

den Stufen Mo^{VI} — Mo^{V} und Mo^{V} — Mo^{III} entsprechen. Es wurde das interessante Verhalten der polarographischen Reduktion des Molybdates in 0,05—1 M Schwefelsäure studiert. Bei allmählicher Konzentrationserhöhung des Molybdates kommt es zur Aufteilung der ersten Welle in zwei und später in drei Wellen.

In die Redaktion eingelangt den 13. X. 1954

LITERATÚRA

1. Uhl F. A., Z. anal. Chem. 110, 102 (1937). 2. Stackelberg v. M., Klinger P., Koch W., Krath E., Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2, 59 (1939). 3. Kanevskij E. A., Svartsburd L. A., Zavod. Lab. 9, 283 (1940). 4. Nichols M. L., Lewis H., Rogers, Ind. Eng. Chem. 16, 137 (1944). 5. Boltz D. F., deVries, Millon M. G., Anal. Chem. 21, 563 (1949). 6. Vlček A., Disertace, Univ. Karlova, Praha 1950. 7. P řibil R., Blažek A., Chem. Listy 45, 430 (1951). 8. Kolthoff I. M., Parry E. P., Sborník I. mezinár. polarografického sjezdu, I. část, Praha 1951, 145. 9. Kolthoff I. M., Parry E. P., J. am. chem. Soc. 73, 5315 (1951). 10. Beneš J., Chem. Zvesti 9, 277 (1955). 11. Jander G., Jahr K., Heukeshoven, Z. anorg. allgem. Chem. 194, 383 (1930). 12. Rosenheim A., Z. anorg. Chem. 79, 293 (1913). 13. Doucet Y., Chem. Zbl. 114, II, 1263 (1943). 14. Travers A., Malaprade, C. r. Acad. Sci. 183, 292 (1926). 15. Bye H., Ann. Chim. 20, 465 (1945).

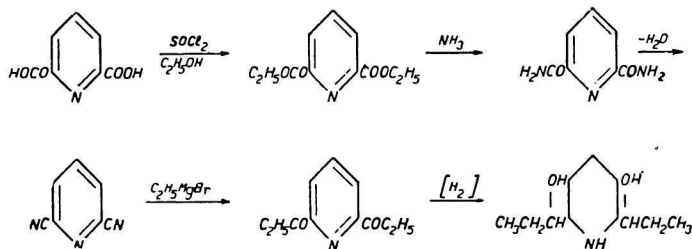
Došlo do redakcie 13. X. 1954

SYNTÉZA NIEKTORÝCH DERIVÁTOV ALKALOIDOV VI

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Ústav chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V rámci výskumu niektorých 2,6-disubstituovaných pyridínových derivátov sme 2,6-bis-*n*- α -hydroxypropylpiperidín syntetizovali takto:



Reakciou diesteru kyseliny dipikolínovej s vodným amoniakom vzniká príslušný diamid, ktorý po dehydratácii prechádza na požadovaný dinitril. Reakciou získaného produktu s Grignardovým činidlom pripraveným z etyl-

bromidu sa získava 2,6-bis-propionylpyridín, ktorý po katalytickej hydrogenácii dá 2,6-bis-*n*- α -hydroxypropylpiperidín.

Vzhľadom na to, že niektoré fyzikálno-chemické údaje medziproduktov známych z literatúry nesúhlasia s našimi stanovenými hodnotami, uvádzame v pokusnej časti prípravu všetkých medziproduktov a ich analytické zhodnotenie.

Pokusná časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Dipikolínan etylnatý:

40,8 g (0,2 mólu) dichloridu kyseliny dipikolínovej sa rozpustí v 200 ml absolútneho benzénu a do roztoku sa za miešania pridá 200 ml absolútneho etanolu. Po trojhodinovom státi sa reakčná zmes zriedi 700 ml vody, zneutralizuje tuhou sódou, benzénová vrstva sa oddelí a vodná vyextrahuje benzénom. Spojené benzénové vrstvy sa po vysušení podrobia vákuovej frakčnej destilácii.

Výťažok 40 g, t. j. 90 % požadovaného produktu s b. $v_{13} = 177\text{—}179\text{ }^{\circ}\text{C}$,
b. $v_1 = 138\text{—}140\text{ }^{\circ}\text{C}$,
b. t. = $44\text{—}45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pre $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ je teoreticky N = 6,27 %,
nájdene N = 6,33 %.

Diamid kyseliny dipikolínovej:

20 g východiskového dietylésteru sa zmieša s 50 ml 28 %-ného vodného amoniaku a reakčná zmes sa za občasného premiešania nechá stáť 12 hodín. Po skončení reakcie sa vylúčený produkt odsaje a prekryštaluje z malého množstva etanolu.

Výťažok 12,8 g, t. j. 90 % diamidu s b. t. = $319\text{—}320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (etanol). Literatúra [1] udáva b. t. = $295,5\text{—}297\text{ }^{\circ}\text{C}$, literatúra [2] udáva b. t. = $302\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pre $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ je teoreticky N = 25,44 %,
nájdene N = 25,58 %.

