

Komplexen (Alkyl = Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Amyl) in dem Bereiche von 320—1300 m $\mu$  untersucht. Es ergaben sich für die Konstanten des sich in einem CHCl<sub>3</sub>—Pyridin Lösungsmittelgemisch ausbildenden Gleichgewichts zwischen den dia- und paramagnetischen Formen der genannten fünf Komplexe bei den Temperaturen  $T = 293, 303$  und  $313^\circ$  der Reihe nach die Werte 1,41, 1,35, 1,30; 1,40, 1,30, 1,20; 1,10, 1,00, 0,90; 0,85, 0,75,

0,65; 0,68, 0,62, 0,55. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten nimmt mit der Länge der Alkyl-Kette ab, was Verfasser durch die induktive und Hyperkonjugationswirkung der Alkyl-Gruppe erklärt.

Szegedi Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. IV. 16.

## Nitrogén-glikozidok, XI.\*

### Az átglikozilezési reakció új típusai

BOGNÁR REZSŐ és NÁNÁSI PÁL

Előző közleményeinkben<sup>1</sup> beszámoltunk arról, hogy az N-aril-glikozil-aminok átglikozilezése kiterjeszhető, ugyanis nemcsak az aril-amin-rész, hanem a glikozil- és az acetilezett glikozilrész is kicserélhető. Azt találtuk, hogy az átglikozilezést az eddig ismert típusokon túlmenően szinte minden variációban meg lehet valósítani.

Korábbi közleményeinkben<sup>2</sup> és az eddig ismert példákban az átglikozilezés következő típusainak leírásával találkozunk:

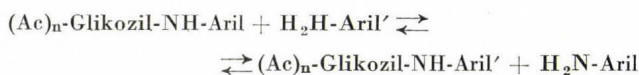
a) típus:

Az N-aril-glikozil-amin reagál egy másik aril-aminnal és ennek N-aril-glikozil-aminja képződik úgy, hogy a kiindulási glikozil-aminból az amin felszabadul.



b) típus:

Cukorrészen acetilezett N-aril-glikozil-amin és aromás amin reakciója, midőn az acetyl-glikozilrész a másik aminhoz kapcsolódva adja az új, cukorrészen acetilezett N-glikozidot.



Az a) és b) típusú átglikozilezéseket alkoholos oldatban savas katalizátorok jelenlétében hajtottuk végre. Kimutattuk, hogy az átalakulások egyensúlyi reakciók, és megfelelően választott körülmények között megfordíthatók. A reakciók 0,2—0,5 mólos oldatban aránylag gyorsan végbemennek; a termék, az új N-aril-glikozil-amin

\* Nitrogén-glikozidok, X.: Bognár R., Nánási P. és Puskás M.: Magy. Kém. Folyóirat, 68. 37. 1962.

<sup>1</sup> R. Bognár, P. Nánási: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 12. 115. 1957. és IUPAC kongresszuson elhangzott előadás, 1957. Paris.

R. Bognár, P. Nánási: Tetrahedron, 14. 175. 1961.

<sup>2</sup> R. Bognár, P. Nánási: Nature, 171. 475. 1953.; J. Chem. Soc. (London), 1955. 189.; Magy. Kém. Folyóirat, 62. 88. 1956.

R. Bognár, P. Nánási, E. Nemes-Nánási: J. Chem. Soc. (London), 1955. 193.; Magy. Kém. Folyóirat, 62. 271. 1956.

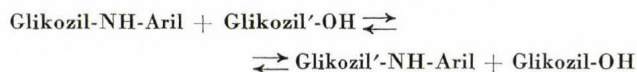
vagy N-aril-glikozil-amin-acetát, az egyensúlyi rendszer egyik komponense, jó termeléssel kristályosan kiválék az elegyből, és a módszer megfelelő oldószerek és koncentrációviszonyok esetében preparatív célokra is felhasználható.

Igazoltuk továbbá, hogy valódi „átglikozilezés” és nem hidrolízis utáni újraglikozilezés történik. Ez a tény hígabb (0,04 mólos) oldatok és 10% körüli víztartalom jelenlétében is bizonyítható volt<sup>3</sup>.

Alábbiakban beszámolunk arról, hogy az átglikozilezés a következő esetekben is megvalósítható.

c) típus:

Az N-aril-glikozil-amin és egy egyszerű szabad cukor reakciója. Ilyenkor az új cukor N-aril-glikozil-amin-származéka képződik, és az eredeti cukorrész felszabadul. (Inoue és munkatársai ennek a reakciótípusnak a lehetőségét tőlünk függetlenül papírkromatográfiai módszerrel mutatták ki<sup>4</sup>.)



Az elvégzett kísérleteket és azok eredményét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Ez a típusú átglikozilezés kevés (5—10%) víz jelenlétében adja a legjobb kitermeléseket és a legtisztább termékeket. Absz. alkoholos közegben hosszabb forralásra van szükség a kiindulási anyagok feloldásához, mikor az oldatok is erősen színeződnek. Ez érthető is, mivel a szabad cukrok absz. alkoholban általában rosszul oldódnak. Kielegítő a termelés, ha kevés víz, vagy pedig piridin van jelen az oldószerben. A vizes közegben végzett reakcióknál számolni kell a hidrolízissel és az azt követő újra való glikozilezéssel. Lehetségesnek tartjuk, hogy a tiszta átglikozilezés és hidrolízis utáni glikozidképzés párhuzamosan futó reakciók.

<sup>3</sup> R. Bognár, P. Nánási, M. Puskás: J. Chem. Soc. (London), 1961. 320.; Magy. Kém. Folyóirat, 68. 37. 1962.

<sup>4</sup> I. Inoue, K. Onodera, S. Kitaoka: J. Agr. Chem. Soc. Japan, 27. 5. 1953.

I. táblázat

A reakció típusa és száma	Reagáló vegyületek (mólarány 1:1, kivéve a feltüntetett eseteket)	Oldószer	Katalizátor	Forralási idő	Termék	Termelés, %	
						nyers	tiszta
c. 1.	N-p-tolil-D-glükozil-amin + D-mannóz	94%EtOH	HCl	5'	N-p-tolil-D-mannozil-amin	76,5	70
c. 2.	" "	94%EtOH	HCl	60'	" "	63,5	56
c. 3.	" "	75%MetOH	HCl	5'	" "	55	53,8
c. 4.	" "	94%EtOH + + piridin	HCl	5'	" "	56,5	
c. 5.	" "	94%EtOH + + piridin	HCl	5'	" "	73,2	69
c. 6.	" "	94%EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	5'	" "	63	60
c. 7.	" "	absz. EtOH	HCl	8'	" "	6,7	6,1
c. 8.	" "	absz. EtOH + + piridin	HCl	15'	" "	67	64,5
c. 9.	" "	absz. EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	5'	" "	33,3	32
c. 10.	" "	absz. EtOH	—	5'	" "	20	17
c. 11.	" "	absz. EtOH	—	120' 40°	" "	35	
c. 12.	" "	94,6%EtOH + piridin	—	5'	" "	0	
c. 13.	" "	94,6%EtOH	—	2 nap múlva 5'	" "	20	17
c. 14.	" "	94%EtOH	HCl	5'	" "	7	
c. 15.	" "	75%EtOH	HCl	5'	" "	40	
c. 16.	" "	94%EtOH	HCl	5'	" "	93,5	75
c. 17.	" "	94%EtOH + + piridin	HCl	5'	" "	73	61,6
c. 18.	" "	94%EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	5'	" "	80	72,2
c. 19.	" "	94%EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	5'	" "	80	62,7
c. 20.	N-p-tolil-D-galaktozil-amin + D-mannóz	absz. EtO	HCl	30'	N-p-tolil-D-mannozil-amin	76,6	64,1
c. 21.	" "	absz. EtOH	HCl	5'	" "	80	73,6
c. 22.	N-p-tolil-D-glükozil-amin + D-galaktóz	97%EtOH	HCl	10'	N-p-tolil-D-galaktozil-amin	27,5	
c. 23.	" "	97%EtOH + + piridin	HCl	5'	" "	70	66,2
c. 24.	" "	absz. EtOH	HCl	40'	" "	65	
c. 25.	N-p-Br-fenil-D-glükozil-amin + D-galaktóz	90%MetOH + + piridin	HCl	5'	N-p-Br-fenil-D-galaktozil-amin	72,5	
c. 26.	" "	MetOH + + piridin	HCl	5'	" "	25 és 28	
c. 27.	" "	90%EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	15'	" "	67,5	
c. 28.	" "	90%EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	15'	" "	77,5	
c. 29.	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-glükozil-amin + galaktóz	EtOH	HCl	15'	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-glükozil-amin	21,5	
c. 30.	" "	EtOH + + piridin	HCl	15'	" "	29,5	15

