struktur des leicht zugänglichen Alkaloids Gentianin (I) ist in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern eindeutig aufgeklärt worden¹⁻⁶. Die Konstitution I wurde auch durch die Synthese bewiesen^{6,8}.

Im Laufe einiger Untersuchungen über das Gentianin, haben wir die Dihydrobase — hergestellt durch die katalytische Hydrierung von I — mit schwarzem Selen bei 330° bis 340° erhitzt. Dabei wurde das 3,4-Diäthylpyridin (II) in einer Ausbeute von 73% erhalten. Das Gentianin selbst lieferte II in sehr schlechter Ausbeute unter den gleichen Bedingungen. Die ölige Base wurde mit dem authentischen Präparat verglichen. Zur Identifizierung und weiteren Charakterisierung dienten das Pikrat, das Styphnat, das Pikrolonat und das Hexachloroplatinat.



Die Bildung von II stellt in der Tat eine Reduktion dar. Die Hydrierungseffekte sind bei der katalytischen Dehydrierung oder bei der Dehydrierung mit chemischen Mitteln (Selen-Dehydrierung) schon manchmal beobachtet worden und sind u. a. der Disproportionierungsvorgängen zuzuweisen.

Diese Reaktion erlaubt in kurzer Zeit — in zwei Reaktionsstufen ausgehend von Gentianin — und ohne mühsame Fraktionierungen kleinere Mengen reines 3,4-Diäthylpyridin zu gewinnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Das Gentianin wurde aus Herba Centauri minoris (»Biljana«, Zagreb) in einer Ausbeute von 0,7—0,8%, berechnet auf die getrocknete Droge, isoliert³.

3,4-Diäthylpyridin (II)

2 g Dihydrogentianin⁶ wurden mit 6 g schwarzem Selen gut vermischt und in einem modifizierten Hückmann-Kolben unter Durchleiten von Stickstoff 1 Stde.

* V. Mitteil. über die Homologen des Pyridins; IV. Mitteil.: M. Proštenik und L. Filipović, Arhiv. kem. 21 (1949) 175.

im Metallbad auf 330—340° erhitzt. Das Destillat (etwa 1,5 ml) und der Kolbenrückstand wurden mit 5 ml Salzsäure (1:1) versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die dunkel gefärbte, saure Lösung mit konz. Kalilauge alkalisch gemacht. Die Wasserdampfdistillation lieferte ein Öl, welches in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Äthers hinterblieb die Base, die bei 95° und 20 mm Torr. destillierte. 1,12 g (73,2% d. Th.).

Anal. 5,330 mg Subst.: 0,510 ml N₂ (29°, 747 mm)
C₉H₁₃N (135,2) Ber.: N 10,36 Gef.: N 10,63%

Das Pikrat kristallisierte aus Methanol in gelben, glitzernden Blättchen, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel den Schmp. 137° zeigten. Misch-Schmp. mit dem authent. Pikrat (Schmp. 139°)⁹; 137—138°.

Anal. 8,625 mg Subst.: 15,82 mg CO₂, 3,37 mg H₂O
3,145 mg Subst.: 0,431 ml N₂ (22,5°, 744 mm)
C₁₅H₁₆N₄O₇ (364,3) Ber.: C 49,45; H 4,43; N 15,38%
Gef.: C 50,06; H 4,37; N 15,50%

Das Styphnat kristallisierte aus Äthanol in gelben Blättchen vom Schmp. 137°.

Anal. 8,440 mg Subst.: 14,77 mg CO₂, 3,17 mg H₂O
4,250 mg Subst.: 0,536 ml N₂ (21°, 758 mm)
C₁₅H₁₆N₄O₈ (380,3) Ber.: C 47,37; H 4,24; N 14,73%
Gef.: C 47,76; H 4,20; N 14,61%

Das Pikrolonat kristallisierte aus Äthanol in gelben verfilzten Nadeln vom Schmp. 167°.

Anal. 8,860 mg Subst.: 18,60 mg CO₂, 3,92 mg H₂O
3,520 mg Subst.: 0,548 ml N₂ (22,5°, 744 mm)
C₁₉H₂₁N₅O₅ (399,4) Ber.: C 57,13; H 5,30; N 17,54%
Gef.: C 57,29; H 4,95; N 17,61%

Das Hexachloroplatinat kristallisierte aus salzsäurehaltigem Wasser und schmolz bei 191° (Zers.).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Frau M. Munk-Weinert ausgeführt.

Diese Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

LITERATUR

1. N. F. Proskurnina, *Zhur. Obsheĭ Khim.* **14** (1944) 1148.
2. N. F. Proskurnina, V. V. Shpanov und R. A. Konovalova, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **66** (1949) 437.
3. V. V. Feofilaktov und A. I. Ban'kovskii, *Farmatsiya* **9** (1946) 10.
4. M. S. Rabinovitsch und R. A. Konovalova, *Zhur. Obsheĭ Khim.* **18** (1948) 1510.
5. R. S. R. Iyer, B. Pathak und A. K. Bose, *Naturwiss.* **43** (1956) 251.
6. T. R. Govindachari, K. Nagarajan und S. Rajappa, *J. Chem. Soc.* **1957**, 551.
7. N. F. Proskurnina und V. V. Shpanov, *Zhur. Obsheĭ Khim.* **26** (1956) 936.
8. T. R. Govindachari, K. Nagarajan und S. Rajappa, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2725.
9. W. Koenigs, *Ber.* **38** (1905) 3049.

IZVOD**O stvaranju 3,4-dietil-piridina grijanjem dihidrogencijanina sa selenom***M. Proštenik*

3,4-Dietil-piridin (II) pripremljen je grijanjem dihidrogencijanina sa selenom kod 330—340° s iskorištenjem od 73%. Baza, t. v. 20 mm 95°, uspoređena je s autentičnim uzorkom, te identificirana i karakterizirana s pomoću pikrata, t. t. 137—138°, stifnata, t. t. 137°, pikrolonata, t. t. 167°, i heksakloroplatinata, t. t. 191° (rasp.).

ZAVOD ZA KEMIJU
MEDICINSKI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 24. studenoga 1958.