Dinitril kyseliny dipikolínovej:

Do 100 ml absolútneho pyridínu sa pridá 32 g (20 ml) POCl_3 a za miešania sa prisype 16,5 g (0,1 mólu) diamidu kyseliny dipikolínovej, pričom teplota reakčnej zmesi vystúpi na $50\text{—}60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po zahriatí na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa reakčná zmes ochladí a vyleje na 200 g roztlčeného ľadu. Vylúčený produkt sa odsaje, premyje malým množstvom ľadovej vody, vysuší a niekoľkokrát vyvarí s benzénom. Spojené benzénové roztoky sa odparia do sucha a odparok sa prekryštaluje z malého množstva benzénu.

Výťažok 7,35 g, t. j. 57 % produktu s b. t. = $124\text{ }^{\circ}\text{C}$. Literatúra [3] udáva b. t. = $123\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pre $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3$ je teoreticky N = 32,55 %,
nájdene N = 32,40 %.

2,6-Dipropionylpyridín:

Do Grignardovho činidla, pripraveného z 4,8 g (0,2 gramátomu) horčíka a 21,8 g (15 ml) etylbromidu v 300 ml absolútneho éteru, pridá sa po kvapkách 12,9 g (0,1 mólu) dimitri- lu v 200 ml absolútneho dioxánu. Po skončení pridávania sa reakčná zmes 2 hodiny mieša,

rozloží zahriatím s koncentrovanou HCl, pričom sa súčasne oddestiluje éter, vodná vrstva sa silne zamoniakalizuje a dôkladne vyextrahuje éterom. Éterový extrakt sa po vysušení Na_2SO_4 podrobí vákuovej frakčnej destilácii.

Výťažok 5 g, t. j. 26% požadovaného produktu s b. v._{0,5} = 92—94 °C. Získaný produkt sa rozpustí v malom množstve éteru, z ktorého sa vyzráža prídavkom petroleteru; b. t. = 62—63 °C.

Pre $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ je teoreticky N = 7,33 %,
 nájdené N = 7,29 %.

Racem. 2,6-bis-n- α -hydroxypropylpiperidín:

5,87 g 2,6-bis-propionylpyridínu sa rozpustí v 150 ml ľadovej kyseliny octovej a katalyticky sa hydrogenuje za použitia Adamsovho katalyzátora. Po skončení hydrogenácie, ktorá trvá asi 5 hodín, roztok sa prefiltruje a filtrát sa vákuove zahustí. Odparok sa silne zalkalizuje prídavkom 50 %-ného KOH, vylúčený olej sa vyextrahuje benzénom, extrakt sa vysuší tuhým KOH, zahustí a potom sa vákuove frakciuje.

Výťažok 5 g, t. j. 80 % produktu s b. v._{0,6} = 121—123 °C.

Získaný produkt je biela kryštalická látka s b. t. = 80—82 °C (etanol),
 b. t._{HCl} = 210—211 °C (r)(etanol).

Pre $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ je teoreticky N = 5,89 % Cl = 14,91 %,
 nájdené N = 5,84 % Cl = 14,65 %.

Ďakujeme inž. J. Beichtovi za vykonanie analytických prác a MUDr. F. Seleckému za stanovenie toxicity konečného produktu. Toxicita sa stanovovala na myšiach a zistila sa hodnota $LD_{50} = 174 \pm 11,1$ mg/kg.

Súhrn

Opísali sme syntézu racem. 2,6-bis-n- α -hydroxypropylpiperidínu z dichloridu kyseliny dipikolínovej cez jej ester, amid, nitril a 2,6-bis-propionylpyridín.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДЕРИВАТОВ АЛКАЛОИДОВ VI

Л. ДУБРАВКОВА, И. ЕЖО, П. ШЕВЧОВИЧ, З. ВОТИЦКИ

Институт химической технологии органических веществ Словацкой Академии наук
в Bratislave

Вызоды

Мы описали синтез рац. 2,6-бис-н-гидрокси-пропил-пиперидина из дихлорида дипиколиновой кислоты при помощи ее эстера, амида, нитрила и 2,6-бис-пропионилпиридина.

Поступило в редакцию 29/XII. 1954

SYNTHESE EINIGER ALKALOIDDERRIVATE, VI

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren haben die Synthese des racemischen 2,6-Bis-n- α -hydroxy-propyl-piperidins aus dem Dichlorid der Dipicolinsäure über deren Ester, Amid, Nitril und 2,6-Bis-propionyl-pyridin beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 29. XII. 1954

LITERATÚRA

1. Meyer H., Monatsh. Chem. 24, 207 (1903). 2. Turnau J., Monatsh. Chem. 29, 850 (1908). 3. Graf R., J. prakt. Chem. 146, 88—104 (1936).

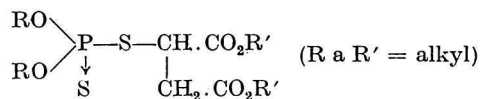
Došlo do redakcie 29. XII. 1954

PRÍPRAVA A INSEKTICÍDNA ÚČINNOSŤ NIEKTORÝCH ESTEROV KYSELINY TIOFOSFOREČNEJ A DITIOFOSFOREČNEJ

J. DRÁBEK, V. TICHÝ

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

V súvislosti so štúdiom organofosforových insekticidov sme zisťovali vplyv niektorých chemických zmien v známych zlúčeninách [1, 2] typu



na insekticídnu účinnosť.

Náhradou atómu semipolárne viazanej síry atómom kyslíka sa získali látky všeobecného vzorca:

