

metakrilamiddal, allilalkohollal, metilmetakriláttal stb., 2. polimetakrilamid (9,4 mól-% szabad metakrilsav-csoport tartalommal), metakrilsav-metakrilamid kopolimerek, 3. polivinilszulfát (44,6 mól-% vinilszulfát-csoport tartalommal).

Az alkalmazott mennyiség 2–10 g peptizátor 1 kg száraz baritra, mellyel a barit 5 g/100 ml koncentrációnál egy óra leforgása alatt csaknem 100%-ig oldatban tartható és még 24 óra után is tekintélyes része marad peptizálva.

Tiszta polimer karbonsavak, a polivinilszulfát kivételével, növekvő peptizátor adagolásnál bizonyos koncentrációhatárok között optimumot mutatnak. Efelett a peptizátor hatás romlik (maximum görbék).

Durva szemcsés (matt) barit ( $\bar{d} = 5,5 \mu$ ) esetén a fenti peptizátorok kevésbé hatásosak. Itt is azonban az egyébként néhány perc alatt leülepedő szuszpenzió teljes ülepedése csak 1–1½ óra alatt következik be.

### Über die Peptisation des Bariumsulfates mit synthetischen Hochpolymeren. F. Evva

Bariumsulfat (Baryt) ist mit polymeren Carbonsäuren, bzw. ihren Salzen, ferner mit COOH- oder O<sub>3</sub>H-Gruppe enthaltenden Polymeren sehr leicht

peptisierbar. Solche Polymere sind z. B.: 1. Verseifte Maleinsäureanhydrid Kopolymere (mit Vinylacetat, Methylmethacrylat, Methacrylamid, Allylalkohol usw.), 2. Polymethacrylamid (mit 9,4 Mol % freiem Methacrylsäuregehalt), Methacrylsäure-Methacrylamid Kopolymere, 3. Polyvinylsulfat (mit 44,3 Mol % Vinylsulfatgehalt).

Es ist 2–10 g Peptisator für 1 kg trockenes Baryt anzuwenden. Dadurch kann das Baryt bei einer Konzentration von 5 % eine Stunde lang fast 100 %-ig in Suspension gehalten werden. Selbst nach 24 Stunden bleibt noch ein bedeutender Teil des Baryts peptisiert.

Die freien, polymeren Carbonsäuren zeigen bei steigender Konzentration ein Peptisationsoptimum, nach dessen Überschreiten die Peptisatorwirkung abnimmt.

Die Peptisatorwirkung der obigen Polymeren ist bei grobkörnigem Baryt ( $\bar{d} = 5,5 \mu$ ) viel geringer, als beim feinkörnigen ( $\bar{d} = 0,8 \mu$ ), jedoch sedimentieren die sonst nach einigen Minuten sich absetzenden, 5 %-igen, grobkörnigen Barytsuspensionen erst nur nach 1–1,5 Stunden vollkommen.

Vác, Fotokémiai Ipari Kutatólaboratórium.  
Erkezett: 1955. VIII. 2.

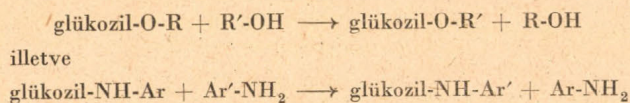
## Nitrogén-glükozidok IV.

### N-aril-glükozilaminok átglükozilezése

BOGNÁR REZSŐ és NÁNÁSI PÁL\*

Egy előzetes közleményünkben<sup>1</sup> beszámoltunk arról, hogy az N-aril-glükozilaminok ún. átglükozilezése (»transzglükozilezés«) igen könnyen végrehajtható folyamat. A már közölt és újabb kísérleteink eredményei alapján, a reakció általánosnak tekinthető és a glükóz származékon kívül más egyszerű és összetett cukrokra is kiterjeszhető (l. következő közleményünket).

Átglükozilezés elnevezésén azt a folyamatot értjük, amidőn egy bizonyos -O-glükozil- vagy -NH-glükozil-származék (O-glükozid, illetve N-glükozid) megfelelő körülmények között összehozva egy más -OH- vagy -NH<sub>2</sub>-tartalmú vegyülettel (aglukonnal), az eredeti glükozid glükozilrésze a másik aglukonhoz kapcsolódik:



Hasonló kifejezés, a transzglükozidálás használatos az irodalomban, a glükozidos hidroxilon acilezett származékok anomerizációs folyamataira

\* Részben előadásra került a Debreceni Szerves Kémiai Konferencián, 1953. IX. 26-án.

Megjelent: J. Chem. Soc. London, 1955. 189.

<sup>1</sup> R. Bognár, P. Nánási: Nature, 171. 1953. 475.

is<sup>2</sup>. Célszerűbbnek látszik azonban az átglükozilezés (= transzglükozilezés) elnevezést kizárólag a fentebb definiált intermolekulás folyamatok jelölésére fenntartani, az átészterezés stb. analógiájára.

Az átglükozilezés folyamata kémiai és biokémiai szempontból egyaránt igen jelentős. Újabb vizsgálatok szerint sikerült kimutatni olyan enzimeket, amelyek a két folyamatot, tehát a N-, illetve az O-glükozidok átglükozilezését katalizálják. Így a *Lactobacillus helveticus* kivonata tartalmaz egy transz-N-glükozidázt, amely az adenin + hipoxantin-dezoxiribozid  $\rightleftharpoons$  hipoxantin + adenin-dezoxiribozid reakciót katalizálja<sup>3</sup>. Az *Aspergillus oryzae* pedig termel egy transz-O-glükozidázt, amelynek enzimatisz hatása abban nyilvánul, hogy 1,4-glükozidos kötésű disszacharidnak (maltóz) a glükozil-csoportját átviszi egy másik, 6-os helyre (maltózból izomaltóz, 4- és 6- $\alpha$ -izomaltozil-D-glükóz stb. keletkezik<sup>4,5</sup>).

<sup>2</sup> L. Asp. B. Lindberg: Acta Chem. Scand., 4. 1950. 1386. stb.

<sup>3</sup> H. M. Kalekar, W. S. MacNuff, E. Hott-Jorgensen: Biochem. J., 50. 1952. 397.; Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe, IX. 1952. 387.

<sup>4</sup> J. H. Pazur, D. Rench: J. Biol. Chem., 196. 1952. 265.

<sup>5</sup> S. H. Isbell, H. L. Frush: Ann. Rev. Biochem., 22. 1953. 107.

Az O-glükozidok kémiai úton való átglükozilezése aránylag nehezen valósítható meg, és eddig csak igen kevés esetben írták le. *Pigman* és *Laffre*<sup>6</sup> n-butyl- $\alpha$ -D-glukozidot állít elő metil- $\alpha$ -D-glukopüranozidból sósavas n-butanollal való több órás forralással, alacsony termeléssel. (A szerzők transz-glükozidációnak nevezik a folyamatot, szerintünk helyesebb a transzglükozilezés elnevezés.)

Aromás glükozilaminok átglükozilezésének lehetőségére *Kuhn* és *Dansi* mutatott rá először, amikor nitroxilidin-glukozidot állítottak elő p-toluidin-glukozidból ezen az úton. A termelés azonban igen csekély volt, 10% alatt maradt. Közölték továbbá, hogy a fordított reakciót nem sikerült megvalósítaniok. Később *Inoue* és *Onodera* közölték két további példát<sup>8</sup>. *Kuhn* és *Dansi* módszerével N-p-tolil-D-glukozilaminból az N-m- és p-nitrofenil-D-glukozilamin előállítását. Közlelőbbi adatok e kísérletről nem állnak rendelkezésünkre. A japán szerzők leírják még, hogy N-p-tolil-D-glukozilamin és anilin reakciójával »120–122° olvadáspontú fehér lemezes kristályokban« kapták az N-fenil-D-glukozilamint. Az utóbbi időben végzett alapos és gondos vizsgálatok alapján azonban tudjuk, hogy az N-fenil-D-glukozilamin nem kristályos vegyület<sup>9</sup>:

*Kuhn* és *Dansi* az átglükozilezési reakciót a kiindulási glükozilaminra számítva több, mint százszoros mennyiségű abszolút alkoholban 4,5 mól aminfelesleggel 8 órás forralással hajtotta végre, és a reakcióelegyet alumíniumoxid oszlopon kromatografálták. Említett szerzők savas katalizátort nem alkalmaztak.

Mi a glükozilaminok átglükozilezésének kémiai és biokémiai jelentősége miatt behatóbban foglalkoztunk a reakcióval, és sikerült olyan egyszerű és általánosítható módszert kidolgozni, amelynek alapján az eljárás az aromás glükozilaminok új preparatív előállításmódjaként is alkalmazható.

Az alábbiakban a reakció lefolyására, körülményeire, feltételeire és mechanizmusára vonatkozó megfigyeléseinket összegezzük:

Az átglükozilezést hidrogén-ionok katalizálják. Jelenlétük nélkül sokszor le sem játszódik a reakció. Legelőnyösebbnek találtuk 0,01–0,1 mól sósav használatát.

Az átglükozilezési reakció a kiindulási anyagokra vonatkoztatva kb. 5–10-szeres mennyiségű metil- vagy etilalkoholban rövid idő (néhány perc) alatt aránylag alacsony hőmérsékleten (szobahőmérsékleten) is végbemegy, és preparatív szempontból is megfelelő, sokszor igen jó termelés érhető el.

A kísérleteket lehetőleg úgy végeztük, hogy a komponensek külön előállított oldatának összeöntésével induljon meg a reakció. Sok esetben azonban ez nem volt lehetséges és ilyenkor egyik

vagy másik komponens reakció közben ment oldatba.

Kísérleteink szerint hosszadalmas melegítésre egyáltalán nincs szükség. A legtöbb esetben csak olyan mérvű melegítést alkalmaztunk (5 perc forralás), amely ahhoz volt szükséges, hogy a kiindulási anyagok teljesen feloldódjanak.

Az átglükozilezés egyensúlyi reakció, s ezért bizonyos körülmények között preparatív szempontból is megfordítható (l. táblázat 4–5., 6–7. és 8–9. sz. példái). A reakció megfordításakor célszerűen olyan körülményeket teremtünk, megfelelő oldószerkeverék alkalmazásával, amelyek elősegítik a kívánt termék kiválasztását.

A kiindulási anyagok és reakciótermékek oldhatósága általában fontos szerepet játszik az átglükozilezési folyamat lefolyása és a végtermék kipreparálása szempontjából. Sok esetben 1 mól glükozilaminra számítva 1 mól aminnal is jó eredményt értünk el, s általában elegendőnek bizonyult 0,1–0,5 mól aminfelesleg alkalmazása. Még a megfordítható folyamatok esetében sem alkalmaztunk 1 mól aminfeleslegnél többet, s a jó eredményt inkább az oldószerkeverék megválasztásával értük el. Így az aminfelesleg nem zavarja a reakció befejezése után a kipreparálást, mert többnyire oldva marad az anyalúgban, míg az új glükozilamin származék kiválik. Az oldószerhatásnak jó példáját látjuk a 4–5. reakció esetében. Az N-p-nitrofenil-D-glukozilamin elég jól oldódik absz. etanolban, de alig oldódik absz. metanolban. Másrészt az N-m-nitrofenil-D-glukozilamin nehezen oldódik absz. etanolban, de elég jól absz. metanolban. Ezért a 4. reakció számára az absz. metanol a kedvező oldószer, míg az 5. reakció számára az absz. etanol felel meg.

Eredményeinket az 1. táblázatban foglaljuk össze.

Az átglükozilezési reakció megfordíthatóságát velünk egyidőben, tőlünk függetlenül *Inoue* és *Onodera* is észlelte<sup>10</sup>. A reakciókat 4–7 órás forralással váltották ki, de a keletkezett termékben csak papírkromatográfiás úton mutatták ki a komponenseket.

A reakció a legnagyobb valószínűség szerint tényleges átglükozilezés és nem hidrolízis után bekövetkező újraglükozidifikálódás. Ezt a következő megfigyelések igazolják: teljesen száraz kiindulási anyagokkal, vízmentes oldószerben száraz sósavgáz katalizátor jelenlétében végezve a reakciót, az átglükozilezés simán és gyorsan végbemegy. A legtöbb esetben ilyen körülmények között érhető el a legjobb termelés. Meg kell azonban említeni, hogy 5% alatti víztartalom az oldószerben, legtöbb esetben nem befolyásolja lényegesen az átglükozilezés sebességét és hozamát. A néhány % víz jelenléte sokszor előnyös az új termék elkülönítése, illetve kristályos formában való kinyerése szempontjából (kristályvíz!) Ha az oldószer víztartalma 5% fölé emelkedik, akkor ez már jelentősen csökkenti a folyamat sebességét és hozamát.

<sup>6</sup> I. W. Pigman, R. O. Laffre: J. Am. Chem. Soc., 73. 1951. 4994.

<sup>7</sup> R. Kuhn, A. Dansi: Ber., 69. 1936. 1745.

<sup>8</sup> Y. Inoue, K. Onodera: J. Agric. Chem. Soc. Japan, 22. 1948. 119.; Chem. Abstr., 45. 1951. 9481.

<sup>9</sup> J. Honeyman, A. R. Taichell: J. Chem. Soc. London, 1950. 967.

<sup>10</sup> Y. Inoue, K. Onodera: Chem. Abstr., 49. 1955. 871.

1. táblázat

Kiindulási anyagok	Termék	Kitermelés
1. N-fenil-D-glukozilamin + szulfanilamid (1 mól)	N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin	69%
2. N-fenil-D-glukozilamin + p-nitranilin (1 mól)	N-p-nitrofenil-D-glukozilamin	40%
3. N-o-nitrofenil-D-glukozilamin + p-nitranilin (1,1 mól)	N-p-nitrofenil-D-glukozilamin	56%
4. N-m-nitrofenil-D-glukozilamin + p-nitranilin (1,1 mól)	N-p-nitrofenil-D-glukozilamin	65%
5. N-p-nitrofenil-D-glukozilamin + m-nitranilin (1,5 mól)	N-m-nitrofenil-D-glukozilamin	60%
6. N-m-nitrofenil-D-glukozilamin + szulfanilamid (1,1 mól)	N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin	85%
7. N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin + nitranilin (2 mól)	N-m-nitrofenil-D-glukozilamin	21%
8. N-p-nitrofenil-D-glukozilamin + szulfanilamid (1 mól)	N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin	97%
9. N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin + p-nitranilin (2 mól)	N-p-nitrofenil-D-glukozilamin	70%
10. N-p-Br-fenil-glukozilamin + p-nitranilin (1,15 mól)	N-p-nitrofenil-D-glukozilamin	56%
11. N-p-Br-fenil-D-glukozilamin + szulfanilamid (1 mól)	N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin	88%
12. N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilamin + p-nitranilin (2 mól)	N-p-nitrofenil-D-glukozilamin	96%
13. N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilamin + szulfanilamid (1 mól)	N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin	92%
14. N-p-tolil-D-glukozilamin + szulfanilamid (1 mól)	N <sup>4</sup> -p-szulfamilfenil-D-glukozilamin	45%

A víz jelenlétében lejátszódó reakciók esetében természetesen a hidrolízist követő újraglükozidifikálás folyamatával is számolnunk kell.

Az átlükózilezés tényére további bizonyítékok a következők:

Az N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glükózilamin képződése átlükózilezési reakcióban N-p-nitrofenil-D-glükózilaminból, N-p-tolil-D-glükózilaminból vagy N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glükózilaminból kb. 5–10-szer gyorsabban következik be, mint amikor szulfanilamidot az említett glükózilaminok szabad aglükonjainak (p-nitranilin, p-toluidin, p-aminoszalicilsav) jelenlétében D-glükózzal reagáltatunk az átlükózilezési reakcióknak pontosan megfelelő körülmények között.

Kísérleteinket továbbfolytatjuk és különböző irányokban kiterjesztjük.

Fenti munka a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért köszönetünket fejezzük ki. Ugyancsak köszönettel tartozunk

Fodor Mária, Rákosi Miklósné és Maller Sándorné munkatársaknak a mikroanalízisek elvégzéséért.

### Kísérleti rész

#### 1. N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamin N-fenil-D-glukozilaminból

Szulfanilamidot (5,0 g, 1 mól) oldunk sósavat (0,045 g) tartalmazó forró absz. alkoholban (60 ml) és hozzáadunk finoman porított, száraz N-fenil-D-glukozilamint (7,5 g, 1 mól). A tiszta oldatból már melegen megindul a kristálykiválás és kb. másfél perc alatt bedermed az elegy. A kivált kristályokat leszűrve, kimosva kevés absz. etanollal egészen tiszta egységes N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamint (6,7 g, 69%) kapunk. Op. 202°–204° (bomlás). Tiszta anyaggal végzett keverék-op. meghatározásnál depresszió nem észlelhető.  $[\alpha]_D^{22} = -115^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ),  $[\alpha]_D^{22} = -122^\circ$  (vízben,  $c = 1,2$ ).

