

Analízis (C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, 342,3):  
 Számított (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>: 36,26 %  
 Talált (CH<sub>3</sub>O): 36,28 %

7,3',4',5'-Tetraenzoil-izo-flavon, baptigenin-tetraenzoát

0,1 g 7,3,4,5'-tetrahydroxi-izo-flavon (baptigenin), 5 ml piridin és 2 ml benzoil-klorid elegyét 1 órát vízfürdőn melegítettük, majd egy éjjel állni hagytuk. Másnap vízre öntöttük. Narancsszínű, alkohol hatására sem kristályosodó olaj keletkezett, mely fölött naponta cseréltük a vizet. Két hét múlva kikristályosodott az olaj. Nagy mennyiségű metanolból (2–300-szoros) átkristályosítva fehér oszlopokat kaptunk. Op.: 191–192°. Irodalmi op. 208°<sup>1</sup>.

Analízis (C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, 702,6):  
 Számított: C: 73,50% H: 3,72%  
 Talált: C: 73,01% H: 3,79%

### Összefoglalás

A 2,4-dihidroxi-fenil-3,4,5-trimetoxi-benzil-ke-tonból *Venkataraman* eljárásával nyertük a 7-hid-roxi-3',4',5'-trimetoxi-izo-flavont. A vegyület demetilezése 7,3',4',5'-tetrahydroxi-izo-flavonhoz veze-

tett. Ezen izoflavonnak és származékainak tulaj-donságai jó egyezést mutattak a *Baptisia tinctoria* R. Br. gyökeréből izolált baptigeninnel és szár-mazékaival.

**Synthese des 7,3',4',5'-Tetrahydroxy-isoflavons (Baptigenin?).** L. Farkas, J. Várady, Á. Gottsegen und V. Kengyel

Mit der Methode von *Venkataraman* wurde aus dem 2,4-Dihydroxy-phenyl-3,4,5-trimethoxy-benzyl-ke-ton das 7-Hydroxy-3',4',5'-trimethoxy-isoflavon hergestellt. Die Demethylierung des letzteren führte zum 7,3',4',5'-Tetrahydroxy-iso-flavon. Die Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer Derivate zeigten gute Übereinstimmung mit dem aus der Wurzel von *Baptisia tinctoria* R. Br. isolierten Baptigenin bzw. seiner Derivate.

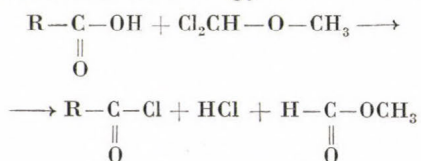
Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.  
 Érkezett: 1963. II. 4.

## Cukorsavszármazékok előállítása és reakciói\*

BOGNÁR REZSŐ, FARKAS ISTVÁN, F. SZABÓ ILONA és D. SZABÓ GIZELLA

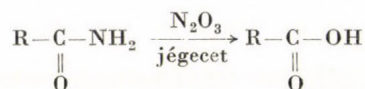
Korábbi közleményünkben<sup>1</sup> különböző cukor-származékok és aszimmetrikus diklór-dimetiléter<sup>2</sup> reakcióiról, s többek között a pentaacetil-D-glükonsav-klorid újabb szintéziséről számoltunk be. E módszert sikerült általánosítanunk, s lehető-ség nyílt arra, hogy az így könnyebben hozzáfér-hető, reakcióképes sav-kloridok átalakulásait rész-letesen tanulmányozzuk. Ilyen irányú kísérleteink eredményeit foglaltuk össze jelen közleményünk-ben.

