

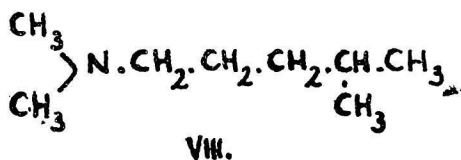
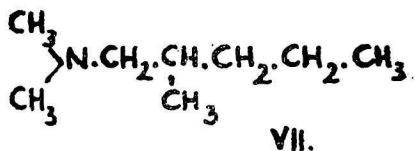
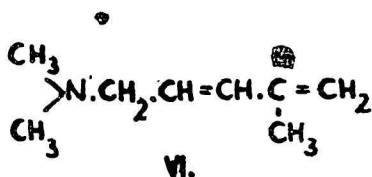
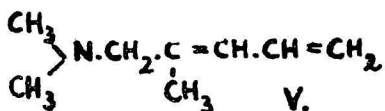
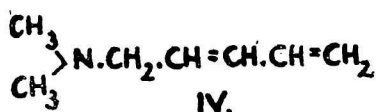
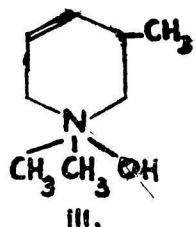
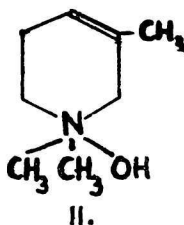
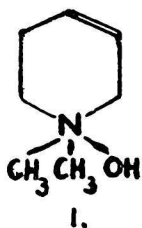
# O 1-dimethylaminopentadienu-(2.4) a 1-dimethylamino-2-methylpentadienu-(2.4)

R. LUKES a J. PLIML

V předešlých našich pracech o redukcii kvarterních pyridinových zásad kyselinou mravenčí popsalí jsme vznik 1-dimethylaminopentadienu-(2.4) IV. (1) při thermickém štěpení 1.1-dimethyl-1,2.5.6-tetrahydropyridiniumhydroxydu I. a zásady homologické V., která vznikla obdobným rozkladem 1.1.3-trimethyl-1.2.5.6-tetrahydropyridiniumhydroxydu II. V této práci popisujeme některé vlastnosti, jakož i některé chemické přeměny těchto dienových zásad, které vesměs potvrzují správnost konstituce, přisouzené jim pouze na základě principu nejmenší strukturní změny při jejich vzniku. V obou tetrahydrovaných kvarterních zásadách I. a II., jsou na dusíku kromě dvou methylů vázány dva nenasycené radikály, z nichž jeden jest  $\Delta_2$ -nenasycený, t. j. typu allylového a druhý  $\Delta_3$ -nenasycený, t. j. se vzdálenější dvojnou vazbou. Dle prací J. v. Brauna (3) odštěpuje se při rozkladu kvarterních zásad teplem allyl snáze, nežli radikály nasycené, ke kterým bychom mohli počítati i onen  $\Delta_3$ -nenasycený radikál, vzhledem k jeho ostatnímu chemickému chování, danému větší vzdáleností dvojně vazby. Ani v. Braun ani nikdo po něm nezkoušel chování nenasycených radikálů se vzdálenější dvojnou vazbou při methylačním štěpení. Jak ukáže prvý z nás v pozdější práci, odštěpuje se buten-(3)-yl snáze nežli allyl, neboť vždy převládá tendence vytvořiti konjugovaný systém dvojných vazeb. Jest to ve shodě i s Woodwardem (4) rozšířeným pravidlem Hofmannovým (5), které praví že při methylačním štěpení odštěpí se vodík vždy s toho uhlíku, který jich má více.

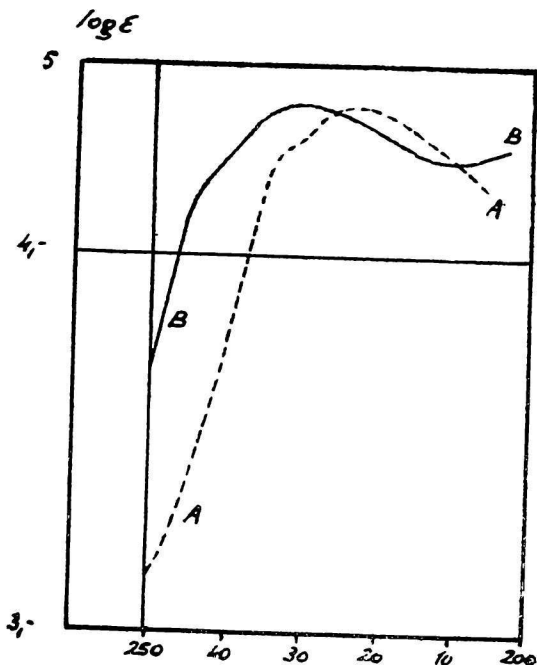
Z fyzikálních vlastností obou dienových zásad zajímala nás předně molekulární refrakce, která v obou případech ukazovala stejnou specifickou exaltaci a sice  $E\Sigma_D = 1,52$  resp. 1,58. Kdyby konstituce methylhomologické zásady byla VI., což by se mohlo státi, kdyby původní kvarterní zásada měla dvojnou vazbu v poloze 4—5 III., nebo kdyby její štěpení probíhalo za posunu této vazby, pak by exaltace na uhlíku methylované dienové zásady musela býti nižší (6).

