

szeresének megfelelő mennyiségben. Táblázatosan közöljük az alkalmazott vonalpárok adatait, a felvételi és gerjesztési viszonyokat, a kiértékelő görbét SiO_2 (5–45%), FeO (1–30%), Cr_2O_3 (1–5%), MgO (3–35%), MnO (1–11%), Al_2O_3 (2–25%) és CaO (10–56%) komponensekre. A meghatározás pontossága átlagosan $\pm 5\%$ (rel.)-nál jobb. Tárgyaljuk a zavaró hatások (leszikkasztás, savkoncentráció, elemek közötti hatás) szerepét.

Schnelles spektralanalytisches Lösungsverfahren zur Analyse von Hochofen- und Martin-Schlacken.

E. Gegus

Zur Bestimmung der Hauptkomponente der Schlacken wurde das Zerstäubungsverfahren mit durchbohrten Elektroden verwendet. Die Probe wurde mit 30-fachen Menge von Natriumhydroxyd

in Silberschale aufgeschlossen, die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert. Es wurde die Anwendung von Kobalt und Kupfer als Bezugsselement untersucht, in einer Menge, die im vierfachen Verhältnis zur Probe steht. Es wurden die Daten der angewendeten Linienpaare, die Aufnahme- und Anregungsverhältnisse in Tabellen dargestellt, sowie die Auswertungskurven auf folgende Komponente: SiO_2 (5–45%), FeO (1–30%), Cr_2O_3 (1–5%), MgO (3–35%), MnO (1–11%), Al_2O_3 (2–25%), und CaO (10–56%).

Die Genauigkeit der Bestimmung ist im Durchschnitt besser als rel. $\pm 5\%$. Es wird die Rolle der Störfaktoren (Abfunkeneffekt, die Wirkung der Säurekonzentration, gegenseitige Wirkung der Elemente) behandelt.

Budapest, Vasipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1961. II. 24.

Nitrogén-glükozidok, VIII.

Glukozilezett rodanin-származékok

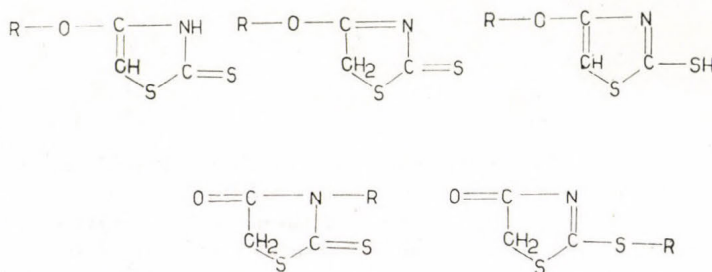
BOGNÁR REZSŐ és WITOLD WIENIAŦSKI

Ismeretes, hogy a tiazol-, tiazolin-, illetve tiazolidin-gyűrűt tartalmazó vegyületek között több fiziológiailag aktív származék található, így pl. a B_1 -vitamin, a penicillin vagy a Sulphathiazol, Ultraseptyl stb., hogy csak a legismertebbeket említsük. Magának a rodaninnak (tiazolidin-tion-2-on-4) és származékainak baktériumokra és gombákra kifejtett hatását is többen vizsgálták az utóbbi években. Az eddigi ilyen irányú vizsgálatokkal foglalkozó irodalmi adatok Janowiec, Venulet és Wieniawski¹, továbbá F. C. Brown és munkatársai^{2a, 2b} közleményében vannak összefoglalva. A lengyel szerzők maguk is foglalkoztak rodanin-származékok előállításával és bakteriosztatikus hatásuk vizsgálatával^{1, 3}. Brown és munkatársai számos, nitrogénen helyettesített, 3-fenil- és 3-benzil-^{2a}, továbbá 3-amino-, illetve 3-anilino-rodanin származék^{2b} fungitoxikus és bakteriosztatikus hatását, legújabbban pedig Tavab és Mustafa⁴ az 5-benzilidén-rodanin farmakológiai és toxikológiai, Allan és munkatársai^{5a, 5b} pedig rodanin-származékok fungicid és inszekticid hatását tanulmányozták.

Bár a vizsgált vegyületek fiziológiai hatásosságát kétségkívül megállapították, és fungicid¹, illetve peszticid hatású² rodanin-származékok szabadalmaztatásra kerültek, az eddigi vizsgálatok

mégsem vezettek arra az eredményre, hogy gyógyszerben felhasználható gyógyszerként alkalmazott rodanin-származékokhoz jutottunk volna. Indokoltnak látszik tehát további rodanin-származékok előállítása és farmakológiai vizsgálata.