A pentaacetil-D-galaktonsav és az oktaacetil-cellobionsav aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel melegítve kitűnő termeléssel a megfelelő kristályos sav-kloriddá alakítható át. Hasonló módon állí-tottuk elő a tetraacetil-nyálkasav-dikloridot is, kis mennyiségű vízmentes ZnCl<sub>2</sub> jelenlétében, az alábbi sematikus reakcióegyenlet szerint:



Kísérleteink azt mutatták, hogy az aszimmetrikus diklór-dimetiléter alkalmazása előnyösebb a szo-kás klórozószereknél (tionil-klorid, foszfor-penta-klorid)<sup>3, 4, 5a, b</sup>. A sav-klorid aránylag gyorsan kép-

ződik, s a reakcióelegy könnyen feldolgozható. Az irodalomban eddig ismeretlen oktaacetil-cellobion-savat az acetilezett amidból<sup>6</sup> *Hurd* és *Sowden* módszerével<sup>7</sup> állítottuk elő, s így ez az eljárás diszacharidokra is alkalmazhatónak látszik:



Az acetilezett savkloridok nátrium-aziddal jég-hideg vizes acetonos oldatban jó termeléssel a meg-felelő acetilezett sav-azidokká alakíthatók, melyek mint kristályos vegyületek — a tetraacetil-nyálka-sav-diazid kivételével<sup>5a</sup> — eddig ismeretlenek vol-tak. Acetilmentes hexonsav- illetve cukorsav-azidok kristályos állapotban szintén nem ismerete-sek. A glükonil-peptidek szintézisében az úgy-nevezett „azidmódszer”<sup>8</sup> hidrazidon keresztül salét-romossavval készített, ki nem preparált sav-azidot használ ugyan, de régebbi irodalmi adatok szerint<sup>9</sup> ez a módszer sav-azidok preparatív előállítására nem alkalmas.

Az acetilezett onsav- és cukorsav-kloridokkal a primer aromás aminok jól acilezhetőek. Anilinból és szulfanil-amidból 70–80%-os termeléssel állí-tottuk elő a megfelelő amidokat. Onsav-laktonból és aminból kiindulva a termelés lényegesen ros-zszabb<sup>10, 11</sup>. A sav-azidok a savkloridoknál gyengébb acilezőszereknek bizonyultak: a gyengén bázisos szulfanil-amid nem acilezhető ezen az úton, az

\* A debreceni Szerves Kémiai Konferencián részben előadva 1961-ben.

<sup>1</sup> H. Gross und I. Farkas: Ber., 93. 95. 1960.

<sup>2</sup> A. Rieche und H. Gross: Chem. Techn., 10. 659. 1958.  
 H. Gross, A. Rieche und E. Höft: Ber., 94. 544. 1961.

<sup>3</sup> R. T. Major and E. W. Cook: J. Amer. Chem. Soc., 58. 2477. 1936.

<sup>4</sup> M. L. Wolfrom et al.: J. Amer. Chem. Soc., 65. 1023. 1943.

<sup>5a</sup> O. Diels und F. Löflund: Ber., 47. 2351. 1914.

<sup>5b</sup> St. S. Brown and G. M. Timis: J. Chem. Soc. (London), 1961. 3656.

<sup>6</sup> G. Zemplén: Ber., 59. 1259. 1926.

<sup>7</sup> CH. D. Hurd and J. C. Sowden: J. Amer. Chem. Soc., 60. 236. 1938.

<sup>8</sup> F. Michael: J. Polymer Sci., 12. 577. 1954.

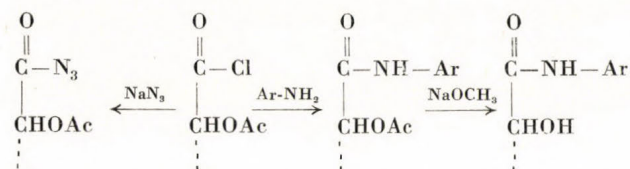
<sup>9</sup> R. A. Weerman: Rec. trav. Chim., 37. 52. 1917.

<sup>10</sup> E. Fischer und F. Passmore: Ber., 22. 2736. 1889..