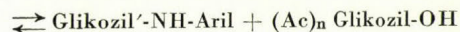
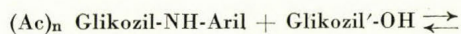
I mól feleslegben vett komponensekkel végzett reakciónál a nyerstermékek kitermelése jobb, de ha tekintetbe vesszük, hogy szennyezettebbek, mint az 1:1 mólarányú kiindulási anyagok esetében kapott termékek, akkor megállapítható, hogy preparatív szempontból nem jelent számottevő előnyt az egyik komponens 1 mól feleslegben való alkalmazása.

A táblázatban nyerstermékekre megadott kitermelési %-ok olyan termékekre vonatkoznak, amelyek 10% alatti szennyezést tartalmaznak, vagyis 90% fölötti tisztaságúak.

#### d) típus:

Cukorrészen acetilezett N-aril-glikozil-amin és egyszerű szabad cukor reakciója, ami új N-aril-glikozil-aminhoz és részlegesen acetilezett, sza-

bad glikozidos hidroxilú acetilezett cukorszármarékhoz vezet.



Az eredményeket és kísérleteket a 2. táblázat tartalmazza.

Mivel ebben a reakciótípusban is szabad cukrok képezik a reakcióelegy egyik komponensét, víztartalmú alkoholt alkalmaztunk oldószerül, mint a c) típusnál.

Azt találtuk, hogy az ammónium-klorid jobb katalizátor, mint a sósav, de a legjobb kitermeléseket piridin jelenlétében sósav katalizátorral értük el.

A reakció eredményeként az új, acetilezeten szabad N-aril-glikozil-amin kiválik a reakció-

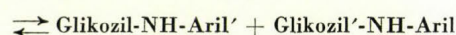
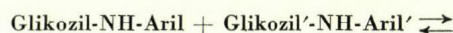
2. táblázat

A reakció típusa és száma	Reagáló vegyületek (mólarány 1 : 1, kivéve a feltüntetett eseteket)	Oldószer	Katalizátor	Forralási idő	Termék	Termelés, %
d. 1.	N-p-tolil-D-glükózil-amin-tetraacetát + D-mannóz	96% EtOH + + piridin	HCl	15'	N-p-tolil-D-mannozil-amin	78
d. 2.	N-p-tolil-D-glükózil-amin-tetraacetát + D-mannóz	96% EtOH	NH <sub>4</sub> Cl	30'	N-p-tolil-D-mannozil-amin	64,5
d. 3.	N-p-tolil-D-glükózil-amin-tetraacetát + D-mannóz	96% EtOH + + piridin	HCl	10'	N-p-tolil-D-mannozil-amin + + D-glükóz-tetraacetát	75 61
d. 4.	N-p-tolil-D-glükózil-amin-tetraacetát + D-mannóz	96% EtOH	HCl	10'	—	—
d. 5.	N-p-tolil-D-glükózil-amin-tetraacetát + D-mannóz	96% EtOH	—	10'	—	—
d. 6.	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin-tetraacetát + D-glükóz	absz. EtOH + + piridin	HCl	15'	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin	17
d. 7.	N-p-tolil-D-mannozil-amin-tetraacetát + D-mannóz	96% EtOH + + piridin	HCl	10'	N-p-tolil-D-mannozil-amin + + D-mannóz-tetraacetát	63,5 54,5
d. 8.	N-p-tolil-D-galaktozil-amin-tetraacetát + D-mannóz	96% EtOH + + piridin	HCl	10'	N-p-tolil-D-mannozil-amin + + D-galaktóz-tetraacetát	64,5 46,8

elegyből, és az oldatból különösebb nehézség nélkül kiperarálhatóak voltak a 2,3,4,6-tetraacetil-hexozok. Ez új módszer a részlegesen acetilezett cukor előállítására. Bár a kitermelések 40—50% körül mozognak, ez az új út mégis egyszerűbbnek mondható, mint a klasszikus előállítási mód. N-aril-glikozil-aminok átglikozilezését részlegesen acetilezett cukrokkal eddig még nem sikerült preparatív megvalósítanunk.

e) típus:

A teljes, vagy kettős átglikozilezés is megvalósítható, ha két különböző, más-más cukorrésszel és más-más aminrésszel rendelkező N-aril-glikozil-amin reagál egymással. Ilyenkor mindkét lehetséges új N-aril-glikozil-amin képződik.



A kísérleteket és eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

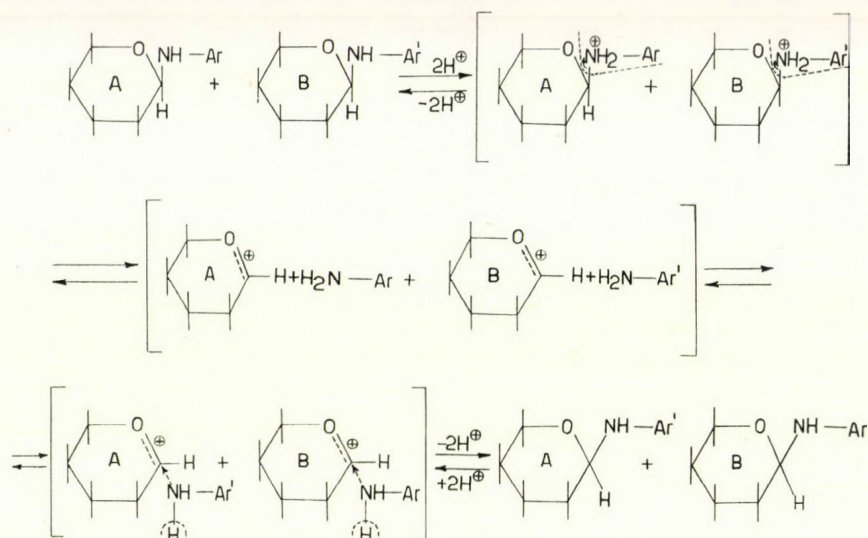
Ezeket a reakciókat absz. oldószerekben (metanol vagy etanol) teljesen száraz kiindulási anyagokkal hajtottuk végre.