Analízis:

N: 8,41%, S: 9,66%

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S (334,34)-re számítva: N: 8,4%, S: 9,59%

Irodalmi adatok: op. 195–204°;  $[\alpha]_D = -123^\circ$  (vízben)<sup>11</sup>.

A fenti reakció absz. metanolban kevés sósav katalizátor jelenlétében is hasonló eredménnyel és kitermeléssel megy végbe.

0,5 g reakcióterméket 2 ml forró 0,5 n sósavval hidrolizálva 2 percig, majd ammóniával gyengén meglúgosítva 0,2 g (78%) szulfanilamid válik ki. Op. 164°.

#### 2. N-p-nitrofenil-D-glukozilamin N-fenil-D-glukozilaminból.

N-fenil-D-glukozilamin (4,0 g, 1 mól) vizes (9 ml) metanolos (24 ml) meleg oldatához p-nitranilint (2,2 g, 1 mól) adunk, konc. HCl-at (0,1 ml) tartalmazó forró metanolban (12 ml) oldva. A reakcióelegyet 5 percig forraljuk. Lehűtve dörzsölésre azonnal megindul a kristálykiválás és rövidesen bedermed az oldat. A leszűrt, kimosott termék (1,88 g, 40%), illetve egy másik kísérletben 2,02 g, 43%) híg sósavval hidrolizálva, majd semlegesítve 147°-on olvadó tiszta p-nitranilint ad, 90%-os termeléssel.

Analízis:

N: 8,30%, H<sub>2</sub>O: 9,4%

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (336,33)-ra számítva, N: 8,35%, H<sub>2</sub>O: 10,7%.

Az analízis-adatok a vizes etanolból átkristályosított és éterrel mosott termékre vonatkoznak. Op. 183° (bomlás)  $[\alpha]_D^{22} = -193^\circ$  (piridinben,  $c = 1,4$ ).

Irodalmi adatok: op. 184°;  $[\alpha]_D^{20} = -192^\circ$  (piridinben,  $c = 1,0$ )<sup>12</sup>

A reakció elvégezhető absz. etanolban is, kevés sósav jelenlétében. Száraz N-fenil-D-glukozilamin (1,3 g) és száraz p-nitranilin (0,8 g, 1,1 mól) oldva absz. etanolban (10 ml) mely 0,012 g HCl-at

<sup>11</sup>R. Kuhn, L. Birkofer: Ber., 71. 1938. 621.

<sup>12</sup>F. Weygand, W. Perkow, P. Kuhner: Ber., 84. 1951. 595.

tartalmaz; 10 perc forralás után jégben hűtve kikristályosodik a fentivel azonos termék (40,5%).

### 3. *N-p-nitrofenil-D-glukozilamin N-o-nitrofenil-D-glukozilaminból*

N-o-nitrofenil-D-glukozilamint (1,0 g, 1 mól) és p-nitranilint (0,5 g, 1 mól) oldunk metanol (12 ml) és víz (2 ml) elegyében, mely kevés konc. HCl-at (0,05 ml) tartalmaz. Az oldatot 10 percig forraljuk visszafolyó hűtő alatt, majd jégszekrényben tartjuk másnapig. A kivált nyersterméket (0,8 g, N: 8,55%) etilalkoholból átkristályosítjuk (0,5 g-ból kapunk 0,35 g-ot). A reakció kitermelése az átkristályosított tiszta anyagra vonatkoztatva 56%. A vízzel, metanollal, majd éterrel mosott tiszta termék adatai: op. 184°. N-p-nitrofenil-D-glukozilaminnal nem mutat op.-depressziót.  $[\alpha]_D^{22} = -198^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ).

0,2 g termék sósavas hidrolízisekor 79%-os termeléssel tiszta p-nitranilin izolálható (op. 147–148°).

### 4. *N-p-nitrofenil-D-glukozilamin N-m-nitrofenil-D-glukozilaminból*

Vízmentes N-m-nitrofenil-D-glukozilamint (4,0 g, 1 mól) absz. metanolban oldunk (30 ml). Hozzáadunk meleg, absz. metanolban (20 ml) oldott p-nitranilint (2,0 g, 1,1 mól), majd az elegyhez adunk még kevés sósavat (0,066 g) tartalmazó absz. metanolt (3 ml) és 5 percig forraljuk az oldatot. Lehűtve megindul a kristályosodás. A nyers-termék hidrolizálva tiszta, 147°-on olvadó p-nitranilint ad. Alkoholból átkristályosított tiszta termékre vonatkoztatott kitermelés 65%.

A szokásos módon vízzel, metanollal, éterrel mosott tiszta termék adatai: op. 183°. Más úton nyert termékkel nem mutat op.-depressziót.  $[\alpha]_D^{22} = -200^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ).

Analízis:

N: 9,12%

$C_{12}H_{16}O_7N_2$  (300,3)-ra számítva: N: 9,34%

Híg sósavval hidrolizálva 95%-os termeléssel tiszta p-nitranilint ad.

A reakció sósav jelenléte nélkül nem megy végbe, kristálykiválás nincs. De minimális (1 csepp) konc. sósav hatására is gyorsan megindul a termék kiválása.

### 5. *N-m-nitrofenil-D-glukozilamin N-p-nitrofenil-D-glukozilaminból*

Vízmentes N-p-nitrofenil-D-glukozilamint (4,0 g, 1 mól) oldunk melegen alkoholban (20 ml) és hozzáadunk m-nitranilint (3,0 g, 1,5 mól) alkoholban (10 ml) oldva, mely még kevés sósavat (0,0035 g) is tartalmaz. Az elegyet 5 percig forraljuk, majd lehűtjük, a kivált kristályokat leszűrjük és absz. alkoholból kristályosítjuk. Az átkristályosított tiszta termékre vonatkoztatott kitermelés 60%. Hidrolizálva m-nitranilint kapunk (op. 114°). Op. 177–178° (nem ad depressziót D-glukóz + m-nitranilin reagáltatása útján kapott anyaggal).  $[\alpha]_D^{22} = -167^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ).