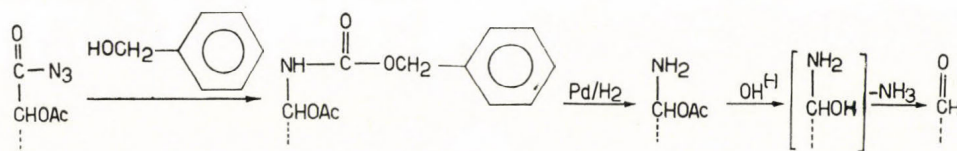
<sup>11</sup> C. L. Mehlretter: J. Amer. Chem. Soc., 69. 2133. 1947.

oktaacetil-cellobionsav-aziddal pedig az anilid előállítása sem sikerült.

Az acetilezett sav-amidok — a cellobionil-származékok kivételével — *Zemplén* szerint jó termeléssel a megfelelő acetilmentes kristályos anilidekké szappanosíthatók el:



A pentaacetil-D-glükonsav-azid abszolút alkohollal forralva kristályos etil-uretán-származékká alakul át, mely egyúttal szerkezetét is igazolja. A hasonló úton nyert szirupszerű benzil-uretánt — anélkül, hogy a közbeeső termékeket izoláltuk volna —, hidrogenolízissel<sup>12</sup>, majd azt követő elszappanosítással, ha kicsiny termeléssel is (elméletinek 14,6%-a), sikerült D-arabinózra lebontanunk, melyet fenil-oszazonként azonosítottunk:



Ezzel a szénhidrátsorban sikerült a módosított Curtius-lebontást megvalósítani.

Dr. Alfred Rieche professzornak és Dr. Hans Gross tudományos munkatársnak (Német Tudományos Akadémia berlini Szerves-Kémiai Intézet) a kísérleteinkben felhasznált reagensért, a Magyar Tudományos Akadémiának munkánk anyagi támogatásáért, R. Dávid Éva adjunktusnak a mikroanalízisek elvégzéséért őszinte köszönetünket fejezzük ki. Köszönet illeti Kupás Zoltán technikum a kísérletek elvégzésében nyújtott értékes segítségéért.

### Kísérleti rész

#### Pentaacetil-D-galaktonsav-klorid (I)

2,7 g pentaacetil-D-galaktonsavat<sup>13</sup> 2,7 ml aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel melegítünk 70°-os vízfürdőn 1 óráig. 15–20 perc alatt erős pezsgés és sósavfejlődés közben homogén oldat képződik. Utána vákuumban szárazra szívatjuk, az olajos maradékot 20 ml meleg absz. éterben oldjuk, majd vákuumban kezdődő kristályosodásig bepároljuk. A kristályosodást petroléter többszöri hozzáadásával tesszük teljessé. Másnapig jégszekrényben tartjuk, majd leszívatjuk és petroléterrel mossuk.

Termelés 2,6 g (92%), op.: 79–80°;  $[\alpha]_D = +3,4^\circ$  ( $c = 2,93$ , kloroformban). (Irodalmi<sup>1</sup> op.: 80–81°;  $[\alpha]_D = +3^\circ$ , kloroformban.)

Analízis ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Cl}$ , 424,8):

Számított Cl: 8,35%  
Talált Cl: 8,15%

#### Oktaacetil-cellobionsav (II)

7 g oktaacetil-cellobionsav-amidot<sup>6</sup> 35 ml jégcetben oldunk, s jég-hűtés közben  $\text{N}_2\text{O}_3$ -ot ( $\text{As}_2\text{O}_3$ -ból és tömény  $\text{HNO}_3$ -ból fejlesztve) vezetünk bele mindaddig, míg tartósan zöld színű marad az oldat. Utána bedugott lombikban 4 1/2 óráig állni hagyjuk szobahőmérsékleten, majd 70 g  $\text{NaHCO}_3$  és 180 ml víz keverékéhez öntjük kevergetés

közben. Ezután 1 : 1 hígítású sósavval pH = 3-ra megsavanyítjuk, majd ötször, összesen 100 ml kloroformmal extraháljuk. Az egyesített kloroformos extraktot négyyszer kirázjuk jeges vízzel, s szárítás és szűrés után vákuumban szárazra pároljuk. A mézgaszerű maradékot 15 ml kloroformban oldjuk, s zavarosodásig petrolétert adunk hozzá. A kezdetben olajosan leváló termék finom lemezekké kristályosodik át. Termelés 4,7 g (67%), op.: 138°,  $[\alpha]_D = +8,9^\circ$  ( $c = 1,76$ , kloroformban).