Magának a rodaninnak és a helyettesített rodaninoknak glükozil-származékai tudomásunk szerint eddig nem voltak ismeretesek. A glükozil-származékok nemcsak fiziológiai, de kémiai szempontból is érdekesek és jelentősek. Maga a rodanin ugyanis több tautomer formában képes reagálni, és eszerint a megfelelő vagy O-, N- vagy S-glükozil-származék képződésére van lehetőség.



Kérdés, hogy ha valóban képződik glükozil-származék, mi a keletkezett vegyület tényleges szerkezete?

Vizsgálataink szerint, amint arról előzetes közleményben röviden beszámoltunk⁸, maga az alapvegyület acetobromglukózzal acetonos közegben nátriumhidroxid jelenlétében kristályos glükozil-származékot adott ugyan, de a termék analízise alapján nem azonos a várt tetraacetil-glükozil-

⁶ E. Alvord (Grasselli Chem. Co.): K. S. Patent, 1, 962,109 (Jun. 5, 1934.)

⁷ CIBA, A—G. Swiss Patent, 242, 300 (Oct. 1, 1946.)

⁸ R. Bognár, W. Wieniawski: Tetrahedron Letters, No. 6. 10. 1960.

¹ M. Janowiec, J. Venulet, W. Wieniawski: Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. VI., 5. 201. 1957.

^{2a} F. C. Brown, Ch. K. Bradsher, E. C. Morgan, M. Tetenbaum and P. Wilder jr.: J. Amer. Chem. Soc., 78. 384. 1956.

^{2b} F. C. Brown, Ch. K. Bradsher, B. F. Moser and Sh. Forrester: J. Org. Chem., 24. 1056. 1959.

³ W. Wieniawski, J. Swiderski, P. Kubikowski: Roczniki Chemii, 32. 548. 1958.

⁴ S. A. Tavab, A. Mustafa et al.: Nature, 183. 607. 1959.

^{5a} F. J. Allan, G. S. Allan and C. F. M. Mc. Neil: Nature, 184. 1637. 1959.

^{5b} F. J. Allan, G. S. Allan, G. Crank and J. Jack: Rec. trav. chim., 79. 274. 1960.

rodaninnal, és ultraibolya spektruma is eltér a rodaninétól. Sikertelenül azonban felderíteni a reakció lefolyását és a kapott glükozil-származék szerkezetét. Ismeretes, hogy a rodanin 5-ös helyzetben levő metilén csoportja lúgos közegben aldehidekkel és ketonokkal kondenzációs reakcióba lép^{9, 15}. A lúgos acetonos közegben végzett kapcsoláskor a rodanin az acetonnal izopropilidén-származékká kondenzált, és ez a termék kapcsolódott acetobrómglukózzal 5-izopropilidén-tetraacetilglükozil-rodaninná (I). Ezt azzal igazoltuk, hogy az ismert⁹ 5-izopropilidén-rodanint magát kapcsoltuk az előbb említett módon acetobrómglukózzal, és a fent említett vegülettel azonos termékhez, az 5-izopropilidén-tetraacetilglükozil-rodaninhoz (I) jutottunk [halványsárga tűk metanolból, op. 193—195°; $[\alpha]_D^{20} = -99^\circ$ ($c = 1$, piridinben)].

További kísérleteink alapján azt találtuk, hogy általában az 5-ös helyzetben exociklusos kettős kötést tartalmazó rodanin-származékok kielégítő eredménnyel kapcsolhatók acetobrómglukózzal lúgos, acetonos közegben szobahőmérsékleten, és a reakció kristályos N-tetraacetil-glükozil-rodanin-származékokhoz vezet. A már említett N-tetraacetil-D-glükozil-5-izopropilidén-rodaninon (I) kívül a következő kristályos vegületeket állítottuk elő ezen az úton, az 5-ös helyzetben exociklusos kettős kötést tartalmazó rodanin-származékokból kiindulva:

N-tetraacetil-D-glükozil-5-benzilidén-rodanin (II) [halványsárga tűk metanolból; op. 193—164°; $[\alpha]_D^{20} = -171^\circ$ ($c = 1$, piridinben)].

N-tetraacetil-D-glükozil-5-anizilidén-rodanin (III) [fénylő sárga kristályok kloroform—metanolból; op.: 226—228° $[\alpha]_D^{20} = -181^\circ$ ($c = 1$, piridinben)].

N-tetraacetil-D-glükozil-5-benzilidén-2-fenilaminotiazolin-4-on (IV) [sárga tűk metanol—vízből; op.: 203—204°; $[\alpha]_D^{20} = -76^\circ$ ($c = 1$, piridinben)].

Az 5-ös helyzetben monosubsztituált aglükonnak, az 5-metil- és 5-ctil-rodaninnak, továbbá az N-metil-rodaninnak glükozil-származékát nem tudtuk előállítani.