Analízis:

N: 9,48%

$C_{12}H_{16}O_7N_2$ -re számítva: N: 9,34%

Irodalmi adatok: op. 178°,  $[\alpha]_D^{20} = -171^\circ$  (piridinben)<sup>12</sup>.

### 6. *N-p-szulfamilfenil-D-glukozilamin N-m-nitrofenil-D-glukozilaminból*

Szulfanilamidot (2,5 g, 1,1 mól) oldunk kevés sósavat (0,015 g) tartalmazó absz. etanolban (50 ml) és a forró oldathoz N-m-nitrofenil-D-glukozilamint (4,0 g, 1 mól) adunk. Az elegyet 2 percig forraljuk. Már forralás közben megindul a kristálykiválás és az oldat bedermed. A fehér kristályos anyagot kiszűrve, mosva, egészen tiszta, egységes N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamint (3,8 g, 85%) kapunk. Op. 203–204°. Más úton készült termékkel nem mutat depressziót.  $[\alpha]_D^{22} = -113,2^\circ$  (piridin,  $c = 0,9$ ).

Analízis:

N: 8,37%, S: 9,77%

$C_{12}H_{18}O_7N_2S$  (334,34)-re számítva: N: 8,40%, S: 9,59%

A reakciót 96%-os alkohol jelenlétében végezve kevés konc. sósav katalizátor jelenlétében 60%-os termeléssel kapjuk az N-p-szulfamilfenil-D-glukozilamint. A termék sósavas hidrolízisekor (l. l.) 82% termeléssel nyerhető szulfanilamid.

Absz. alkoholban sósav katalizátor alkalmazása nélkül a reakció nem megy végbe. Az aglükonra számított 0,01 mól–0,1 mól sósavmennyiség esetén kapjuk a legjobb kitermeléseket. 0,2 mól, és annál nagyobb sósavmennyiség alkalmazása esetén a termelés romlik. 0,5 és 2 mól sósavval már nem sikerült egységes termékeket elkülöníteni.

### 7. *N-m-nitrofenil-D-glukozilamin N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilaminból*

N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamint (6,0 g, 1 mól) és m-nitranilint (3,2 g, 1,5 mól) oldunk 85%-os vizes etanolban (30 ml). Az oldathoz konc. sósavat (0,1 mól) adunk és 10 percig forraljuk visszafolyó hűtővel. Ezután a reakcióelegy jégszekrényben áll, majd a kivált anyagot leszűrjük, anyalúgját bepároljuk és az ezután kiváló kristályokat is elkülönítjük. Az elkülönített termékeket egyesítve kb. 6–7-szeres mennyiségű forró metanollal extraháljuk és a metanolos oldatot kis térfogatra bepároljuk.

A kapott terméket (1,8 g, 33%; op. 174–177°) kevés etanolból kristályosítjuk (1,14 g, 21%). Op. 176–177° (keverék-op. tiszta anyaggal nem ad depressziót).  $[\alpha]_D^{22} = -166,1^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ).

Analízis:

N: 9,41%

$C_{12}H_{16}O_7N_2$ -re számítva: N: 9,34%

0,5 g anyag szokott módon végrehajtott sósavas hidrolízise 0,19 g (83%) m-nitranilint eredményez. Op. 114°.

8. *N-p-szulfamilfenil-D-glukozilamin N-p-nitrofenil-D-glukozilaminból*

a) Szulfanilamidot (3,6 g 1 mól) oldunk absz. etanolban (60 ml), hozzáadunk konc. sósavat (0,3 ml) majd melegen *N-p-nitrofenil-D-glukozilamin* (6,0 g, 1 mól). Ez néhány másodpercen belül feloldódik, de kb. 30 másodperc múlva intenzív kristálykiválás indul meg és bedermed az oldat. A kristályokat leszűrjük, mossuk (6,5 g, 97%). Op. 202°;  $[\alpha]_D^{22} = -116,2^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ). Alkoholból kristályosítva (1 g, 10 ml alkohol, 0,75 g termék) op. 204° (depressziót nem mutat).

Analízis:

N: 8,34%, S: 9,63%

$C_{12}H_{18}O_7N_2S$  (334,34)-re számítva: N: 8,4%, S: 9,59%

Az alkoholos anyalúgból vízzel hígítva a számított mennyiségű *p-nitranilin* 70%-a kristályosan kiválik.

Ha fenti reakciót 96%-os alkoholban konc. sósav jelenlétében végezzük, 72%-os kitermelést érünk el.

b) 0,86 g szulfanilamidot (1 mól) oldunk 0,3 ml víz és 20 ml absz. etanolban, mely 1 csepp konc. HCl-at tartalmaz. A meleg oldathoz 1,5 g (1 mól) *N-p-nitrofenil-D-glukozilamin* adunk, mely néhány másodperc alatt feloldódik. A tiszta oldatot vízfürdőn melegítjük, és kb. 1,5 perccel az elegyítés után, megindul a kristálykiválás, beoltás nélkül is, és pár másodperc múlva bekristályosodik az oldat. 1,4 g (85%) 102°-os op.-ú anyagot kapunk.

c) 0,9 g glukózt (1 mól) elfolyósítunk 0,3 ml vízzel, majd hozzáadunk 0,7 g (1 mól) *p-nitranilint* és 0,86 g (1 mól) szulfanilamidot 1 csepp konc. HCl-at tartalmazó 20 ml absz. alkoholban oldva.

Forró vízfürdőben néhány másodperc múlva tiszta oldat keletkezik, de ebből az oldatból többszöri beoltás ellenére is csak 10 perc múlva indul meg a kristálykiválás és végül kb. 30 perc múlva dermed be az oldat. 1,25 g (76%) előbbiekkal azonos minőségű anyagot kapunk.