Analízis ( $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_{20}$ , 694,5):

Számított: C: 48,60%, H: 5,52%, acetil: 49,70%

Talált: C: 47,60%, H: 5,48%, acetil: 50,50%

#### Oktaacetil-cellobionsav-klorid (III)

1 g II-t 1,5 ml aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel 70°-os vízfürdőn melegítünk 1 óráig. A reakcióelegy feldolgozását s a termék kristályosítását I szerint végezzük.

Termelés 0,946 g (92,7%), op.: 115°,  $[\alpha]_D = +2,1^\circ$  ( $c = 2$ , kloroformban).

Analízis ( $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{O}_{19}\text{Cl}$ , 713):

Számított Cl: 4,97%

Talált Cl: 4,62%

#### Tetraacetil-nyálkasav-diklorid (IV)

1 g tetraacetil-nyálkasavat<sup>14</sup> 2 ml aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel és katalitikus mennyiségű vízmentes  $\text{ZnCl}_2$ -dal

1 óráig forralunk vízfürdőn. Időnként rázogatjuk az inhomogén reakcióelegyet. Utána 50°-os vízfürdőn vákuumban szárazra pároljuk, s a maradékot 20 ml absz. benzolból kristályosítjuk át. Szűrőkor a tús kristályos terméket petroléterrel mossuk. Vákuumban KOH felett tartjuk el.

Termelés 0,87 g (75%), op.: 178–179°. (Irodalmi<sup>5</sup> op.: 177–178°.)

Analízis ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Cl}_2$ , 415,2):

Számított Cl: 17,08%

Talált Cl: 17,10%

#### Pentaacetil-D-glükonsav-azid (V)

1 g pentaacetil-D-glükonsav-kloridot<sup>1</sup> 10 ml acetoneban oldunk, s jég-hűtés közben 2 ml vízben oldott 0,31 g nátrium-azidot csepegtetünk hozzá. 20 perces hűtés után az enyhén sárga színű oldatot erős zavarosodásig vízzel hígítjuk. Dörzsölgetve finom tűkben kristályosodik. 5–10 pernyi állás után leszívatjuk, jeges vízzel mossuk. A nyersterméket 6 ml acetoneban oldjuk, majd derítés és szűrés után vízzel hígítjuk. Vákuumban  $\text{P}_2\text{O}_5$  felett szárítjuk.

Termelés 0,77 g (72,7%), op.: 89°,  $[\alpha]_D = +17^\circ$  ( $c = 1,71$ , acetoneban).

Analízis ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{N}_3$ , 431,35):

Számított N: 9,74%

Talált N: 9,56%

#### Pentaacetil-D-galaktonsav-azid (VI)

1 g savkloridot (I) 10 ml acetoneban oldunk, s 2 ml vízben oldott 0,4 g nátrium-azidot csepegtetünk hozzá jég-hűtés közben. (A reakcióelegy feldolgozását I.V-nél.)

Termelés 0,88 g (87%), op.: 104–105°,  $[\alpha]_D = +2,6^\circ$  ( $c = 2$ , acetoneban).

Analízis ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{N}_3$ , 431,35):

Számított N: 9,74%

Talált N: 9,65%

#### Oktaacetil-cellobionsav-azid (VII)

0,92 g savkloridot (III) 10 ml acetoneban oldunk, s jég-hűtés közben 2 ml vízben oldott 0,4 g nátrium-azidot adago-

<sup>12</sup> M. Bergmann, L. Zervas: Ber., 65. 1192. 1932.