A kapott tetraacetil-glükozil-származékok átalakítása szabad rodanin-glükozidokká a rodaninyűrű alkáliérzékenysége miatt jelent nehézséget. A Zemlén-féle nátriummetilátos elszappanosítás pl. nem vezet a kívánt eredményre, mert mint alább látni fogjuk, a módszer a rodaninyűrű metanolízisét is okozza. A metanolos báriumhidroxiddal végzett elszappanosítással kapott, vízben oldható

szabad glükozidok nem voltak kristályosak; a termékek azonban ecetsavanhidriddel piridin jelenlétében visszaacetilezhetőek az acetilezett kiindulási anyagokká, ami igazolja, hogy a dezacetilezés a rodaninyűrűt változatlanul hagyta.

Az 5-izopropilidén-, 5-benzilidén- és 5-anizilidén-rodanin tetraacetilglükozil-származékainak szerkezetét sikerült kísérletileg igazolnunk. Amint már említettük, a rodanin glükozilesoporttal való szubsztituálására három lehetőség van, eszerint vegyületeinkben vagy oxigén, vagy kén, vagy nitrogén atomhoz kapcsolódhat a tetraacetil-glükozil csoport.

Alábbi kísérleteink és az igazolt szerkezeti lebontási termékek alapján bizonyítottuk, hogy az említett vegyületek N-glükozil-származékok.

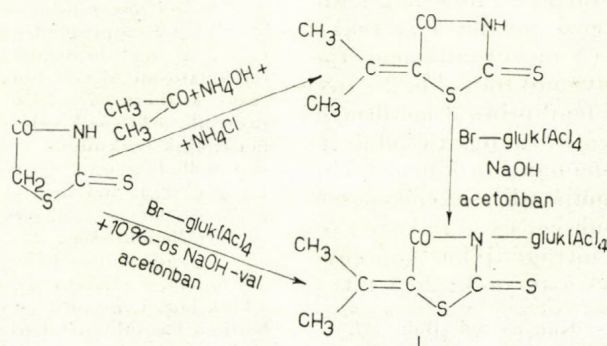
Azt, hogy a glükozil csoport nem a kén atomon keresztül kapcsolódik a tiolos szerkezetű tautomer formájú rodanin molekulához, azzal bizonyítottuk, hogy kimutattuk e vegyületekben a változatlan tion csoportot; ugyanis a tetraacetil, glükozil-rodanin-származékok anilinnel melegítve kénhidrogén fejlődés közben reagálnak.

Az O-glükozidos szerkezetet kizárja az a kísérleti tény, hogy az N-(tetraacetil-D-glükozil)-5-benzilidén-rodaninból erőlyes lúgos behatásra, több órán át 10%-os káliilúggal melegítve β -fenil-a-tiol-akrilsav (V) képződik.

Kísérleteink szerint, mint említettük az N-metil-rodanin lúgos acetonos közegben nem lép reakcióba acetobrómglukózzal; ez azt jelenti, hogy ha a nitrogén helyettesítve van, akkor sem O-, sem S-glükozid nem képződik a rodanin-származékokból. (Megjegyezzük, hogy a reakcióban az N-metil-rodanin 5-izopropilidén-származéka képződik.)

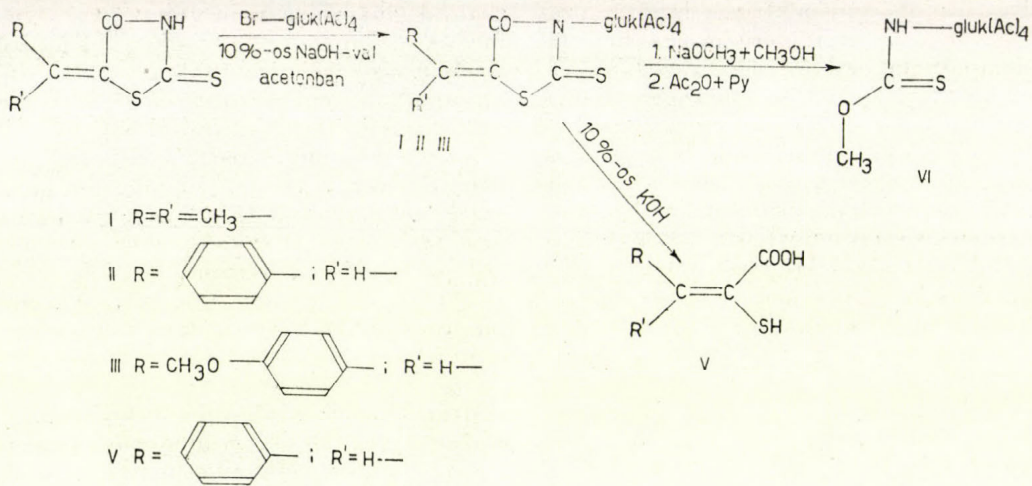
A N-glükozidos szerkezet végleges és egyértelmű bizonyítéka az a lebontási kísérlet volt, amelynek eredményeként az 5-benzilidén- (II) és 5-anizilidén-rodanin-glükozid-tetraacetátból (III) N-(tetraacetil-D-glükozil)-metilkarbamátot (VI) sikerült előállítani. A tetraacetil-glükozil-rodanin-származékok absz. metanolban nátriummetiláttal reagálva dezacetileződés mellett metanolízist szenvednek, és a rodaninyűrű széthasad. Az így kapott amorf keveréket acetileztük, és az acetilezett szilárd terméket széntetrazoklorriddal extraháltuk, majd a maradékot metanolból kristályosítottuk. Fehér tűs kristályos anyagot kaptunk, amely azonosnak bizonyult az ismert, Müller és Wilhelms általelőállított¹⁰ N-(tetraacetil-D-glükozil)-metilkarbamáttal (VI).