Legmegfelelőbbnek bizonyult a sósav katalizátor piridin jelenlétében. Ugy találtuk, hogy savas katalizátor jelenléte nélkül az átglikozilezés nem történt meg. A két lehetséges glikozid közül oldódási viszonyaiktól függően megfelelő körülmények között — különös tekintettel az oldószer minőségére és mennyiségére — eddig csak az egyik

3. táblázat

A reakció típusa és száma	Reagáló vegyületek (mólarány 1 : 1, kivéve a feltüntetett eseteket)	Oldószer	Katalizátor	Forralási idő	Termék	Termelés, %
e. 1.	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-glükózil-amin + + N-p-tolil-D-galaktozil-amin	absz. EtOH	HCl	10'	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-galaktozil-amin	42
e. 2.	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-glükózil-amin + + N-p-tolil-D-galaktozil-amin	absz. EtOH + + piridin	HCl	5'	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-galaktozil-amin	67,5
e. 3.	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-glükózil-amin + + N-p-tolil-D-galaktozil-amin 2 : 1	absz. EtOH	HCl	4'	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-galaktozil-amin	55
e. 4.	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-glükózil-amin + + N-p-tolil-D-galaktozil-amin 2 : 1	absz. EtOH	—	10'	N-p-NO <sub>2</sub> -fenil-D-galaktozil-amin	—
e. 5.	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-galaktozil-amin + + N-p-tolil-D-glükózil-amin	absz. MetOH	HCl	5'	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin	15,5
e. 6.	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-galaktozil-amin + + N-p-tolil-D-glükózil-amin	absz. MetOH + + piridin	HCl	5'	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin	24
e. 7.	N <sub>4</sub> -p-szulfamil-fenil-D-galaktozil-amin + + N-p-tolil-D-glükózil-amin 1 : 2	absz. MetOH + + piridin	HCl	5'	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin	27,5
e. 8.	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-galaktozil-amin + + N-p-tolil-D-glükózil-amin 2 : 1	absz. MetOH + + piridin	HCl	5'	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin	—
e. 9.	N <sub>3</sub> -p-szulfamil-fenil-D-galaktozil-amin + + N-(4-karboxi-3-hidroxi-fenil)-D-glükózil-amin	absz. MetOH	NH <sub>4</sub> Cl	30'	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin	18,2
e. 10.	N <sub>4</sub> -p-szulfamil-fenil-D-galaktozil-amin + + N-(4-karboxi-3-hidroxi-fenil)-D-glükózil-amin	absz. MetOH + + piridin	HCl	5'	N <sup>4</sup> -p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin	20





2. ábra

zálta átészterezési reakciókkal, amelyeknél az acil-oxigén-kötés bomlik fel, és aciliumion átmeneti képződését tételezik föl. Ugyanúgy feltételezhető az átglikozilezéseknél az előző közleményeinkben már felvetett átmeneti glikoziliumion fellépése, amivel az átglikozilezések egyes típusainak mechanizmusa kielégítően értelmezhető. Az *Isbell* és *Frush* által javasolt<sup>5</sup> mechanizmus a

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}=\text{NH}^+-\text{R}' \end{array}$$
 közbenső imoniumion (R-C=NH<sup>+</sup>-R') és az ebből képződő átmeneti komplex feltételezésével az e) és f) típusú átglikozilezésekre nehezen volna alkalmazható; a c) és d) típusú átglikozilezéseknél azonban ezzel és az aciklusos

Glükózil-CH=OH<sup>+</sup>-kationnal is számolni lehet.

A c) és d) típusú átglikozilezési reakció feltételezett mechanizmusát az 1. ábra, az e) és f) típusba tartozókat a 2. ábra szemlélteti.

Fenti munka a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért köszönetünket fejezzük ki. Ugyancsak köszönetet mondunk *Rákosi Miklósné Dávid Éva* tanársegédnek és *Nosztray Klára* laboránsnak a mikroanalízisek elvégzéséért.

### Kísérleti rész

Az op.-ok nem korrigáltak. A forgatóképesség-meghatározásokat piridinben végeztük.

#### A c) típusba tartozó átglikozilezési reakciók

*N*-aril-glikozil-aminok és szabad cukrok átglikozilezése

*N*-*p*-tolil-*D*-mannozil-amin előállítás *N*-*p*-tolil-*D*-glükózil-amin és *D*-mannóz átglikozilezésével

c. 1. *N*-*p*-tolil-*D*-glükózil-amin (3,0 g, 1 mól) (op. 112–113°;  $[\alpha]_D^{20} = -96^\circ$ ) és *D*-mannózt (2,2 g, 1 mól) oldunk 3%-os sósavat (0,5 ml) tartalmazó 96%-os etanolban (30 ml). A kiindulási anyagok kb. másfél perc alatt feloldódnak, és a homogén reakcióelegyet összesen öt percig forraljuk visszacsépegető hűtő alatt. Ezután szobahőmérsékleten hagyjuk állni az elegyet, amelyből rövidesen kristálykiválás indul meg. Másnap leszűrjük a nyerterméket (2,15 g, op.

<sup>5</sup> H. S. Isbell and H. L. Frush: J. Org. Chem., 23. 1309. 1958.

175°) (bomlás);  $[\alpha]_D^{20} = -162^\circ$  ( $C = 1$ ). Az anyalúgból másnapra még további anyag válik ki (0,15 g). Kitermelés nyertermékre 76,5%.

Az *N*-*p*-tolil-*D*-mannozil-amin nyertermék tisztaságát papirkromatográfiás módszerrel ellenőriztük több kísérletben<sup>3</sup>. Megállapítottuk, hogy általában kb. 94–95%-os tisztaságú, mivel mindössze 2–3% *N*-*p*-tolil-*D*-glükózil-amin és 2–3% szabad mannóz tartalmaz. Ezen az alapon a nyertermékek kitermelési adatai is összehasonlíthatók.

A nyerterméket (1,0 g) 75%-os metanolból kristályosítottuk (0,72 g, op. 183°;  $[\alpha]_D^{21} = -179^\circ$ ,  $c = 1$ . N-tartalom: 5,2%).

A nyertermék tisztítására igen jól megfelelt a következő módszer: a nyerterméket (1,5 g) 75%-os vizes metanol (20 ml) alaposan eldörzsöljük szobahőmérsékleten, majd leszívjuk. A tisztítás 8%-os veszteséggel járt. A kapott anyag (1,28 g) op.-ja 184° (bomlás);  $[\alpha]_D^{22} = -178^\circ$  ( $c = 1$ ). Keverék-op. tiszta *N*-*p*-tolil-*D*-mannozil-ammal (op. 183–184°; 184°;  $[\alpha]_D^{20} = -181^\circ$ ) nem mutat depressziót.

Analízis (C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, 269,2):

Számított: C: 58,0%, H: 7,1%, N: 5,2%

Talált: C: 58,0%, H: 7,05%, N: 5,17%

A *N*-*p*-tolil-*D*-glükózil-amin és *D*-mannóz átglikozilezésére irányuló további kísérleteket, kipreparálást, tisztítást, ellenőrzést stb. a fent leírt módon végeztük azzal a módosítással, hogy részben az oldószert, katalizátort vagy a kiindulási anyag arányát, a forralás idejét változtattuk az alábbiak szerint és az alábbi eredménnyel:

c. 2. Mint a c. 1. kísérlet, de 60'-ig forraltuk a reakcióelegyet. Egy napi állás után kivált anyag (1,4 g) op.-ja 174°;  $[\alpha]_D^{21} = -168^\circ$ . Öt napi állás után további kiválás (0,4 g, op. 177°) (bomlás). Kitermelés nyertermékre: 63,5%.

c. 3. Mint a c. 1. kísérlet, de oldószerként etanol helyett metanol (30 ml) és vizet (7 ml) használtunk. Első kiválás 1 nap múlva (1,3 g); op. 176° (b);  $[\alpha]_D^{22} = -171^\circ$  ( $c = 0,6$ ). Második kiválással (0,35 g) — további egy nap múlva — a kitermelés 55%.