9. *N-p-nitrofenil-D-glukozilamin N-p-szulfamilfenil-D-glukozilaminból*

$N^4$ -*p-szulfamilfenil-D-glukozilamin* (10,0 g, 1 mól) oldunk melegen metanol (60 ml) és víz (20 ml) elegyében. Az oldathoz hozzáadunk konc. sósavat (0,3 ml) tartalmazó metanolban (40 ml) *p-nitranilint* (8,0 g, 2 mól) és az elegyet 10 percig forraljuk visszacsepegő hűtő alatt. Lehűlve azonnal megindul a kristályosodás és 1–2 perc alatt bedermed az oldat. 2 óra múlva leszűrjük a nyers-terméket (7,7 g, 85,5%; op. 175°,  $[\alpha]_D^{22} = -180^\circ$ , piridinben), melynek hidrolízisekor 148°-on olvadó *p-nitranilint* kapunk (0,4 g-ból 0,14 g; az elméleti 0,184 g).

A nyers-terméket absz. alkoholból kristályosítva 70%-os termeléssel kapjuk a tiszta anyagot. A tisztított és vízzel, metanolal, éterrel kimosott termék op.-ja: 182–183° (keverék-op. 183°),  $[\alpha]_D^{22} = -198^\circ$  (piridinben,  $c = 1,3$ ). Híg sósavas

hidrolízissel 96%-os termeléssel kapunk tiszta *p-nitranilint*.

Analízis:

N: 9,43%

$C_{12}H_{18}O_7N_2$ -re számítva: N: 9,34%

10. *N-p-nitrofenil-D-glukozilamin N-p-brómfenil-D-glukozilaminból*

*N-p-brómfenil-D-glukozilamin* (6,0 g, 1 mól) oldunk metanol (36 ml) víz (12 ml) elegyében, majd etanolban (24 ml) oldott *p-nitranilint* (3,0 g, 1,15 mól) adunk hozzá, mely konc. sósavat (0,2 ml) tartalmaz. Az elegyet 5 percig forraljuk. Lehűtés-kor rögtön megindul a kristályosodás. (56% a reakció termelése az átkristályosított terméket számítva).

A szokásos módon vízzel, metanolal, éterrel tisztított anyag op.-ja 181°; keverék-op. *N-nitrofenil-D-glukozilamin*nal 182°.  $[\alpha]_D^{22} = -196^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ). 1 g anyag híg savas hidrolízise után 0,39 g (85%) tiszta *p-nitranilin* (op. 47°) izolálható.

Analízis:

N: 8,27%

$C_{12}H_{18}O_7N_2 \cdot 2 H_2O$ -ra számítva: N: 8,35%  
Brómot nem tartalmaz.

11. *N-p<sup>4</sup>-szulfamilfenil-D-glukozilamin N-p-brómfenil-D-glukozilaminból*

Szulfanilamidot (3,6 g, 1 mól) oldunk sósav-tartalmú (0,015 g) absz. etanolban (62 ml). A meleg oldathoz *N-p-brómfenil-D-glukozilamin* (6,8 g, 1 mól) adunk, ami néhány másodperc alatt feloldódik. Az elegyből további melegítés nélkül kb. 30 perc múlva megindul a kristálykiválás és az oldat bedermed (bekristályosodik). A termék (6,0 g, 88%) op.-ja 202° (bomlás):  $[\alpha]_D^{25} = -112,0^\circ$  (piridinben,  $c = 1,7$ ).

A termék 10-szeres mennyiségű etanolból kristályosítva a szokásos termeléssel adja a tiszta (op. 204°) terméket, keverék-op. 204°.

Analízis:

N: 8,32%, S: 9,72%

$C_{12}H_{18}O_7N_2S$  (334,34)-re számítva: N: 8,40%, 9,59%

A reakciót hasonló összeállításban kevés konc. sósav jelenlétében végezve átkristályosítás után 75%-os termeléssel kapjuk az  $N^4$ -*p-szulfamilfenil-D-glukozilamin*at. A termék hidrolízisekor 80%-os termeléssel kapunk szulfanilamidot (op. 164°).

12. *N-p-nitrofenil-D-glukozilamin N-(4-karboxi-3-hidroxiifenil)-D-glukozilaminból*

a) *N-(4-karboxi-3-hidroxiifenil)-D-glukozilamin* (5,0 g)<sup>13,14</sup> és *p-nitranilint* (3,0 g, 1,5 mól) oldunk hidegen metanolban (60 ml), konc. sósavat (0,3 ml) adunk az oldathoz, amelyből kb. 2 perc múlva

<sup>13</sup> Bognár R., Nánási P., Nánásiné: Magy. Kém. Folyóirat, 59. 1953. 185.

<sup>14</sup> R. Bognár, P. Nánási: J. Chem. Soc. London, 1953. 1703.

kristályosodni kezd a termék és rövidesen (2 perc múlva) bekristályosodik.

A nyerstermék (4,8 g, 100%) forratása ( $[\alpha]_D^{22} = -186^\circ$  piridinben) és N-tartalma (8,39%) ( $C_{12}H_{18}O_7N_2 \cdot 2H_2O$ -ra számítva N: 8,35%) alapján elég egységesnek látszik. Etanolból kristályosítva, vízzel, metanollal, éterrel mosva: op.  $181^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -198,5^\circ$  (piridinben  $c = 1,2$ ), termelés 75%.

b) A reakció, illetve kristálykiválás nem indul meg sósav hozzáátét nélkül 10 perc alatt sem, de sósav hozzáadása után 30 másodperc múlva bekristályosodik.

c) N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilamin (1,7 g) és p-nitranilin (1,3 g, 2 mól) metanolos oldatban (20 ml) konc. HCl jelenlétében (0,2 ml) hidegen reagáltatva, az oldat 2 perc alatt bekristályosodik. 1,55 g (96%) tiszta termék szűrhető ki.