Absorbční spektra obou našich dimethylaminodienů rovněž mluví pro formuli V., kterou dáváme methylhomologu. Průběh absorpce uvádíme graficky; absorbční maxima srovnáváme s absorbčními maximy jiných dienů, jak je uvádějí H. B o o k e r, L. K. E v a n s a E. G i l l a n (7).



Poněvadž vznik obou dimethylaminodienů nastává bez posunu dvojných vazeb, jest velmi pravděpodobné, že při původní vazbě zůstane zachována konfigurace cis, jako ji má piperylen. Tím vysvětluje se také neschopnost našich dimethylaminodienů adovatí maleinový anhydrid, právě jako jej neaduje piperylen, jak ukázali D. Craig (11), R. L. Frank R. D. Emmick a R. S. Johnson (12). Delším stáním, po případě varem v roztoku hrozenovém, těchto zásad s anhydridem maleinovým získali jsme malé množství krystalků, které jsme však identifikovali jako kyselý maleinan řečené zásady.

Obě zásady adují brom v roztoku 48% kyseliny bromvodíkové a skýtají příslušné hydrobromidy dibromidů. Adice čtyř atomů bromu se nám v tomto prostředí nezdařila, i když jsme použili



- A absorbní křivka 1-dimethylaminopentadienu v hexanu  
 B absorbní křivka 1-dimethylamino-2-methylpentadienu v cyklohexanu.

přebytku bromu. Jestliže z dibromidu 1-dimethylaminopentadienu-(2.4) regenerujeme zinkem dien, jest tento dien opět netečný k maleinovému anhydridu.

Adici vodíku provedli jsme u 1-dimethylamino-2-methylpentadienu. Zásada izolovaná po spotřebě dvou molekul vodíku nebyla však úplně čistá, ukazovala vyšší uhlík a nižší vodík. Krystalisací pikranů získali jsme posléze pikran čistého dimethylaminomethylpentanu a vedle něho malé množství pikranu dimethylaminu, vzniklého nepochybně hydrogenolysou nenasycené zásady. Přesto však surový 1-dimethylamino-2-methylpentan poskytl při oxydaci dle K u h n . O r s y - R o t h a více nežli jednu molekulu kyseliny octové, což shoduje se s formulí VII. nikoliv však s formulí VIII.

Československým chemickým závodům, národnímu podniku, děkujeme na tomto místě za velkomyslnou podporu ve formě stipendia pro druhého z nás (J. P.), bez níž by bylo nemožno práci tuto provést.

| Látka:   | $\lambda_{max} \text{ \AA}^\circ$ | $\epsilon_{max} \cdot 10^3$ | rozpouštědlo:        | odkaz: |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------|--------|
| $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$  | 2170                              | 20,9                        | hexan                | 7      |
| $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2$  | 2235                              | 25,5                        | hexan                | 8      |
| $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$   | 2200                              | 23,9                        | hexan                | 7      |
|  | 2200                              | 17,9                        | hexahydro-<br>toluen | 9      |
| $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$                            | 2250                              | 20,4                        | hexan                | 7      |
|  | 2260                              | 21,4                        | hexan                | 10     |
|  | 2260                              | 21,3                        | hexahydro-<br>toluen | 9      |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$                                      | 2270                              | 25,5                        | hexan                | 8      |
| $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$                        | 2240                              | 24,5                        | hexan                |        |
| $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 2330                              | 25,2                        | hexahydro-<br>toluen |        |

### Část experimentální.

#### 1-Dimethylaminopentadien-(2.4).

Jeho přípravu viz práci dřívější (1). Bod varu  $129^\circ$ . Hustota  $d_4^{20} = 0,7837$  index lomu  $n_D^{20} = 1,4650$ . molekulární refrakce vypočtená  $RM = 37,53$  nalezená  $RM = 39,22$

Z toho  $EM_D = 1,69$  a  $E\Sigma_D = 1,52$ .