Vizes metanolos tisztítás hidegen 2%-os veszteséggel jár és teljesen tiszta terméket eredményez. Op. 184° (b);  $[\alpha]_D^{21} = -177^\circ$  ( $c = 1$ ).

Analízis:

Talált: C: 57,6%, H: 6,9%, N: 5,17%

c. 4. Mint a c. 1. kísérlet, de piridin hozzátétellel (3 ml). A két nap múlva kivált nyertermék (1,7 g, kitermelés 56,5%) op.-ja 170° (b).

<sup>6</sup> G. P. Ellis and J. Honeyman: J. Chem. Soc., 1952. 1496.

F. Weygand: Ber., 72. 1667. 1939.

c. 5. Mint a c. 1. és a c. 4. kísérlet, de kevesebb (1 ml) piridin jelenlétében.

A nyerstermék (2,2 g, 73,2% kitermelés) op.-ja 170° (b). Tiszta termék 69%.

c. 6. Mint a c. 1. kísérlet, de kevesebb etanollal (20 ml) és ammónium-klorid katalizátorral (0,2 g).

A nyerstermék (1,9 g, 63% kitermelés) op.-ja 174° (b). Vizes metanolos mosás után a kitermelés 60%. Op. 184°;  $[\alpha]_D^{20} = -179^\circ$  ( $c = 1$ ).

c. 7. Mint a c. 1. kísérlet, de vízmentes körülmények között: HCl- (0,035 g) tartalmú etanolban (20 ml), 8' forralás; az elegy igen sötét. Összes kiválás jégűtésre 0,2 g, 6,7% kitermelés, op. 170° (b);  $[\alpha]_D^{20} = -166^\circ$  ( $c = 1$ ). Vizes metanolos mosás után a termelés 6,1%. Op. 184° (b);  $[\alpha]_D^{20} = -176^\circ$  ( $c = 1$ ).

Talált N: 5,12%.

c. 8. Ugyanaz, mint a c. 7. kísérlet, de piridin (0,5 ml) hozzátétellel. Az elegy nem sötétedik úgy, mint c. 7.-nél. A közvetlenül kivált termék (2,02 g, kitermelés 67%) igen tiszta: op. 183°;  $[\alpha]_D = -168^\circ$  ( $c = 1$ ). Tiszta termék 64,5%.

Talált N: 5,15%.

c. 9. Mint a c. 1. kísérlet, de absz. alkoholban (20 ml) sósav helyett ammónium-klorid katalizátorral, (0,2 g) és 15'-ig forralva. A kivált nyerstermék (1,0 g, kitermelés 33,3%) op.-ja 172° (b). Vizes metanolos mosás után az op. 183° (b);  $[\alpha]_D^{20} = -177^\circ$  ( $c = 1$ ). 32% tiszta termék.

Talált N: 5,22%.

c. 10. Mint a c. 1. kísérlet, de absz. etanolban (20 ml) és katalizátor nélkül. 50' forralás szükséges a teljes oldódáshoz. Másnapra szobahőn kivált anyag (0,5 g) op.-ja 160° (b). A nyerstermék (termelés 20%) vizes metanolos tisztítása 15%-os veszteséggel 184°-on bomló anyagot ad.

c. 11. Ugyanaz, mint az előző c. 10. jelű kísérlet, de csak 40°-ra melegítve. Két órai rázogatós után következik be a teljes oldódás.

A nyerstermék (1,05 g; kitermelés 35%) op.-ja 163° (b);  $[\alpha]_D^{20} = -165^\circ$  ( $c = 1$ ).

Talált N: 5,15%.

c. 12. Mint a c. 1. kísérlet, de sósav katalizátor nélkül és piridin (3 ml) hozzátétellel.

A nyerstermék két nap múlva válik ki (0,6 g, 20%), op. 170° (b).

c. 13. Mint az előző c. 12. kísérlet, de piridin nélkül. Az első nap után kevés kiválás [0,2 g, op. 170° (b)]. További két nap múlva kivált anyag (1,0 g) op.-ja 170° (b); kitermelés nyerstermék: 40%.  $[\alpha]_D^{21} = -163^\circ$  ( $c = 1$ ).

Talált N: 5,07%.

c. 14. Mint a c. 1. kísérlet, de kétszeres mennyiségű (4,4 g, 2 mól) mannózzal.

Lehűlve dús kristályos kiválás (2,3 g, op. 175°, bomlás), majd másnapra szobahőn folytatódik a kristálykiválás [0,55 g, op. 162° (b)]. A termék papírkromatográfiásan vizsgálva kb. 10–12% szabad mannózt és 8–10% p-tolil-D-glikozil-amint tartalmaz.

A nyerstermék (kitermelés 93,5%) 75%-os vizes metanol 20%-os veszteséggel tisztítható és igen tiszta, papírkromatográfiásan ellenőrizve is egységes N-p-tolil-D-mannozil-amint ad. Op. 184°;  $[\alpha]_D^{21} = -179^\circ$  ( $c = 1,2$ ).

Talált N: 5,09%.

c. 15. Mint az előző c. 14. kísérlet, de víz (7 ml) hozzátétellel. Lehűlés után kivált anyag (2,1 g) op.-ja 178° (b), forgatása:  $[\alpha]_D^{20} = -168^\circ$  ( $c = 1$ ).

Másnapra kevés kiválás [0,1 g, op. 165° (b)].

Nyerstermék kitermelése N-p-tolil-glükózil-aminra 73%. Tisztított termék 61,6%.

c. 16. Mint a c. 1. kísérlet, de fele mennyiségű (1,1 g, 0,5 mól) mannózzal.

Kétnapi állás után kivált anyag (1,2 g, kitermelés mannózzra számítva 80%) op.-ja 173–174° (b).  $[\alpha]_D^{20} = -160^\circ$  ( $c = 1$ ).

c. 17. Mint a c. 14. kísérlet, de piridin hozzátétellel (1 ml). Kiválás egy nap múlva szűrve [2,1 g, op. 168° (b)].  $[\alpha]_D^{20} = 165^\circ$  ( $c = 1$ ).

Több napi állás után kivált anyag (0,31 g) szennyezett. Op. 162° (b).

Nyerstermék kitermelése 80%.

c. 18. Mint a c. 1. kísérlet, de kétszeres mennyiségű mannózzal (4,4 g, 2 mól), kevesebb etanolban (20 ml) és sósav helyett ammónium-klorid katalizátorral (0,2 g).

A nyerstermék (2,3 g, kitermelés 76,6%; op. 174° b) vizes-metanolos mosás után 16,3% veszteséggel ad tiszta N-p-tolil-mannozil-amint. Op. 184°;  $[\alpha]_D^{21} = -178^\circ$  ( $c = 1$ ).

c. 19. Mint az előző c. 18. kísérlet, de kevesebb mannózzal (1,1 g, 0,5 mól).

A nyerstermék 1,2 g, kitermelés 80%, mannózzra számítva; op. 160° (b);  $[\alpha]_D^{22} = -180^\circ$  ( $c = 1$ ).

Talált N: 5,22%.

Kitermelés tiszta anyagra: 73,6%.