### 13. N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamin N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilaminból

a) N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilamin (5,0 g, 1 mól) adunk szulfanilamid (2,5 g, 1 mól) meleg 99%-os etanolos (70 ml) oldatához, mely konc. HCl-at (0,3 ml) tartalmaz. Az oldat 2 perc múlva bekristályosodik. A termék (4,9 g, 92 %) 197°-on olvad,  $[\alpha]_D^{21} = -112,0^\circ$  (piridinben,  $c = 1,2$ ).

Egyszeri átkristályosítás egészen tiszta terméket (op.  $204^\circ$ ) szolgáltat.

Analízis:

N: 8,67%; S: 9,74%

$C_{12}H_{18}O_7N_2S$ -re számítva: N: 8,4%, S: 9,59%

Az anyag sósavas hidrolízisekor 78%-os termeléssel kapjuk a szulfanilamidot (op.  $164^\circ$ ).

b) N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilamin (1,7 g, 1 mól) és szulfanilamidot (1,7 g, 2 mól) 96%-os alkoholban (25 ml) oldva 0,1 ml konc. HCl jelenlétében forraljuk. A forralás megkezdésétől számított 9 perc múlva az oldat bekristályosodik. Az előbbivel azonos mennyiségű 1,6 g (89%) anyag szűrhető ki.

c) N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilamin (1,7 g, 1 mól) és szulfanilamidot (0,85 g, 1 mól) hozzáadunk 0,05 g  $NH_4Cl$  0,5 ml vízzel és 25 ml absz. alkohollal készült oldatához. Forraláskor 1 perc alatt teljes oldódás következik be és azonnal megindul a kristálykiválás is, ami további 1 perc alatt az oldat bedermedését eredményezi. 1,39 g, op.  $190^\circ$ , bomlás. Szinte veszteség nélkül átkristályosítva op.  $204^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21} = -130^\circ$  piridinben.

d) Azonos összeállításban a b) kísérlettel, de sósav helyett 0,05 g  $NH_4Cl$  katalizátort alkalmazva 83%-os termeléssel kapjuk az N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamin.

e) A c) kísérlettel azonos összeállításban, de 0,5 helyett 1 ml vízzel végezve a reakciót, a forralástól számítva 7 perc múlva következik be az oldat bedermedése. Kitermelés 1,2 g.

f) Glukózt (1,8 g, 1 mól) és  $NH_4Cl$ -ot (0,1 g) vízzel megömlesztünk, melegítés közben (1,5 ml). Ehhez hozzáadjuk a p-amino-szalicilsav (1,5 g,

1 mól) és szulfanilamid (1,7 g, 1 mól) absz. alkohollal (50 ml) készült oldatát. Többszöri beoltás és az edény falának állandó kapargatása ellenére is csak 20 perc múlva indul meg a kristálykiválás, és csak fokozatosan további 5–7 perc forralás után dermed be az oldat. Ekkor 2,2 g anyag szűrhető ki, op.  $202^\circ$  (bomlással). Az anyalúgból még 1,6 g  $185-190^\circ$  bomlaspontú kevésbé tiszta termék nyerhető ki.

g) Glukózt (0,9 g, 1 mól) oldunk vízben (0,75 ml) és hozzáadjuk szulfanilamid (0,9 g, 1 mól) absz. alkoholos (25, ml) oldatát, mely  $NH_4Cl$ -ot (0,05 g) tartalmaz. Forralás közben többszöri beoltás ellenére is csak 20 perc múlva indul meg a kristálykiválás és további 5 perc múlva dermed be az oldat. Termelés 0,97 g, op.  $204^\circ$  (bomlással).

h) N-(4-karboxi-3-hidroxifenil)-D-glukozilamin (0,4 g) oldunk absz. alkoholban (5 ml), majd hozzáadjuk szulfanilamidot (0,4 g), mely gyorsan feloldódik. Katalizátor hozzáadása nélkül forralva csak 12 perc múlva indul meg a kristályosodás (kapargatás közben) és azonnal be is dermed az oldat.

### 14. N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamin N-p-tolil-D-glukozilaminból

a) Szulfanilamidot (0,86 g, 1 mól) oldunk absz. etanol (20 ml) és víz (0,3 ml) elegyében és konc. sósavat adunk (1 csepp) hozzá. A meleg oldathoz N-p-tolil-D-glukozilamin (1,35 g, 1 mól) adunk. A tiszta oldathól forró vízfürdőn melegítve 3 perc múlva kristálykiválás indul meg és 5–6 perc alatt bekristályosodik az oldat. A termék (0,75 g, 45%) op.-ja  $202^\circ$  (bomlás).  $[\alpha]_D^{22} = -116,0^\circ$  (piridin,  $c = 1,2$ ).

Analízis:

N: 8,33%; S: 9,70%

$C_{12}H_{18}O_7N_2S$ -re számítva: N: 8,4%, S: 9,59%

A termék sósavas hidrolízisekor 76%-os termeléssel szulfanilamidhoz jutunk.

b) Szulfanilamidot (0,86 g, 1 mól) D-glukózt (0,9 g, 1 mól) és p-toluidint (0,54 g, 1 mól) véve kiindulási anyagul és az a)-nál megadott körülmények között végezve a reakciót, a vízfürdőn melegített oldatból többszöri beoltás ellenére is csak kb. 25 perc múlva indul meg a kristálykiválás és kb. 70 perc múlva kristályosodik be az oldat. A kitermelés kb. azonos (0,65 g, 40%). Op.  $202^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -114,2^\circ$  (piridin,  $c = 1,2$ ).