#### 1-Dimethylamino-2-methylpentadien (2.4).

I přípravou této látky viz práci dřívější (2). Bod varu  $144-146^\circ$ . Hustota  $d_4^{20} = 0,7932$ , index lomu  $n_D = 1,4709$ , molekulární refrakce vypočtená  $RM = 42,15$ , nalezená  $44,12$ , z toho exaltace molekulární  $EM_D = 1,97$  a exaltace specifická  $E\Sigma_D = 1,57$ .

Pokusy o adici anhydridu maleinového ho.

a) 1-Dimethylamino-pentadien-(2.4). 8,3 g zásady a 7,3 g anhydridu maleinového rozpuštěno každé zvlášť v 500 cm<sup>3</sup> suchého benzenu, slito a ponecháno nejprve den stát; při tom se vyloučily v malém množství mazy, od kterých jsme odlili čirý roztok, z něhož po třech dalších dnech vyloučily se bezbarvé krystalky. Tyto jsme odssáli, a překrystalovali z benzenu. Tály neostře, při 73°.

Analysa: Látky 20,45 mg, 19,07 mg, H<sub>2</sub>O 13,48 mg, 12,90 mg, CO<sub>2</sub> 43,30 mg 40,51 mg.

látky 20,19 mg, 1,09 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, 741 mm, 25°

31,72 mg, 1,74 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, 734 mm, 23°

Pro C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (227,26) vypočteno 58,13% C, 7,54% H, 6,16% N  
nalezeno 57,78% C, 7,37% H, 6,13% N  
57,97% C, 7,50% H, 6,11% N

b) 1-Dimethylamino-2-methylpentadien-(2.4). Pracováno podobně jako v případě předešlém. 1 g anhydridu maleinového a 1,25 g zásady ponecháno stát v roztoku v 500 cm<sup>3</sup> benzenu. Když po 24 hodinách s nic nevyloučilo, vařili jsme reakční směs tři hodiny pod zpětným chladičem, a když ani pak nenastala krystalisace, odpařili jsme na objem asi 50 cm<sup>3</sup>. Teprve pak získali jsme asi 0,3 g bezbarvých krystalků, které po přehlacení z n-heptanu tály při 106°.

Analysa

Pro C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (241,28) vypočteno 59,73% C, 7,94% H  
nalezeno 59,66% C, 7,98% H

Jak patrně, jde v obou případech o kyselý maleinam příslušné zásady. Také louh uvolňuje z obou sloučenin olejovité, charakteristicky páchnoucí zásady.

A d i c e b r o m u .

a) 1-Dimethylamino-pentadien-(2.4). 6 g čerstvě předestilované zásady rozpustili jsme v 50 cm<sup>3</sup> kyseliny bromovodíkové (48%) a přikapávali roztok 8,6 g (1-mol) bromu rovněž v 50 cm<sup>3</sup> téhož rozpouštědla. Po každé kapce vznikl žlutý zákal, který se však ihned odbarvil a rozpustil. Ke konci operace počaly se vylučovati krystaly, jichž množství ochlazením stouplo. Po hodině klidu v zimotvoru směsi jsme odssáli a překrystalovali z absolutního ethanolu. Bod tání 129°, výtěžek 7,5 g. Bromovodíkový matečný louh po zahuštění smísili jsme s ethanolovým a získali další podíl krystalků tajících při 128° (4,5 g). Rekrystalisací obou podílů zvýšen bod tání na 131,5°.

Analysa: 18,96 mg látky, 6,74 mg H<sub>2</sub>O, 16,63 mg CO<sub>2</sub>

21,80 mg látky, 0,799 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (743,8 mm, 17,5°)

Vypočteno pro C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>NBr<sub>5</sub> (511, 79) 16,43% C, 2,76% H, 2,74% N  
pro C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>NBr<sub>3</sub> (351, 95) 23,89% C, 4,00% H, 3,98% N

Nalezeno 23,99% C, 3,99% H, 4,18% N

Látka jest tedy dibromidem. Jestliže jsme přidali k 0,1 g tohoto dibromidu rozpuštěnému v 3 cm<sup>3</sup> kyseliny bromovodíkové (48%) a přikapávali roztok bromu, jenž obsahoval 1 g bromu v 100 cm<sup>3</sup> kyseliny bromovodíkové, tu již první kapka způsobila vyloučení žlutého perbromidu. Přesto přidali jsme theoretické množství bromového roztoku potřebné k vytvoření tetrabromidu (4,5 cm<sup>3</sup>) a ještě 1 cm<sup>3</sup> přebytek. Po několikahodinném stání odpařili jsme vše za sníženého tlaku do sucha a ze zbytku přidavkem alkoholu regenerovali jsme látku původní o b. t. 131.5<sup>0</sup>.