N-p-tolil-D-mannozil-amin előállítása N-p-tolil-D-galaktozil-amin és D-mannóz átglikozilezésével

c. 20. N-p-tolil-D-galaktozil-amint (4,0 g, 1 mól) (op. 161–162°;  $[\alpha]_D = -101^\circ$ ) és száraz mannózt (2,8 g, 1 mól) sósavtartalmú (0,028 g) absz. etanolban (120 ml) forralunk; 30' múlva oldódnak a kiindulási anyagok.

A jégűtésre kivált nyerstermék (1,1 g, 27,5%) op.-ja 180–181° (b);  $[\alpha]_D^{22} = -170^\circ$  ( $c = 1$ ).

Talált N: 5,25%.

c. 21. Mint a c. 20. kísérlet, de piridin (4 ml) jelenlétében. 5' forralás után lehűlve megindul szobahőn a kristálykiválás (2,8 g, kitermelés 70%). Op. 180–181° (b);  $[\alpha]_D^{20} = -172^\circ$  ( $c = 1$ ). Tisztítás után termelés 66,2%.

Talált: C: 57,4%, H: 7,0%, N: 5,1%

N-p-tolil-D-galaktozil-amin előállítása N-p-tolil-D-glükózil-amin és D-galaktoz átglikozilezésével

c. 22. A reakcióelegy összetétele: D-galaktoz (2,8 g, 1 mól), víz (1 ml), konc. sósavat (0,1 ml ~ 0,037 g HCl) tartalmazó metanol (40 ml) és N-p-tolil-D-glükózil-amin (op. 112–113°;  $[\alpha]_D^{22} = -96^\circ$ ,  $c = 1$ ). Az elegyet 10'-ig forraljuk. A jéggel hűtött oldatból kivált termék (2,6 g, termelés 65%) adatai: op. 160–162°;  $[\alpha]_D = -99,5^\circ$  ( $c = 1,2$ ); talált N: 5,05% (Irodalmi adatok: op. 161–162°).  $[\alpha]_D^{20} = 101^\circ$  ( $c = 1$ ; saját mérés).

Keverék-op. nem mutat depressziót.

c. 23. Mint a c. 22. kísérlet, de piridin hozzátétellel (3 ml) és 5' forralással.

A kivált kristályos termék (2,9 g, 72,5%) igen tiszta: op. 161°;  $[\alpha]_D^{21} = -100^\circ$  ( $c = 1$ ).

Talált: C: 57,1% H: 6,95%, N: 5,11%

A termék egységes galaktoszazont ad.

c. 24. Mint a c. 22. kísérlet, de vízhozzátétellel nélkül. 0,028 g száraz sósav katalizátor jelenlétében, 40' forralás után következik be az oldódás. A termék (kitermelés 25%; illetve 28%) adatai: op. 162°;  $[\alpha]_D^{22} = -100^\circ$  ( $c = 1,2$ ).

N-p-bróm-fenil-D-galaktozil-amin előállítása N-p-bróm-fenil-D-glükózil-amin és D-galaktoz átglikozilezésével

c. 25. A reakcióelegy összetétele: D-galaktoz (2,14 g, 1 mól), víz (2 ml), piridin (1 ml), metanol (20 ml), 3%-os sósav (0,5 ml) és N-p-bróm-fenil-D-glükózil-amin (4,0 g, 1 mól). (Op. 153°;  $[\alpha]_D = -111^\circ$ ,  $c = 0,5$ , saját mérés; l. később!) 5' forralás.

Egy nap múlva kivált kristályos termék (2,5 g) op.-ja 175° (b); további több napi állás után már csak kevés kiválás van (0,2 g; op. 181° (b). Kitermelés 67,5%.  $[\alpha]_D^{21} = -115^\circ$  ( $c = 1$ ). A glikozid tiszta galaktoszazont ad.

Analízis (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>NBr, 334,1):

Számított N: 4,20%

Talált N: 4,07%

Tiszta N-p-bróm-fenil-D-galaktozil-amin adatai: op.: 183–184°;  $[\alpha]_D^{22} = -116,5^\circ$  ( $c = 1$ ). Saját mérést l. később.

c. 26. Mint a c. 25. kísérlet, de kétszeres mennyiségű galaktózzal (4,28 g, 2 mól).

A nyerstermék (3,1 g) kitermelése 77,5%; op. 173°;  $[\alpha]_D^{20} = -114^\circ$  ( $c = 1$ ).

Talált N: 4,1%.

A termék tiszta galaktoszazont ad.

c. 27. Mint a c. 25. kísérlet, de piridin nélkül és sósav helyett ammónium-klorid katalizátorral (0,4 g). 15' forralás. A nyerstermék (0,50 g, op. 177—178° és még 0,36 g, op. 162—173°) kitermelése: 21,5%.  $[\alpha]_D = -112^\circ$  ( $c = 1$ ).

Analízis:

Számított: N: 4,20%, Br: 24,2%

Talált: N: 4,14%, Br: 24,0%

A termék tiszta galaktoszazont ad.

c. 28. Mint a c. 27. kísérlet, de piridin jelenlétében (0,8 ml).

I. kiválás (1,04 g) op.-ja 179° (b).

II. kiválás (0,14 g) op.-ja 168—172° (b).

$[\alpha]_D^{22} = -116^\circ$  ( $c = 1$ ).

Termelés 29,5% nyerstermékre számítva.

A termék tiszta galaktoszazont ad.

#### N-p-bróm-fenil-D-glükózil-amin előállítása

p-Bróm-anilinból (6,0 g), D-glükózból (4,0 g) készült elegyet metanolban (50 ml) konc. sósav katalizátor jelenlétében (0,1 ml) 30'-ig forralunk; a lehült oldatból kivált nyerstermék (5,2 g, termelés 70%, op. 150°) metanolból kristályosítjuk (5,0 g 20 ml metanolban).

A tiszta termék (3,3 g) op.-ja 153°;  $[\alpha]_D = -111^\circ$  ( $c = 0,5$ ).

#### N-p-bróm-fenil-D-galaktózil-amin előállítása

p-Bróm-anilint (2,0 g), D-galaktózt (2,0 g) 10%-os vizes metanolban (22 ml) konc. sósav (1 csepp) jelenlétében forralunk 30'-ig.

A kihült oldatból kivált nyerstermék (2,85 g, termelés 74%, op. 183—184°) 95%-os metanolból kristályosítjuk. Op. 184°;  $[\alpha]_D^{22} = -116,5^\circ$  ( $c = 1$ ).

#### N-p-nitro-fenil-D-galaktózil-amin előállítása N-p-nitro-fenil-D-glükózil-amin és D-galaktózil-átglikozilezésével

c. 29. N-p-nitro-fenil-D-glükózil-amin (4,5 g, 1 mól) (op. 184°;  $[\alpha]_D^{22} = -193^\circ$  ( $c = 1,4$ )<sup>7</sup> és D-galaktózt (3,0 g, 1 mól), forralva 96%-os etanolban (200 ml) konc. sósav (0,2 ml) jelenlétében. 3' alatt teljes oldódás, 15' forralás után a lehült oldatból kivált nyerstermék (1,6 g, 35,5%) 75%-os vizes metanolból (30 ml) átkristályosítjuk (0,67 g, 15%). Op. 215° (b);  $[\alpha]_D = -185^\circ \rightarrow 232^\circ$  ( $c = 1,2$ ).

Analízis:

Számított N: 9,3%

Talált N: 9,51%

A termék galaktoszazont ad.