A vegyületek szerkezetét és a lebontási reakciókat az alábbi képletek szemléltetik:

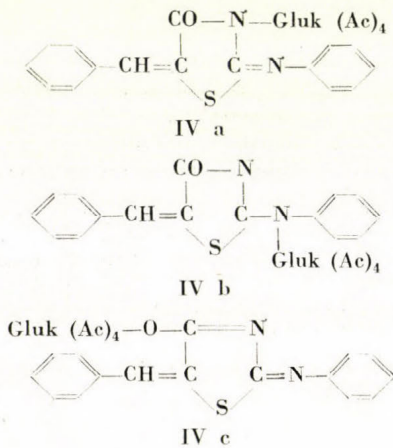


⁹ F. C. Brown et al.: J. Org. Chem., 15. 174. 1950.

¹⁰ A. Müller and A. Wilhelms: Chem. Ber., 74. 698. 1941.



A 2-fenilimino-5-benzilidén-tiazolidin-4-on kristályos tetraacetyl-glukozil-származékának szerkezetét tekintve ugyancsak három lehetőséggel számolhatunk az alábbiak szerint.



A IVc O-glukozidos szerkezetű vegyületben (2-fenilimino-4-tetraacetyl-glukoziloxi-5-benzilidén-tiazolin) három konjugált kettős kötés köt össze két aromás gyűrűt. Ilyen szerkezetű vegyületnek színesnek kellene lennie; a valóságban azonban a vörös színű aglükonból halványnárga színű tetraacetyl-glukozidot kapunk. A másik két lehetséges N-glukozidos szerkezet közül (IVa = 2-fenilimino-3-tetraacetyl-glukozil-5-benzilidén-tiazolidin-4-on, illetve IVb = 2-(N-tetraacetyl-glukozil-fenilamino)-5-benzilidén-tiazolin-4-on) valószínűbbnek tartjuk a IVb-t. Ugyanis Dains et al. kimutatták¹¹, hogy a 2-fenilamino-4-tiazolidon különböző metilező szerekkel metilezve főtermékként 2-(N-metilfenilamino)-tiazolidin-4-ont ad, és csak nyomokban, kb. 2%-nyi mennyiségben képződik 2-fenilimino-3-metiltiazolidin-4-on, tehát nem a gyűrű nitrogénje alkileződik. Feltehető, hogy a 2-fenilamino-5-benzilidén-származék két nitrogén atomjának reakcióképességében is ilyen nagy a különbség, és a glukozil csoport a fenilamino csoport nitrogénjéhez kapcsolódik a IVb képlet szerint, és a termék: 2-(N-tetra-

acetyl-D-glukozil-fenilamino)-5-benzilidén-tiazolin-4-on.

Alábbiakban közöljük a kapott tetraacetyl-glukozidok és a megfelelő szabad aglükonok ultrabolya spektrumainak jellemző adatait.

	Szabad aglükon		Tetraacetyl-D-glukozid	
	max. m μ	log ϵ	max. m μ	log ϵ
5-Izopropilidén-rodanin	279	3,88	270	3,92
	340	4,46	345	4,44
5-Benzilidén-rodanin	235	3,88		
	[236]	¹²	[393]	¹²
	270	3,86	280	4,02
	[272]	¹²	[4,00]	¹²
		¹³	[3,94]	¹³
	374	4,51	375	4,46
	[374]	¹²	[4,65]	¹²
		¹³	[4,52]	¹³
5-Anzilidén-rodanin	240	3,93	245	3,89
	282	3,98	295	4,17
	391	4,59	391	4,65
2-Fenilimino-5-benzilidén-tiazolidin-4-on	230	4,19	230	4,19
	340	4,41	336	4,34

A fenti munka a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért köszönetünket fejezzük ki. Ugyancsak köszönettel tartozunk Rákossiné Dávid Éva tanársegédnek a mikroanalízisek elvégzéséért.