<sup>13</sup> R. Barker: J. Org. Chem., 25. 1670. 1960.

<sup>14</sup> Z. H. Skraup: Monatsh., 14. 488. 1893.

lunk hozzá. Az elegy feldolgozása a továbbiakban az előzőek szerint történik.

Termelés 0,592 g (63,7%), op.: 112°,  $[\alpha]_D = +12,9^\circ$  ( $c = 1,32$ , kloroformban).

Analízis ( $C_{23}H_{37}O_{19}N_3$ , 719,6):  
Számított N: 5,84%  
Talált N: 5,96%

#### Pentaacetyl-D-glükonsav-anilid (VIII)

##### a) Savkloridból

1 g pentaacetyl-D-glükonsav-kloridot 4 ml száraz kloroformban oldunk, s 1 ml anilint adunk hozzá. 1 órai állás után az elegyet vákuumban szárazra pároljuk, majd kétszer alkoholt hajtunk le róla. Az olajos maradék 1%-os sósavval eldörzsölve gyorsan átkristályosodik. Rövid állás után leszívjuk, vízzel mossuk, majd 10 ml 50%-os alkoholból átkristályosítjuk.

Termelés 0,86 g (75,7%), op. 156°,  $[\alpha]_D = +38,6^\circ$  ( $c = 1,5$ , kloroformban).

Analízis ( $C_{22}H_{27}O_{11}N$ , 481,4):  
Számított N: 2,84%, acetyl: 44,70%  
Talált N: 3,01%, acetyl: 46,10%

##### b) Savazidból

0,3 g V-öt 3 ml etil-acetátban oldunk, s jégűtés közben 0,3 ml anilint adunk hozzá. 3 órai hűtés után vákuumban szárazra pároljuk, s a továbbiakban az a) szerint dolgozzuk fel.

Termelés 0,23 g (69%), op.: 156°,  $[\alpha]_D = +41,6^\circ$  ( $c = 1$  kloroformban).

Az a) szerint készült termékkel nem ad olvadáspont-depressziót.

#### D-Glükonsav-anilid (IX)

1 g VIII-at 4 ml forró absz. metanolban oldunk, s 0,3 ml normál nátrium-metilát-oldatot adunk hozzá. Néhány perc alatt tús kristálymasszává áll össze. Másnapig jégsekélyben tartjuk. Miután néhány csepp jégcettel neutralizáltuk, éterral szűrőre mossuk, majd a nyerstérmetet (0,52 g; elméletinek 93%-a) 9 ml forró alkoholból átkristályosítjuk. Finom, laza tük.

Termelés 0,41 g (73%), op.: 171°,  $[\alpha]_D = +51,3^\circ$  ( $c = 1,13$ , vízben). (Irodalmi<sup>10</sup> op.: 171°,  $[\alpha]_D = +50,6^\circ$ , vízben.)

#### N<sup>4</sup>-(Pentaacetyl-D-glükonil)-szulfanil-amid (X)

1 g pentaacetyl-D-glükonsav-kloridot 3 ml száraz acetoneban oldunk, s hozzácepegtetjük 0,81 g (2 mólekvivalens) szulfanil-amid acetonos oldatához (6 ml). 30 perc állás után a kristályosan kivált szulfanil-amid-klórhidráttal kiszűrjük, acetonnal mossuk, s az egyesített acetonos oldatot vákuumban szárazra pároljuk. A maradék olaj vízzel eldörzsölve gyorsan átkristályosodik. Másnap leszívjuk, s vizes alkoholból átkristályosítjuk.

Termelés 0,92 g (69,6%), op.: 149°,  $[\alpha]_D = +21,5^\circ$  ( $c = 1,48$ , acetoneban). A vegyület diazotálható aminocsoportot nem tartalmaz.