b) 1-dimethylamino-2-methylpentadien-(2.4). K roztoku 5,3 g zásady ve 100 cm<sup>3</sup> 48%-ní kyseliny bromovodíkové přikapávali jsme roztok bromu v témž rozpuštědle, který obsahoval v 1 cm<sup>3</sup> 0,23 g bromu. Po přidání theoretického množství tohoto roztoku (počítáno na dibromid) se kapalina zakalila a další brom vytvářel olejovitý nerozpustný perbromid. Přesto přidali jsme tolik bromu, kolik by stačilo k vytvoření tetrabromidu a pak teprve odpařili přebytečný brom a bromovodík. Zbylý syrup ani po dvou dnech nekrytaloval, a proto jsme jej rozetřeli s alkoholem a vypadlé krystaly přechistili z téhož rozpouštědla. Látka tvoří sněhobílé krystaly o b. t. 137—138<sup>0</sup>. Že jest to dibromid, o tom svědčí analýsa:

Látky 17,90 mg, H<sub>2</sub>O 6,59 mg, CO<sub>2</sub> 17,26 mg

látky 24,55 mg, N<sub>2</sub> 0,88 cm<sup>3</sup> (742,4 mm, 19<sup>0</sup>)

Pro C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NBr<sub>3</sub> vypočteno 26,25% C, 4,41% H, 3,83% N  
nalezeno 26,31% C, 4,12% H, 4,06% N

### 1 D i m e t h y l a m i n o - 2 - m e t h y l p e n t a n .

10,5 g zásady rozpustili jsme ve 250 cm<sup>3</sup> ledové kyseliny octové a třepali za přítomnosti 0,5 g kysličníku platičitého v atmosféře vodíku pod tlakem 1000 mm Hg a teplotě 20<sup>0</sup>. Po 150 minutách absorpce vodíku ustala, když bylo spotřebováno 3790 cm<sup>3</sup> vodíku (přepočteno na 760 mm a 0<sup>0</sup>), kdežto theorie vyžaduje pro adici 4 atomů a redukcí 0,5 g PtO<sub>2</sub> 3857 cm<sup>3</sup>. Po odfiltrování platiny přidali jsme k roztoku 20 cm<sup>3</sup> konc. kyseliny solné a odpařili ve vakuu do sucha. Krystalický hydrochlorid rozpustili jsme v malém množství vody, uvolnili zásadu louhem, v etherickém roztoku vysušili ji pevným KOH, ether oddestilovali přes Widmerovu kolonu a zbytek vřel při 134<sup>0</sup>.

Analýsa: 17,43 mg látky, 22,59 mg H<sub>2</sub>O, 47,90 mg CO<sub>2</sub>

24,41 mg látky, 31,21 mg H<sub>2</sub>O, 67,19 mg CO<sub>2</sub>

19,41 mg látky, 1,83 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23<sup>0</sup>, 753 mm)

Pro C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N (129,24) vypočteno 74,34% C, 14,82% H, 10,84% N  
nalezeno 75,00% C, 14,50% H, 10,49% N  
75,12% C, 14,31% H

Stanovení methylu, vázaného na uhlík:

22,78 mg látky, 5,26 cm<sup>3</sup> 0,0388 n NaOH

24,87 mg látky 5,52 cm<sup>3</sup> 0,0388 n NaOH

Pro C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N a 1 methyl vypočtáno 11,63 % (C)—CH<sub>3</sub>

Pro C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N a 2 methyly vypočtáno 23,27 % (C)—CH<sub>3</sub>

nalezeno 13,47% a 12,95% (C)—CH<sub>3</sub>

**P i k r a n.**

Připravili jsme jej slitím ekvimolekulárních množství zásady a kyseliny pikrové v alkoholickém, za horka nasyceném roztoku a rekrystalovati jej z abs. ethanolu. Tvoří všestraně vyvinuté hranolky o b. t. 98°.