Kísérleti rész

N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-izopropilidén-rodanin (I)

A) 5-Izopropilidénrodanidból:

3,1 g 5-izopropilidénrodanint (Brown⁹ szerint előállítva) és 8,2 g acetobromglukózt oldunk 120 ml acetonban és folyamatosan hozzáadunk 8,2 ml 10%-os NaOH-t állandó rázás közben. A vörös színű reakcióelegyet négy napig rázatjuk, a kevés kivált csapadékot kiszűrjük, és az oldatot bepároljuk vákuumban, vízfürdőről 40°-on. A maradékot metanolból szénrel derítve kristályosítjuk. A kapott anyag 2,1 g (25%); halvány sárga tús kristályok, op.: 193—4°, $[\alpha]^{20} = -96^\circ$ (c = 1, piridinben).

B) Rodaninból:

4 g rodanint és 13,5 g acetobromglukózt oldunk 150 ml acetonban, s állandó rázás közben 13,5 ml 10%-os NaOH-t adunk hozzá, majd négy napig rázatjuk. A reakcióelegyet a fentiekhez hasonlóan dolgozzuk fel. A termék háromszori metanolból való átkristályosítása után 6,1 g (40%) halványnárga

¹¹ F. B. Dains et al.: Univ. Kansas Sci. Bull., 24. 15. 1936.; Chem. Abstr., 32. 3396. 1936.

tűs kristályokat kapunk, op.: 193–5°, $[\alpha]_D^{20} = -99^\circ$ ($c = 1$, piridinben).

A két anyag keverék olvadáspontja nem ad depressziót.

Analízis: $C_{20}H_{25}NO_{10}S_2$ (503,4)

Számított: C: 47,72%, H: 5,01%, N: 2,78%, S: 12,74%.

Ac: 34,21%

Talált: C: 47,1%, 47,4%, H: 5,00, 5,06%, N: 3,01, 3,13%, S: 12,84, 12,95%, Ac: 33,5, 36,25%

N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-rodanin (II)

2,0 g 5-benzilidénrodanint (op. 204–6°: előállítása *Gaudry* és *Ivor* szerint¹⁴) és 4 g acetobromglukózt feloldunk 160 ml acetonban, és 4 ml 10%-os NaOH-t adunk hozzá folyamatosan, állandó rázás közben. Utána a reakcióelegyet három napig rázatjuk. A kevés kivált csapadékot kiszűrjük, a tiszta oldatot vákuumban 40°-on bepároljuk, és a kivált maradékot metanolból kristályosítjuk. A termék (7,8 g; 57%) csillogó sárga tűkben kristályosodik. Vákuumban 100°-on szárítva, op.: 193–4°, $[\alpha]_D^{20} = -171^\circ$ ($c = 1$, piridinben).

Analízis: $C_{25}H_{25}NO_{10}S_2$ (661,6)

Számított: C: 52,25%, H: 4,57%, N: 2,53%, S: 11,62%.

Ac: 31,1%

Talált: C: 52,19, 51,45%, H: 4,55, 4,79%, N: 2,42, 2,45%. S: 11,12, 12,4%, Ac: 29,6, 30,1%

N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-anizilidén-rodanin (III)

4,0 g anizilidénrodanint (op. 248–251°: előállítása *Girard*¹⁵ szerint) és 7,2 g acetobromglukózt szuszpendálunk 160 ml acetonban, 7,2 ml 10%-os NaOH-t adunk hozzá kis részletekben, és 4 napig rázatjuk. Az 5-anizalrodanin lassan oldatba megy, majd sárga kristályos csapadék válik ki. A csapadékot szűrjük, az oldatot vákuumban bepároljuk, így további sárga terméket kapunk. Az egyesített anyagokat átkristályosítjuk kloroform–metanolból, majd ezt követően acetontól; 5,7 g csillogó sárga tűket kapunk, op. 226–8°, $[\alpha]_D^{20} = -181^\circ$ ($c = 1$, piridinben).