Analízis ( $C_{22}H_{28}O_{13}N_2S$ , 560,53):  
Számított N: 5,00%, acetyl: 38,40%  
Talált N: 5,04%, acetyl: 37,80%

#### N<sup>4</sup>-(D-glükonil)-szulfanil-amid (XI)

0,52 g X-et 2 ml meleg absz. metanolban oldunk, s 0,3 ml normál nátrium-metilát-oldatot adunk hozzá. Másnapig jégsekélyben tartjuk, majd néhány csepp jégcettel enyhén megsavanyítjuk, leszívjuk, s éterral mossuk.

0,29 g nyerstérmet (90,5%), op.: 177–179°. Forró vízből kétszer átkristályosítva (0,1 g) 198°-on olvad,  $[\alpha]_D = +46,8^\circ$  ( $c = 1$ , vízben). (Irodalmi<sup>11</sup> op.: 199–200°,  $[\alpha]_D = +45,2^\circ$ , vízben.)

#### Pentaacetyl-D-galaktosav-anilid (XII)

##### a) Savkloridból

0,633 g sav-kloridból (I) a VIII a) szerint állítottuk elő. Csillagó fehér tük.

Termelés 0,569 g (79,3%), op.: 172–173°,  $[\alpha]_D = +65,2^\circ$  ( $c = 0,99$ , kloroformban).

Analízis ( $C_{22}H_{27}O_{11}N$ , 481,4):  
Számított N: 2,84%, acetyl: 44,70%  
Talált N: 3,04%, acetyl: 46,25%

##### b) Savazidból

A reakció leírását l. VIII b)-nél.

0,5 g sav-azidból kiindulva a termelés 0,408 g (elméletinek 73%-a), op.: 172–173°,  $[\alpha]_D = +66^\circ$  ( $c = 1,45$ , kloroformban). A sav-kloridból készült termékkel nem ad olvadáspont-depressziót.

#### D-Galaktosav-anilid (XIII)

0,314 g XII-t a IX-nél leírtak szerint szappanosítottunk el. Termelés 0,113 g (64%), op.: 209°  $[\alpha]_D = +58^\circ$  ( $c = 0,4$ , vízben). (Irodalmi<sup>15</sup>  $[\alpha]_D = +62,6^\circ$ , vízben.)

Analízis ( $C_{12}H_{17}O_6N$ , 271,3):  
Számított N: 5,16%  
Talált N: 5,13%

#### N<sup>4</sup>-(Pentaacetyl-D-galaktonil)-szulfanil-amid (XIV)

1,61 g sav-kloridot (I) feloldunk 7 ml acetoneban, s rázogatás közben hozzácepegtetjük 1,31 g (2 mólekvivalens) szulfanil-amid acetonos oldatához (14 ml). A reakcióelegyet két órai állás után a X szerint dolgozzuk fel.

Termelés 1,86 g (87,6%), op.: 196–197°,  $[\alpha]_D = +32,8^\circ$  ( $c = 1,34$ , acetoneban).

Analízis ( $C_{22}H_{28}O_{13}N_2S$ , 560,53):  
Számított N: 5,00%  
Talált N: 5,05%

#### N<sup>4</sup>-(D-Galaktonil)-szulfanil-amid (XV)

1,85 g XIV-et 5 ml meleg absz. metanolban szuszpendálunk, és 3,7 ml normál nátrium-metilát-oldatot adva hozzá, 24 órán át rázógépen rázatjuk. Utána jégcettel enyhén megsavanyítjuk, leszívjuk, s éterral mossuk, majd 40 ml forró vízből átkristályosítjuk. Fejlett táblás kristályok.

Termelés 0,869 g (75,2%), op.: 221°,  $[\alpha]_D = +52,8^\circ$  ( $c = 1,44$ , n/10 NaOH-ban).