Irodalmi adatok N-p-nitro-fenil-D-galaktózil-aminra: op. 219°;  $[\alpha]_D^{21} = -187^\circ \rightarrow 248^\circ$  (absz. piridinben)<sup>8</sup>.

c. 30. Mint a c. 29. kísérlet, de piridin (5 ml) jelenlétében, 5' forralással.

A nyerstermék (2,35 g, termelés 50%) op.-ja 170° (b). 75% metanolból átkristályosítva: op. 210°;  $[\alpha]_D^{20} = -183^\circ \rightarrow 235^\circ$  ( $c = 1$ ).

Kitermelés a tisztított termékre: 34%.

Analízis (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, 300,3):

Számított: C: 48,04%, H: 5,37%, N: 9,34%

Talált: C: 47,92%, H: 5,41%, N: 9,39%

#### A d) típusba tartozó átglükózilezési reakciók

A N-aril-acetil-glikózil-aminok és szabad aldózok átglükózilezése

#### N-p-tolil-D-mannózil-amin előállítása

d. 1. N-p-tolil-D-mannózil-amin tetraacetátot (4,5 g, 1 mól) és D-mannózt (2,0 g, 1 mól) 96%-os etanolban (20 ml) piridin (1 ml) és konc. sósav (0,1 ml) jelenlétében forralunk. 10' alatt oldódtak a kiindulási anyagok, majd még további 5'-ig forraltuk az elegyet. Lehűlés után beoltásra bedermed az oldat. A nyerstermék vizes metanollal mosva 78%-os termeléssel kaptuk a tiszta N-p-tolil-D-mannózil-amin. Op. 184°;  $[\alpha]_D^{22} = -170^\circ$  ( $c = 1$ ).

<sup>7</sup> R. Bognár, P. Nánási: J. Chem. Soc. (London), 1955. 191.; Magy. Kém. Folyóirat, 62. 90. 1956.

<sup>8</sup> F. Weygand, W. Perkow and P. Kuhner: Chem. Ber., 84. 594. 1951.

Analízis:

Számított N: 5,2%

Talált N: 5,28%

d. 2. Mint a d. 1. kísérlet, de piridin nélkül és sósav helyett ammónium-klorid (0,3 g, 0,5 mól) katalizátorral. 30' forralás.

A jégsezkrényben kivált nyerstermék 75%-os vizes metanollal mosva 64,5%-os termeléssel kapjuk a 184°-on olvadó,  $[\alpha]_D = -171^\circ$  ( $c = 1$ ) forgatású terméket.

Talált N: 5,12%.

#### N-p-tolil-D-mannózil-amin és 2,3,4,6-tetraacetil-D-glükózil előállítása

d. 3. Mint a d. 1. kísérlet, de kétszeres mennyiségű piridin és négyszeres mennyiségű sósav jelenlétében végezve. A kivált és tisztított N-p-tolil-p-mannózil-amin kitermelése 75, illetve 76% két párhuzamos kísérletben.

Ennek anyalúgából nyertük a tetraacetil-glükózt; vákuumban bepároltuk, a maradékot acetonnal kioldottuk, majd az acetont lepárolva a maradékot vízzel kioldottuk, és a vizes oldatot kloroformmal extraháltuk. A kloroformos oldat maradékát kevés aceton és etil-acetát keverékéből kristályosítottuk.

Egyik kísérletben 61%, a másikban 42%-os termeléssel kaptuk a β-tetraacetil-glükózt.

Op. 118—120°;  $[\alpha]_D = +29,2^\circ \rightarrow +78,4^\circ$  ( $c = 1$ , alkoholban). (Irodalmi adat:<sup>9</sup> op. 118—120°;  $[\alpha]_D^{22} = +2,19^\circ \rightarrow +82,7^\circ$  alkoholban.)

A termék N-t nem tartalmaz.

Analízis:

Számított acetiltartalom: 47,8%

Talált acetiltartalom: 49,4%

d. 4. Ha a d. 1. kísérletet piridin jelenléte nélkül végezzük, úgy az átglükózilezési reakció nem vezet eredményre.

d. 5. Ha a d. 1. kísérletet, illetve a d. 3. kísérletet sósav katalizátor és piridin jelenléte nélkül végezzük, 20' forralás után is csak a változatlan N-p-tolil-D-glükózil-amin-tetraacetát válik ki (89%), az átglükózilezés nem megy végbe.

#### N<sup>4</sup>-p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin előállítása

d. 6. N<sup>4</sup>-p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin-tetraacetátot (5,0 g, 1 mól) D-glükózt (3,0 g, 1 mól), vizet (2 ml) és sósavat (0,06 g) tartalmazó etanolban (80 ml) forralunk 15'-ig. Az oldatból jégsezkrényben állva kevés (0,5 g, 15%) tiszta szabad acetilezetlen N<sup>4</sup>-p-szulfamil-fenil-D-glükózil-amin válik ki. Op. 204°;  $[\alpha]_D^{22} = -116^\circ$  ( $c = 1$ )<sup>10</sup>.

Analízis:

Számított: N: 8,4%, S: 9,6%

Talált: N: 8,27%, S: 9,4%

#### N-p-tolil-D-mannózil-amin és tetraacetil-D-mannózil előállítása

d. 7. N-p-tolil-D-mannózil-amin-tetraacetátot (4,5 g, 1 mól) D-mannózt (2,0 g, 1 mól) 96%-os alkoholban (20 ml) piridin (1 ml) és konc. sósav (0,1 ml) jelenlétében forralunk visszacepegő hűtő alatt. 5' alatt oldódik, további 5' forralás után szobahőn, majd 2 órát jégsezkrényben állva ki-kristályosodik a N-p-tolil-D-mannózil-amin.

I. kísérlet: 1,26 g, 45,5%; op. 184°,  $[\alpha]_D^{21} = -178^\circ$  ( $c = 1,2$ ), számított N: 5,2%, talált N: 5,32%.

II. kísérlet: 63,5%; op. 183°;  $[\alpha]_D = -175^\circ$  ( $c = 1$ ); talált N: 5,16%.

A vörösbarna anyalúgot vákuumban csaknem szárazra pároljuk. A maradékot négyszer 12 ml éterrel extraháljuk, az éteres oldatot szűrjük és zavarosodásig petrolétert adunk hozzá. Szobahőn beoltásra megindul a kristályosodás.

Az I. kísérletnél 36,6% kitermeléssel kaptuk a 95—96°-on olvadó tetraacetil-mannózt.

A II. kísérletnél 54,5%-os termeléssel 96°-on olvadó,  $[\alpha]_D^{21} = +27,5^\circ$  ( $c = 1$ );  $[\alpha]_D^{21} = +28,8^\circ$  ( $c = 1$ , CHCl<sub>3</sub>-ban) forgatású terméket kaptunk. Nitrogént nem tartalmaz.

<sup>9</sup> E. Fischer, K. Delbrück: Ber., 42. 2776. 1909.

<sup>10</sup> R. Bognár, P. Nánási: J. Chem. Soc. (London), 1953. 1703.; Magy. Kém. Folyóirat, 59. 178. 1955.

## Analízis:

Számított acetyl: 49,4%

Talált acetyl: 48,8%

Irodalmi adatok<sup>11</sup> op. 94 és 93°;  $[\alpha]_D = +25,5^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>) és  $+26,3^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>).*N-p-tolil-D-mannozil-amin és tetraacetyl-D-galaktóz előállítás*

d. 8. N-p-tolil-D-galaktózil-amin-tetraacetátot (2,25 g, 1 mól) és D-mannózt (1,0 g, 1 mól) etanolban (8 ml) forralunk piridin (0,2 ml) és konc. sósav jelenlétében (0,1 ml) 10'-ig. A lehűlés után kivált N-p-tolil-D-mannozil-amin kristályokat (0,9 g, 65%) leszívjuk. Op. 182° (b);  $[\alpha]_D^{21} = -173^\circ$  (c = 1); talált N: 5,12%.