Analízis: $C_{22}H_{27}NO_{11}S_2$ (581,6)

Számított: N: 2,41%

Talált: N: 2,60, 2,62%

N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-2-fenilamino-tiazolidin-4-on (IV)

2,2 g 5-benzilidén-2-fenilamino-4-tiazolidin-4-on-t [előállítva *Granächer*¹⁶ szerint, op. 264° (225-től lágyul); újabb irodalmi adatok¹⁹ szerint az op. 256°] és 3,5 g acetobromglukózt 150 ml acetonban oldunk és 3,5 ml 10%-os NaOH-t adunk hozzá. Fenti eljárásokhoz hasonlóan dolgozzuk fel a reakcióelegyet, majd a nyers terméket metanol–vízből (1:1) átkristályosítjuk; 2 g (42%) halványsárga tűs kristályok, op.: 203–4°, $[\alpha]_D^{20} = -76^\circ$ ($c = 1$, piridinben).

Analízis: $C_{30}H_{30}N_2O_{10}S$ (610,6)

Számított: C: 59,02%, H: 4,95%, N: 4,59%, S: 5,25%.

Ac: 28,19%

Talált: C: 59,06, 59,11%, H: 5,11, 5,18%, N: 4,55, 4,65%. S: 4,86, 5,42%, Ac: 27,55, 28,35%

N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-izopropilidén-rodanin elszáponosítása és újra-acetilézése

1,0 g *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-izopropilidén-rodanint szuszpendálunk 30 ml metanolban és hozzáadunk 10 ml 0,05 n metanos Ba(OH)₂ oldatot. 4 órán át rázatjuk, mielőtt az anyag teljesen feloldódik. Ecetsavval való neutralizálás után a metanol vákuumban ledesztilláljuk. A visszamaradó vízben oldható szirupos terméket kristályosítani nem sikerült.

1,0 g *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-izopropilidén-rodanidból nyert elszáponosított terméket feloldjuk 10 ml piridinben, és jeges hűtés közben 5 ml ecetsavanhidridet adunk hozzá. 12 óráig 0°-on, majd utána két napig szobahőmérsék-

leten tartjuk. Jeges vízre öntve szilárd terméket kapunk, melyet metanolból kristályosítunk. Halványsárga tűk, op.: 192°, keverék op.: kiindulási acetilezett anyaggal nem ad depressziót.

N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-2-fenilamino-tiazolidin-4-on elszáponosítása és visszacetilézése

0,8 g *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-2-fenilamino-tiazolidin-4-on-t szuszpendálunk 10 ml metanolban, hozzáadunk 2 ml 0,05 n Ba(OH)₂ metilalkoholos oldatot, és a keveréket 12 órát rázatjuk, mielőtt teljesen feloldódik. A metanol ecetsavas neutralizálás után vákuumban lepároljuk; az amorf maradék kristályosítása nem sikerült.

Visszacetilezéshez a fenti terméket oldjuk 5 ml piridinben, jéggel hűtjük és hozzáadunk 1,5 ml ecetsavanhidridet; a reakcióelegyet 10 órán át 0°-on, majd 48 órán át szobahőmérsékleten tartjuk. Ezután jégre öntve, a nyert csapadékot vizes metanolból átkristályosítjuk. Halványsárga tűk, 0,5 g, op.: 201°, $[\alpha]_D^{20} = -75^\circ$ ($c = 1$, piridinben). A termék kiindulási acetilezett anyaggal nem ad op.-depressziót.

N-metil-5-izopropilidén-rodanin

a) 1,0 g *N*-metilrodanin és 0,7 g ammóniumklorid 2,2 ml 10%-os ammóniumhidroxid oldathoz 2 ml acetont adunk, és a keveréket vízfürdőn 5 percig melegítjük visszafolyó hűtő alatt. Vörös olaj képződik, mely lehűtve megszilárdul, ezt oldjuk 10 ml forró etanolban, az oldatban visszamaradt részt kiszűrjük. A kihűlt oldatból kivált kristályokat alkoholból újból átkristályosítjuk szénrel derítve, és végül petroléterből kristályosítva 0,2 g halványsárga tűkristályokat kapunk; op.: 93–5°.

Analízis: $C_7H_9NOS_2$ (187,3)

Számított: C: 44,88%, H: 4,84%, N: 7,48%

Talált: C: 44,05, 44,47%, H: 4,84%, N: 7,73, 7,78%

b) 2,2 g *N*-metilrodanint és 6,7 g acetobromglukózt oldunk 100 ml acetonban, és hozzáadunk 6,7 ml 10%-os NaOH-t. A keveréket 4 napon át rázatjuk. Az acetont ezután vákuumban lepároljuk, és a visszamaradó vörös színű olajat éterben oldjuk. Az éteres oldatot néhányszor vízzel mossuk, majd kiűztött nátriumsulfáttal szárítjuk és bepároljuk. A maradékot vizes etanolból kristályosítjuk (az oldhatatlan részt kiszűrjük). A nyert termék 0,7 g, halványsárga tűk, op.: 93–5°. Az anyag nem ad op.-depressziót az előző módon előállított *N*-metil-5-izopropilidén-rodaninnal.