### Összefoglalás

Különböző N-aril-glukozilamin származékok és aromás aminok között létrejövő ún. átglikozilezési reakciót vizsgáltuk a táblázatban szereplő összeállításban. Vizsgálataink szerint az átglikozilezési reakciót — melyet a kiindulási anyagokra vonatkoztatva 5–10-szeres mennyiségű metil- vagy etilalkoholban valósítottunk meg — H-ionok katalizálják. Hosszas melegítésre nincs szükség: általában 5 percig tartó forralás elegendőnek bizonyult.

Az átglükózilezés egyensúlyi reakció és preparatív szempontból is megfordítható (l. táblázat 4—5., 6—7., 8—9. sz. példái). Mivel a kívánt termék legtöbbször a reakció végén kikristályosodik, csak kis (0,1—0,5 mól) aminfelesleget kell alkalmaznunk.

A reakció valószínűleg ténylegesen átglükózilezés és nem hidrolízis után következő újra-glükozidifikálódás. Ezt látszik bizonyítani az a tény, hogy teljesen vízmentes körülmények között száraz sósavgáz jelenlétében megy végbe legjobb eredménnyel a reakció. Ugyancsak megerősíti ezt a feltevést az a megállapítás, hogy az N<sup>4</sup>-p-szulfamilfenil-D-glukozilamin 5—10-szer gyorsabban keletkezik különféle N-aril-glukozilaminokból, mint glukózból, szulfamilamid és a különböző aminok jelenlétében az előbbivel megegyező körülmények között.

#### N-glycosides IV. Transglycosylation of N-aryl-glycosylamines. R. Bognár and P. Nánási

We examined the so-called transglycosylation-reaction established between different glucosylamine derivatives and aromatic amines in accordance with the grouping given in table. According to our investigations the transglycosylation-reaction — which we realised in a 5—10 times quantity of

methyl- or ethylalcohol referred to the starting material — is catalysed by hydrogen-ions. Prolonged heating is not necessary, in general 5 minutes boiling proved to be enough.

Transglycosylation is an equilibrium reaction and can be made reversible from point of view preparative (s. examples 4—5, 6—7, 8—9 of table).

As the product mostly crystallizes at the end of the reaction we must apply only little amine excess (0,1—0,5 mols).

The reaction is probably effective transglycosylation rather than redistributive reglycosylation. That is shown by the fact, that it proceeds readily under completely anhydrous conditions with dry hydrogen chloride such conditions in most cases affording the best yields. An other corroborating observation is, that the formation of N<sup>4</sup>-p-sulphamylphenyl-D-glucosylamine from various N-aryl-glucosylamines is 5—10 times faster than by the reaction of glucose with sulphonyl-amide in presence of various aglycon-amines, under similar conditions.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete.

Érkezett: 1955. VIII. 4.

## Etilalkohol előállítása szintézisgázból

BERTY JÓZSEF, MARKÓ LÁSZLÓ, KALLÓ DÉNES

A szintézisgázból való etilalkohol előállítására eddig kidolgozott eljárások közös hibája, hogy az etilalkohol mellett olyan nagy mennyiségben termelnek más vegyületeket, amilyen mennyiségek értékesítése tömegtermelés esetén nehezen volna megoldható. Ezenkívül a melléktermékek egy része kisebb értékű, és így az etilalkoholt kedvezőtlen gyártási költségek terhelik.

Metilalkohol szénmonoxid—hidrogén gázkeverékkel nagy nyomáson és hőmérsékleten kobalttartalmú homogén katalizátorok jelenlétében két és több szénatomos oxigéntartalmú vegyületek keletkezése közben reagál.

Az irodalomban ezzel kapcsolatban meglehetősen eltérő adatokat találunk. I. Wender és munkatársai<sup>1</sup> pl. 360 atm-nál kisebb nyomáson 1 H<sub>2</sub> + 1 CO összetételű gázzal, dikobaltoktakarbonil katalizátorral 183—185 C°-on 8 óra alatt a betáplált metilalkohol 76,4%-át alakították át, fő-tömegében etilalkohollá és ecetsavvá. Ezzel szemben K. H. Ziesecke<sup>2</sup> 200 C°-on és 200 atm-án Fischer—Tropsch kobalt katalizátor jelenlétében a metilalkoholnak csupán 2%-át tudta etilalkohollá átalakítani, és hogy ez az érték 30%-ra növekedjék, 900 atm nyomásra volt szükség. Az etil-

alkohol mellett még ecetsav, valamint magasabb alkoholok képződését figyelték meg.

Ugyanezen szerzők<sup>2,3</sup> más alkoholokat is reagáltattak hasonló körülmények között szintézisgázzal. Kimutatták, hogy leggyorsabban a terciér, leghalványabban a primer alkoholok reagálnak, a reakciótermék pedig egy szénatommal magasabb primer alkohol.

Az 1. ábrán tüntettük fel néhány, a körülmények között lehetséges reakció szabad energia-változását ideális gázállapotban a hőfok függvényében. Látható, hogy valamennyinél az egyensúly messze a végtermékek felé van eltolva.

Kísérleteink célja elsősorban a két szénatomos vegyületek előállítása volt metilalkoholból. Az eljárás ipari felhasználhatóság szempontjából gyakorlatilag majdnem mindegy, hogy a reakcióban elsősorban etilalkohol vagy ecetsav, esetleg acetaldhid keletkezik, mert mindhárom értékes termék.

#### Kísérleti módszer

Valamennyi kísérletünket 550, illetve 600 ml-es 18—8-as Cr—Ni saválló acél rázó autoklávokban végeztük 180—250 atm-án. Néhány kivételtől

<sup>1</sup> I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin: Science, 113, 1951. 206.

<sup>2</sup> K. H. Ziesecke: Brennstoff Chemie, 33. 1952. 385.

<sup>3</sup> I. Wender, R. Levine, M. Orchin: J. Amer. Chem. Soc., 71. 1949. 4160.