Az anyalógot vákuumban bepároljuk, a maradékot kloroformmal (20 ml) extraháljuk. A szénrel derített kloroformos oldatot újra bepároljuk vákuumban, és ennek a maradékát hidegen vízzel kioldjuk. Ezt a vizes oldatot újra kikloformozzuk, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal szárítjuk, bepároljuk és a maradékot éter + petroléterből átkristályosítjuk (0,69 g, 38,5%). Op. 114°.

Az előbbi tisztítást és kristályosítást megismételve (26%) 118,5°-on olvadó,  $[\alpha]_D = +52,1 \rightarrow 71^\circ$  (4 óra) (c = 1,2, vízben) forgatású tetraacetyl-D-galaktózt kaptunk.

Analízis (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, 348,3):

Számított acetyl: 49,4%

Talált acetyl: 48,5%

A II. kísérletnél kapott adatok:

N-p-tolil-D-mannozil-amin 64,5%. Op. 182°.

Tetraacetyl-D-galaktóz 46,8%. Op. 114°.

Irodalmi adatok tetraacetyl-β-D-galaktózra:<sup>12</sup> op. 112—128°. $[\alpha]_D^{24} = +25^\circ \rightarrow +76^\circ$  (vízben).

## Az e) típusba tartozó átglikozilezési reakciók

## Két különböző aril-amin és glikozil-részt tartalmazó N-aril-glikozil-amin átglikozilezése

*N-p-nitro-fenil-D-galaktózil-amin előállítása N-p-nitro-fenil-D-glikozil-amin és N-p-tolil-D-galaktózil-amin átglikozilezésével*

e. 1. Száraz N-p-tolil-D galaktózil-amin (2,7 g, 1 mól) (op. 154—155°; 161—162°;  $[\alpha]_D = -101^\circ$ ) és szárított N-p-nitro-fenil-D-glikozil-amin (3,0 g, 1 mól) (op. 183—184°;  $[\alpha]_D = -202^\circ$ ) forralunk sósav- (0,025 g) tartalmú absz. etanolban (28 ml). Kb. 2' alatt bekövetkezett a teljes oldódás, majd további 3' forralás után kiválás indult meg és kristályos anyagot nyertünk (1,8 g, 60%); op. 185—195°.

Átkristályosítva 75%-os vizes metanolból, majd ismételen átmosva, a kitermelés 40%. Op. 217° (b).  $[\alpha]_D^{23} = -186^\circ$  (c = 1,1) (közvetlen feloldás után).

Analízis (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, 300,3):

Számított: C: 48,04%, H: 5,37%, N: 9,3%

Talált: C: 47,7%, H: 5,42%, N: 9,26%

Tiszta galaktosazont ad.

Irodalmi adatokat l. 8.

e. 2. Mint az e. 1. reakció, de piridin jelenlétében.

A reakcióelegy: N-p-tolil-D-galaktózil-amin (4,0 g, 1 mól), N-p-nitro-fenil-D-glikozil-amin (4,4 g, 1 mól) sósav- (0,05 g) tartalmú absz. etanol (50 ml) és piridin (1 ml). 5' forralás.

A kivált nyerstermékét 75%-os metanolal tisztítjuk (2,97 g, 67,5% kitermelés). Op. 213° (b).  $[\alpha]_D^{21} = -189^\circ$  (c = 1) közvetlen oldódás után.

Analízis:

Számított N: 9,3%

Talált N: 9,2%

Tiszta galaktosazont ad.

e. 3. Mint az e. 1. kísérlet, de 2 mól p-nitro-fenil-D-glikozil-ammal és hígabb oldatban.

Reakcióelegy: N-p-tolil-D-galaktózil-amin (2,0 g, 1 mól) sósav- (0,03 g) tartalmú absz. etanol (60 ml) és N-p-nitro-fenil-D-glikozil-amin (4,4 g, 2 mól). 3' forralás.

<sup>11</sup> A. M. Gachokidze : Z. Org. Chem., 22. 139. 1952.

P. A. Levene, R. S. Tipson : J. Biol. Chem., 90. 89. 1931.

<sup>12</sup> J. Compton and M. L. Wolfrom : J. Amer. Chem. Soc., 56. 1157. 1934.

A nyers kiválást 30-szoros mennyiségű 75%-os metanolból átkristályosítjuk. Kitermelés 55%; op. 210—213°.  $[\alpha]_D^{24} = -188^\circ \rightarrow -225^\circ$  (48h; c = 0,8).

Tiszta galaktosazont ad.

e. 4. Mint az e. 1. reakció, de sósav katalizátor nélkül. Ez esetben átglikozilezés nem mutatható ki, a kiindulási glikozidok kristályosítással változatlanul visszanyerhetők.

*N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-glikozil-amin előállítása*a) *N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-galaktózil-amin és N-p-tolil-D-glikozil-amin átglikozilezésével*

e. 5. Reakcióelegy: N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-galaktózil-amin (3,4 g, 1 mól) (op. 171—175°;  $[\alpha]_D = -110^\circ$ ), N-p-tolil-D-glikozil-amin (2,6 g, 1 mól) sósav- (0,038 g) tartalmú absz. metanol (60 ml). 5' forralás után kevés kiválás történik (0,1 g, op. 201°). Az anyalógból éter hozzáadására kivált nyerstermékét absz. metanolból kristályosítjuk (0,43 g). Kitermelés összesen 15,5% tiszta termék. Op. 198°;  $[\alpha]_D^{20} = -112^\circ$  (c = 0,8).

Analízis (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, 334,34):

Számított: N: 8,4%, S: 9,6%

Talált: N: 8,3%, S: 9,7%

A termék tiszta glukosazont ad.

Irodalmi adatok N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-glikozil-aminra:<sup>7</sup> op. 202—204°;  $[\alpha]_D^{22} = -115^\circ$ .

e. 6. Mint az e. 5. kísérlet, de piridin (0,7 ml) jelenlétében. Kitermelés 24%. Op. 196° (b);  $[\alpha]_D = 113^\circ$  (c = 1).

Tiszta glukosazont ad.

e. 7. Mint az e. 6., de két mól N-p-tolil-D-glikozil-ammal. Kitermelés: 27,5%. Op. 198° (b);  $[\alpha]_D^{20} = -112^\circ$  (c = 1). Tiszta glukosazont ad.

e. 8. Mint az e. 6. kísérlet, de két mól N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-galaktózil-ammal.

A reakcióelegyből a főlös N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-galaktózil-amin kristályosodik ki.

b) *N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-galaktózil-amin és N-(4-karboxi-3-hidroxi-fenil)-D-glikozil-amin átglikozilezésével*

e. 9. Reakcióelegy: száraz N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-galaktózil-amin (5,0 g, 1 mól) (op. 171—174°), száraz N-(4-karboxi-3-hidroxi-fenil)-D-glikozil-amin (5,0 g, 1,05 mól) (op. 142°;  $[\alpha]_D = -134^\circ$ ), absz. metanol (50 ml) és ammónium-klorid (0,2 g, 0,3 mól) 30'-ig forralva. A lehűlt oldathoz étert adunk zavarosodásig, és a kivált terméket metanolból átkristályosítjuk (0,91 g, 18,2%). Op. 201° (b);  $[\alpha]_D^{22} = -115^\circ$  (c = 1).