β-Fenil- α -merkaptokirilsav (V) *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-rodaninból

1,0 g *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzalrodanint melegítünk 20 ml 10%-os KOH-dal vízfürdőn négy óra hosszat. Ezután az oldatot szűrjük és sósavval megsavanyítjuk. A kivált barna csapadékot többször átkristályosítjuk benzolból: a kapott halványsárga kristályok (0,13 g) op.-ja állandó: 132–133°. Keverék op.: *β*-fenil- α -merkaptokirilsavval¹³ nem ad depressziót.

N-tetraacetyl-D-glukozil-metilkarbamát (VI)

A) *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-rodaninból

1,0 g *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-rodanint szuszpendálunk 10 ml metanolban, hozzáadunk 2 ml 0,1 n nátriummetilát oldatot és a reakcióelegyet három órán át rázatjuk, mielőtt az oldódás teljes lesz. Az oldatot ecetsavval neutralizáljuk, majd szárazra pároljuk, a maradékot 8 ml piridinben oldjuk, a kevés csapadékot kiszűrjük, és a tiszta oldathoz jeges hűtés közben 1,5 ml ecetsavanhidridet adunk. A keveréket 10 órán át 0°-on, utána 48 órán át szobahőmérsékleten tartjuk, majd jégre öntjük. A sárga csapadékot szárítás után néhányszor meleg széntetrakloriddal átmoszuk, és az oldatban maradékot metanolból átkristályosítjuk. A kapott színtelen tűs kristályok op.-ja 183–4°.

Analízis: $C_{16}H_{23}NO_{10}S$ (421,3)

Számított: C: 45,61%, H: 5,48%, N: 3,32%

Talált: C: 45,23, 45,76%, H: 5,39, 5,49%, N: 3,45, 3,48%

B) *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-anizilidén-rodaninból

1,0 g *N*-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-anizilidén-rodanint szuszpendálunk 20 ml metanolban, hozzáadunk 6 ml kloroformot és 2 ml 0,1 n nátriummetilátot, és a keveréket 12 órán át rázatjuk. Az előbbihez hasonlóan feldolgozva a reakcióelegyet, 0,4 g színtelen tűs kristályokat kapunk, op.: 182–3°, $[\alpha]_D^{20} = +10,6^\circ$ ($c = 2$, kloroformban).

¹² D. J. Dijksman and G. T. Newbold: J. Chem. Soc., 1951. 1213.

¹³ E. Campaigne and R. F. Cline: J. Org. Chem., 21. 32. 1956.

¹⁴ R. Gaudry and R. A. Mc Ivor: Can. J. Chem., 29. 427. 1951.; Chem. Abstr., 46. 3017. 1950.

¹⁵ M. Girard: Ann. Chim., 16. 326. 1941.; Chem. Abstr., 37. 3091. 1941.

¹⁶ C. Granäcker: Helv. Chim. Acta, 3. 152. 1920.

¹⁷ G. C. J. Culvenor et al.: J. Chem. Soc., 1949. 2573.

C) 2,3,4,6-Tetraacetyl-1-tiociano- β -D-glukózból (Müller és Wilhelms¹⁰ szerint)

1,0 g 2,3,4,6-tetraacetyl-1-tiociano- β -D-glukózt oldunk 20 ml metanolban, és hozzáadunk 2,6 ml 0,1 n nátriummetilát oldatot és a keveréket szobahőmérsékleten tartjuk 12 órán át. A kevés csapadékot kiszűrjük, az oldatot ecetsavval neutralizáljuk, majd vákuumban szárazra pároljuk, a maradékot 10 ml piridinben oldjuk, lehűtjük és 4 ml ecetsavanhidridet adunk hozzá. 48 óra múlva a keveréket jégre öntjük, a csapadékot kiszűrjük és metanolból kristályosítjuk. A kapott anyag 0,6 g (55%), fehér tűk, op.: 183–5°, $[\alpha]_D^{20} = +12,1^\circ$ (c = 3, kloroformban). A különbözőképpen előállított anyagokkal egyik esetben sem tapasztaltunk op.-depressziót.

Irodalmi adatok szerint¹⁰ az N-tetraacetyl-D-glukozilmetilkarbamát op.-ja 182–4°, $[\alpha]_D^{20} = +13,1^\circ$, kloroformban.

Összefoglalás

Szerzők szerint azok a rodanin-származékok, melyek 5-ös helyzetben exociklikus kettős kötést tartalmaznak, acetobromglukózzal vizes acetonban nátriumhidroxid jelenlétében kristályos tetraacetylglukozil-származékot adnak.

