

ГОДИШЕН ЗБОРНИК
НА ФИЛОЗОФСКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ
Природно-математички оддел
Книга 11 (1958) № 5
ANNUAIRE
DE LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE SKOPJE
Section des sciences naturelles
Tome 11 (1958) № 5

J. JANČULEV und B. PODOLEŠOV

UEBER EINE SYNTHESE VON 1, 6-DI-(β -PYRIDYL)-1, 3, 4, 6-
NEXANTETRON

J. ЈАНЧУЛЕВ и Б. ПОДОЛЕШОВ

СИНТЕЗА НА 1, 6-ди-(β -ПИРИДИЛ)-1, 3, 4, 6-ХЕКСАНТЕТРОН

UEBER EINE SYNTHESE VON 1,6-DI-(β -PYRIDYL)-1, 3, 4, 6- HEXANTETRON

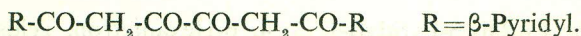
J. JANČULEV und B. PODOLEŠOV

*Chemisches Institut der
Univerzität Skopje, Macedonien, Jugoslawien.*

Eingegangen am 7. V. 1959.

In Anlehnung an unsere frühere Mitteilung (1) wurde die Synthese von 1,6-Di-(β -Pyridyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron nach Claisen und Brömme (2, 3) versucht.

Die Kondensation von zwei Mol β -Acetylpyridin (4) und ein Mol Oxalester ist mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel durchgeführt worden. Das Tetraketon wurde durch sein Chinoxalin- und Dipyrazol-derivat identifiziert.



Beschreibung der Versuche.

1, 6-Di-(β -Pyridyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron.

In einem Rundkolben von 200 ml. Inhalt mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr werden 80 ml. absoluten Aether, 2.3 g. (0.1 Mol) Natrium in dünnen Scheiben eingetragen und dann noch soviel Aether zugesetzt, dass das Natrium mit Aether bedeckt wird. Nun wird durch den Kühler tropfenweise 4.6 g. (0.1 Mol) absoluten Alkohol (5) zugegeben. Das Gemisch lässt man 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Danach wird der Kolben mit Eiswasser gekühlt und eine Lösung von 12.1 g. (0.1 Mol) β -Acetylpyridin und 7.3 g. (0.05 Mol) frisch destillierten Oxalester in 30 ml. absoluten Aether gelöst innerhalb 2—3 Minuten tropfenweise unter Umschütteln zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird nötigenfalls mit Eiswasser gekühlt, da es zu einer Ueberhitzung nicht kommen darf. Nach Beendigung der Reaktion lässt man es 3—4 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die Farbe des Reaktionsgemisches geht dabei allmählich vom Gelb ins Grün über. Sodann saugt man das entstandene Natriumsalz ab und wäscht es zweimal mit 20 ml. absoluten Aether, um die nicht reagierenden Reste des Oxalesters und

β -Acetylpyridins zu entfernen. Das dunkelgelbe Natriumsalz wird im Vakuumexikator getrocknet.

Nun wird das Natriumsalz im Wasser gelöst und mit Eisessig bis zur neutralen Reaktion gebracht. Das ausgeschiedene rohe Tetraketon wird abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet. Man erhält 7.5 g. rohen Tetraketon d. h. 50.6% der Th.

Das Tetraketon ist in Säuren, Alkalien und Natriumkarbonatlösung leicht löslich. Eine alkoholische Lösung des Tetraketons gibt mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine braunrote Färbung. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man gelbe Nadeln von Schmp. 210° C. (Zers.)

Anal: $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296.28) Ber. C 64.84 H 4.08 N 9.46%
Gef. C 64.97 H 4.01 N 9.58%

Chinoxalinderivat des 1,6 Di-(β -Pyridyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetrans.

Das Chinoxalinderivat ist durch ein einstündiges Erwärmen von äquimolekularen Mengen 1,6-Di(β -Pyridyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron und α -Phenylendiamin im Eisessig dargestellt worden. Nach dem Erkalten erhält man nadelförmige Kristalle. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol zeigen die orangeroten Kristalle einen Schmp. 202—203° C.

Anal: $C_{22}H_{16}N_4O_2$ (368.38) Ber. C 71.72 H 4.38 N 15.21%
Gef. C 71.70 H 4.28 N 15.31%

Dipyrazolderivat des 1,6-Di-(β -Pyridyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetrans.

Zu 0.2 g. 1,6-Di-(β -Pyridyl)-1, 3, 4, 6-Hexantetron, gelöst im Eisessig oder Aethanol, gibt man, unter Kühlung und Schütteln, nach und nach äquimolekularen Mengen Hydrazinhydrat. Das Reaktionsgemisch wird anderthalb Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflusskühler erwärmt und dann ins Eiswasser gegossen. Das Erhaltene 5,5'-Di-(β -Pyridyl)-dipyrazolyl (3,3') oder 3,3'-Di-(α -Pyridyl)-dipyrazolyl (5,5'), fällt nach kräftigen Schütteln in Form von Flocken aus. Man erhält 0.17 g. einen gelben Niederschlag der nach dem Umkristallisieren aus Acetessigeste bis 330° C. nicht schmilzt.

Anal: $C_{16}H_{12}N_6$ (288.31) Ber. C 66.65 H 4.20 N 29.15%
Gef. C 66.26 H 4.51 N 29.20%

LITERATUR

1. J. Jančulev. *Jahres-Berichte der Naturwissenschaftl* — Math- Fakultät Skopje (1958).
2. C. Beyer und L. Claisen Ber. **20** — 2078 (1887).
3. E. Brömme und L. Claisen Ber. **21** — 1134 (1888).
4. M. C. Kloetzel J. Am. Chem. Soc. **79** — 4227 (1957).
5. H. Lund und J. Bjerrum Ber. **61** — 210 (1931).

Хемиски институт,
Универзитет Скопје — Македонија — Југославија

СИНТЕЗА НА 1,6-ди-(β -пиридил)-1, 3, 4, 6-хексантетрон

Ј. Јанчулев и Б. Поглеишов

СИНТЕЗА НА 1,6-ди-(β -ПИРИДИЛ)-1, 3, 4, 6-ХЕКСАНТЕТРОН

(Избoг)

Описана е синтезата на 1,6-ди-(β -пиридил)-1, 3, 4, 6- хексантетрон излегувајќи од два мола β -ацетипиридин и еден мол оксаленестер со натриуметилат како кондензационо средство. Тетракетонот претставува жолти иглици со т. т. 210° С.

За идентифицирање на тетракетонот е направен неговиот хиноксалински дериват од еквимолекулски количини на 1,6-ди-(β -пиридил)-1, 3, 4, 6-хексантетрон и о-фенилендиамин со загревање во ледена оцетна киселина. Хиноксалинскиот дериват претставува оранж-црвени кристали со т. т. 202—203° С.

Исто така тетракетонот е идентифициран и со неговиот ди-пирозол дериват: 3,3'-ди-(β -пиридил)-дипиразолил (5,5') или 5,5'-ди-(β -пиридил)-дипиразолил 3,3' од еквимолекулски количини на 1,6-ди-(β -пиридил) 1, 3, 4, 6-хексантетрон и хидразинхидрат со загревање во ледена оцетна киселина. Дериватот претставува жолти кристали кои не се топат до 330° С.