Analysa: 20,60 mg látky, 11,31 mg H<sub>2</sub>O, 35,46 mg CO<sub>2</sub>

21,97 mg látky 3,10 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 734 mm)

Pro C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (358,35) vypočtáno 46,92 % C, 6,19 % H, 15,64 % N

nalezeno 46,97 % C, 6,14 % H, 15,56 % N

Z alkoholických matečných louhů vykristaloval po 14 dnech pěkně vyvinutý pikran o b. t. 154°. Jeho analysa poukazuje na pikran dimethylaminu:

Látky 19,19 mg, H<sub>2</sub>O 6,33 mg, CO<sub>2</sub> 24,79 mg

24,94 mg N<sub>2</sub> 4,78 cm<sup>3</sup> (748,1 mm, 16,8°)

Pro C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (274,19) vypočtáno 35,4 C, 3,67 H, 20,43 % N

nalezeno 35,25 % C, 3,69 % H, 20,43 % N.

**R é s u m é .**

Autoři popisují dvě nenasyčené zásady a sice 1-dimethylamino-pentadien-(2.4) a 1-dimethylamino-2-pentadien-(2.4), které získali již dříve methylačním štěpením N-methyl-12.5.6-tetrahydro-pyridinu a 1-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-3-pikolinu. Jejich konstituci dokazují pomocí molekulární refrakce a pomocí absorpčních spekter. Chemicky vyznačují se obě zásady tím, že ačkoliv jsou současně dieny, meaddují anhydrid maleinový a addují, rozpuštěny v 48 %-ní kyselině bromovodíkové pouze jednu molekulu bromu, skýtajíce dobře charakterisované hydrobromidy dimethylaminodibrompentenu. Druhá zásada, 1-dimethylamino-2-methylpentadien přibírá při hydrogenaci čtyři atomy vodíku a poskytuje vedle hlavního produktu, 1-dimethylamino-2-methylpentanu také něco dimethylaminu, vzniklého zřejmě hydrogenolysou nenasyčeného aminu původního, jehož vazba mezi dusíkem a hlavním řetězcem jest uvolněna blíž-

kostí dvojné vazby. 1-Dimethylamino-2-methylpentan skýta při oxidaci dle K u h n - R o t h a více nežli jednu molekulu kyseliny octové, což jest rovněž ve shodě s konstitucí, kterou dávají autoři příslušné zásadě dienové.

#### Literatura

1. R. Lukeš: Collection 12, 71, (1947)
2. R. Lukeš a J. Pliml Collection 15, (1950).
3. J. v. Braun
4. Woodward a Döring
5. A. W. Hofmann
6. Literatura obsáhla; její soubor např.: W Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II. díl str. 99.
7. A. Smakula: Angew. Ch. 47 (1934), 657.
8. H. Booker, L. K. Evans a A. E. Gillan: J. Chem. Soc. 1940, 1453.
9. G. Scheibe a R. Pummerer: Ber. 60, 2163 (1927).
10. G. Scheibe: Ber. 59, 1333 (1926).
12. R. L. Frank, R. D. Emmick, R. S. Johnson J. Am. Soc. 69, 2313, (1947).

## Technologická hodnota ciroku cukrového

JOZEF VAŠÁTKO, RUDOLF KOHN LADISLAVA HYBLOVÁ

Před niekoľkými rokmi začal sa na Slovensku pestovať cirok cukrový. Podľa posudkov Prof. Dr. Nábělka ide tu o rastlinu kultúrnu, ktorá prináleží do rodu *Sorghum saccharatum Persicum*. Je to jeden z početných druhov tohto rodu. Rozličné formy ciroku pestujú sa vo všetkých tropických krajinách ako tzv. „murínske proso“ alebo aj pod inými menami. Foriem je také množstvo, že cirok býva označovaný za najpremenlivejšiu zo všetkých obilnín. Jeho pravlasť je pravdepodobne tropická stredná Afrika. Na Slovensku je dobre známa aj príbuzná rastlina, tzv. cirok metlový (*Sorghum technicum*). Nás však najväčšmi zaujíma cirok cukrový pre svoj obsah cukrov, ktoré sú uložené prevažne v stebľe.

Ciroková štava môže sa spracovať jednak na cukor, resp. na jedlý syrup, alebo sa môže spracúvať cestou fermentatívnou na lieh, resp. na pálenky. Avšak i odpady pri spracovaní ciroku cukrového dajú sa vhodne zužitkovať. Ide o hodnotné krmivo z listov aj drvin, ktorá sa dá okrem toho zužitkovať pri výrobe celulózy. Semená dajú sa spracovať na múku a škrob, môže sa z nich izolovať olej, alebo sa môžu použiť na prípravu sladú s dobrou diastatickou účinnosťou atď., ako sa tým budeme zapodievať neskoršie.

Cirok cukrový je typická stepná rastlina, ktorej sa dobre darí i na takých pôdach, kde sa iné rastliny, ako je napr. repa a zemia-