Ily módon elkészítették a következő vegyületeket: N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-izopropilidén-rodanin (I), N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-benzilidén-rodanin (II), N-(tetraacetyl-D-glukozil)-5-anizilidén-rodanin (III), N-(tetraacetyl-D-glukozil)-2-fenilamino-5-benzilidén-tiazolin-4-on (IV).

Az I, II és III vegyület szerkezetét a következő kísérletek és lebontási termékek bizonyítják: a változatlan tion-csoport jelenléte megállapítható a tetraacetylglukozil-származékokban; az N-alkilrodaninok nem reagálnak acetobromglukózzal; 10%-os káliumhidroxillal való lebontáskor a II vegyületből β -fenil- α -tiol-akrilsav képződött. Döntő bizonyíték e vegyületek N-glukozil-származék jellege mellett a II és III vegyület nátriummetiláttal absz. metanolban történő metanolízise, majd az amorf termék acetilezése, mely N-tetraacetylglukozil-metilkarbamátot eredményezett.

Rodanin és acetobromglukóz reakciójával vizes acetonban nátriumhidroxid jelenlétében csak az I-et nyerték és nem a szubsztituátlan rodaninnak a glukozil-származékát.

A IV vegyület szerkezete még nincs bizonyítva. Itt számításba vehető a IVa és IVb N-glukozil szerkezet.

N-glycosydes, VIII. Glucosyl derivatives of rhodanines. R. Bognár and W. Wieniawski

Authors have found that rhodanine derivatives containing exocyclic double bond in position 5 give crystalline tetraacetyl-glucosyl-derivatives with acetobromo-glucose in aqueous acetone in the presence of sodium hydroxide.

The following compounds had been prepared in this way:

N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-isopropylidene-rhodanine (I), N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene-rhodanine (II), N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-anisylidene-rhodanine (III), N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-2-phenylamino-5-benzylidene-thiazolin-4-one (IV).

The following experiments and degradation products proved the structure of (I), (II) and (III). The intact thione group has been ascertained in the tetraacetyl-glucosyl-derivatives; the N-alkyl-rhodanines did not react with acetobromo-glucose; β -phenyl- α -thiol-acrylic acid was formed from (II) by alkaline degradation with 10% potassium hydroxide. The conclusive proof that these compounds are N-glycosyl derivatives: by methanolysis of (II) and (III) with sodium methylate in abs. methanol followed by acetylation of the amorphous product N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-methyl-carbamate has been obtained.

The reaction of rhodanine and acetobromo-glucose in aqueous acetone in the presence of sodium hydroxide gave only (I) and no glucosyl derivative of the unsubstituted rhodanine could be obtained in this way.

The structure of (IV) has not yet been proved. There are two N-glucosyl structures IVa and IVb which ought to be taken into consideration.

Debrecen Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1961. III. 8.

A bromatometria elvi alapjairól

SCHULEK ELEMÉR, BURGER KÁLMÁN és LASZLOVSZKY JÓZSEF

A káliumbromátot mint oxidimetriás mérőoldatot Győry¹ alkalmazta először As^{3+} és Sb^{3+} közvetlen titrálására. A káliumbromátos titrálások ma már az analitika külön fejezetét képezik. Elterjedésüket sokáig gátolta a végpont jelzésére alkalmas reverzibilis indikátor hiánya. Győry és utána sokan mások különböző azofestékeket használtak indikátornak, ezeket a titrálás végpontjában keletkező brómfelesleg irreverzibilisen elszínteleníti. Közös hibájuk, hogy a titrálás folyamán időlegesen helyenként fellépő kis brómfelesleg is

az indikátor „átcsapását” okozhatja. Az első szerzetlen reverzibilis redoxi-indikátorokat Szebellédy² vezette be a bromatometriába: a $Se-SeO_2$, $Os-OsO_4$ és az $Au(I)-Au(III)$ redoxi-rendszereket. Az első bromatometriás szerves reverzibilis redoxi-indikátort az α -naftoflavont Schulek³ és Uzel⁴ egymástól függetlenül egyidőben ajánlották.

² L. Szebellédy and K. Schiek: Z. anal. Chem., 97, 186. 1934.

L. Szebellédy, V. Madis: Mikrochim. Acta, 1. 226. 1937.; 2. 57. 1937.; 3. 1. 1938.

³ E. Schulek: Z. anal. Chem., 102. 111. 1935.

⁴ R. Uzel: Coll. Check. Chem. Soc., 7. 380. 1935.

¹ I. Győry: Z. anal. Chem., 32. 415. 1893.