Analízis:

Számított: N: 8,4%, S: 9,6%

Talált: N: 8,27%, S: 9,7%

e. 10. Mint az előző e. 9. kísérlet, de piridin (1,5 ml) jelenlétében és ammónium-klorid helyett sósav (0,05 g) katalizátorral. Kiválás jégűtésre (20% termelés). Op. 190° (b);  $[\alpha]_D^{20} = -113^\circ$  (c = 1).

Tiszta glukosazont ad.

## Az f) típusba tartozó átglikozilezés

*Aril-acetyl-glikozil-amin és acetilezetlen aril-glikozil-amin reakciója**N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-glikozil-amin előállítása**N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-glikozil-amin-tetraacetát és N-p-tolil-D-glikozil-amin átglikozilezése*

f. 1. N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D glikozil-amin-tetraacetátot (5,0 g, 1 mól) és N-p-tolil-D-glikozil-amin (5,4 g, 2 mól) 3%-os sósav (1 ml) jelenlétében 96%-os etanolban (100 ml) forralunk visszacsépegő hűtő alatt 15'-ig. Kb. 2 óra múlva kapargatásra kristálykiválás indul meg. Ekkor enyhén melegítjük (40—50°), hogy az N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-glikozil-amin-tetraacetát kiválást megakadályozzuk. A szobahőn kivált termék (3,0 g, 90% kitermelés) tiszta N<sup>4</sup>-p-sulfamil-fenil-D-glikozil-amin.

Op. 202°;  $[\alpha]_D^{22} = -121^\circ$  (c = 1, vízben).Analízis (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, 334,34):

Számított: N: 8,4%, S: 9,6%

Talált: N: 8,32%, S: 9,42%

## Összefoglalás

Az N-aril-glikozil-aminok átglikozilezési reakciójának új típusait írtuk le, melyek N-aril-glikozil-aminok és monoszacharidok, valamint acetilezett N-aril-glikozil-aminok és monoszacharidok, továbbá különböző amin és cukor komponens tartalmzó két N-aril-glikozil-amin végül acetilezett N-aril-glikozil-amin és N-aril-glikozil-amin között mennek végbe. Az eredményeket az 1—4. táblázat foglalja össze. Az acetilezett N-aril-glikozil-aminok és monoszacharidok között végbenő átglikozilezési reakció új eljárást jelent részlegesen acetilezett monoszacharidok előállítására.

A különböző típusú átglikozilezési reakciók feltételezett mechanizmusát a képletek szemléltetik. Azokat a reakciókat, melyeket vízmentes oldószerben hajtottunk végre, valódi átglikozilezésnek tekintjük [e), f)]. A víz jelenlétében végzett reakciók esetében számolnunk kell a hidrolízist követő glikozidképződéssel is [c), d)].

## N-Glycoside, XI. Neuere Typen der Umglykosylierungsreaktion. R. Bognár und P. Nánási

Neuere Typen der Umglykosylierungsreaktion der N-Aryl-glykosyl-amine werden mitgeteilt,

welche sich zwischen N-Aryl-glykosyl-aminen und Monosacchariden, acetylierten N-Aryl-glykosyl-aminen und Monosacchariden, weiterhin zwischen zwei, verschiedene Amin- bzw. Zuckerkomponenten enthaltenden N-Aryl-glykosylaminen und endlich zwischen acetylierten N-Aryl-glykosyl-amin und N-Aryl-glykosyl-amin abspielen. Die Ergebnisse werden in Tabellen 1—4. zusammengefasst. Die Umglykosylierungsreaktion zwischen acetylierten N-Aryl-glykosylaminen und Monosacchariden stellt ein neues Verfahren zur Herstellung teilweise acetylierter Zucker dar.

Die vorgeschlagenen Mechanismen der Umglykosylierungsreaktionen verschiedener Typen werden formuliert. Reaktionen, welche in absolut trockenem Lösungsmittel durchgeführt wurden, werden als wahre Umglykosylierungen betrachtet [e), f)]. Im Falle anderer Reaktionen, welche sich in Gegenwart von Wasser abspielten, müssen wir Hydrolyse und nachfolgende Glykosidbildung in Betracht ziehen [c), d)].

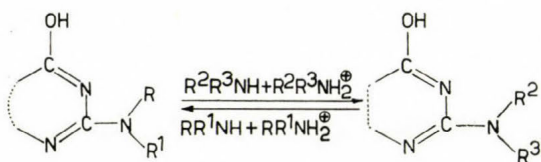
Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Intézete.

Erkezett: 1962. IV. 20.

## 2-Amino-4-kinazolinolok alkilezése, átalkilezése és dezalkilezése aminokkal és ammóniával

LEMPERT KÁROLY és BREUER JUDIT

Nemrégiben felismertük, hogy olyan nitrogéntartalmú heterociklikus vegyületek, melyekre jellemző a gyűrűs acil-guanidid szerkezeti részlet (glikociamidinok,<sup>1</sup> dietil-barbitursav-imidek<sup>2</sup>) I. vagy II. r. aminokkal és/vagy sóikkal hevítve, a megfelelő N<sup>2</sup>-alkilszármazékká alakulnak, ez utóbbiak pedig ammóniával, illetve sóival dezalkilezhetők, vagy más I., illetve II. r. aminokkal átalkilezhetők:



Röviddel ezen átalakulásokat tárgyaló dolgozatunk megjelenése után, de tőlünk függetlenül, más

szervezők is leírtak hasonló reakciókat, mégpedig a pirimidin-<sup>3, 4, 5</sup> és purinsorban<sup>5</sup>.

Ebben a közleményünkben 2-amino-4-kinazolinolokkal végzett kísérleteinkről számolunk be. A kiindulási anyagként szolgáló 2-amino-4-kinazolinol<sup>6</sup> a 2-metil-merkaptó-4-kinazolinol ammono-lízisével, a 2-metil-merkaptó-származékot pedig a 2-merkaptó-4-kinazolinol<sup>6</sup> metil-jodidos metilezésével lúgos közegben állítottuk elő. Analóg módon nyertük a megfelelő butil-amino-, benzil-amino-, morfolino-, valamint anilino- és dietil-amino-etil-amino-származékot. Utóbbi két vegyületet ezen az úton már előállították<sup>7, 8</sup>.

A 2-amino-4-kinazolinol alkilezését, illetve származékainak átalkilezését és dezalkilezését etil-alkoholos vagy butilalkoholos közegben 5 mól amin,

<sup>3</sup> K. Sirakawa : J. Pharm. Soc. Japan, 79. 1477. 1959.

<sup>4</sup> D. Roy, S. Ghosh and B. C. Guha : J. Org. Chem., 25. 1909. 1960.

<sup>5</sup> C. W. Whitehead and J. J. Traverso : J. Amer. Chem. Soc., 82. 397. 1960.

<sup>6</sup> I. B. Douglass and F. B. Dains : J. Amer. Chem. Soc., 56. 719. 1934.

<sup>7</sup> J. F. Deck and F. B. Dains : J. Amer. Chem. Soc., 55. 4986. 1933.

<sup>8</sup> R. J. Grout and N. W. Partridge : J. Chem. Soc., 1960. 3543.

<sup>1</sup> Lempert K. : MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei, 12. 91. 104. 1959.

J. Breuer, K. Lempert : Experientia (Basel), 16. 107. 1960.

<sup>2</sup> Lempert—Sréter M., Knausz D., Lempert K. : Chem. Ber., 93. 2290. 1960.