Analízis ( $C_{12}H_{18}O_8N_2S$ , 350,35):  
Számított N: 8,00%  
Talált N: 8,20%

#### Oktaacetyl-cellobionsav-anilid (XVI)

1 g II-t sav-kloriddá alakítunk (l. III-t), s a kapott mézgát — anélkül, hogy kristályosítanánk — 4 ml száraz kloroformban oldjuk és 0,4 ml anilint adunk hozzá. (A reakcióelegy feldolgozását s a termék kristályosítását l. VIII-nál.)

Termelés 0,93 g (83,9%), op.: 154°,  $[\alpha]_D = +43,7^\circ$  ( $c = 0,8$ , kloroformban).

Analízis ( $C_{34}H_{43}O_{16}N$ , 769,7):  
Számított N: 1,82%, acetyl: 44,70%  
Talált N: 2,15%, acetyl: 42,52%

#### N<sup>4</sup>-(Oktaacetyl-cellobionil)-szulfanil-amid (XVII)

1 g oktaacetyl-cellobionsavból kapott sav-kloridot (l. XVI-nál) 3 ml acetoneban oldunk, s 0,495 g (2 mólekvivalens) szulfanil-amid acetonos oldatához (10 ml) csepegtetjük hozzá rázogatás közben. (A kísérlet pontos leírását s a termék kristályosítását l. X-nél.)

A nyerstérmetet átkristályosítva 1,03 g (84,5%) tiszta anyagot kapunk, op.: 126–128°,  $[\alpha]_D = +17,4^\circ$  ( $c = 1$ , acetoneban).

Analízis ( $C_{34}H_{44}O_{16}N_2S$ , 848,8):  
Számított N: 3,30%, acetyl: 40,57%  
Talált N: 3,27%, acetyl: 37,56%

#### Tetraacetyl-nyálkasav-dimetilészter (XVIII)

0,2 g sav-kloridot (IV) 15 ml absz. metanolban oldunk, s 0,5 ml absz. piridinnel 3 órán át forraljuk. Utána vákuum-

<sup>15</sup> E. Kohn : Monatsch., 16. 342. 1895.

ban 5 ml-re bepároljuk, a kivált kristályokat szűrjük, vízzel mossuk, majd 5 ml metanolból átkristályosítjuk.

Termelés 0,12 g (61%), op.: 197°. (Irodalmi<sup>16</sup> op.: 197°.)

#### Tetraacetyl-nyálkasav-dianilid (XIX)

2 g sav-kloridot (IV) 20 ml száraz kloroformban oldunk, s 1,8 ml (4 mólekivalens) anilint adunk hozzá, majd 1 órán át forraljuk vízfürdőn. Utána vákuumban szárazra pároljuk, s alkoholt hajtunk le róla. A maradékot vízzel eldörzsöljük, szűrjük, vízzel mossuk. Az amorf termék, mely organikus oldószerekben igen rosszul oldódik, metanollal forralva átkristályosodik.

Termelés 1,65 g (67,5%), op.: 260°-tól barnul, 300° körül bomlik.

Analízis (C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, 508,5):

Számított N: 5,51%, acetyl: 33,86%

Talált N: 5,48%, acetyl: 31,47%

#### Nyálkasav-dianilid (XX)

0,5 g XIX-et 25 ml absz. metanollal forrásig melegítünk, majd 0,5 ml normál nátrium-metilát-oldatot adunk hozzá, és 24 órán át rázógépen rázatjuk. Ezután jégecettel enyhén megsavanyítjuk, majd vákuumban bepároljuk. A maradék vízzel forralva táblás kristályokká alakul.

Termelés 0,29 g (81,9%), op.: 248–249°.

Analízis (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, 360,36):

Számított N: 7,77%

Talált N: 7,76%

#### Tetraacetyl-nyálkasav-di(p-szulfamil)-anilid (XXI)

1,58 g sav-kloridot (IV) 40 ml száraz acetonban oldunk, s részletekben hozzáadjuk 1,28 g (2 mólekivalens) szulfamilamid acetons oldatához (24 ml), melyhez 1,02 g piridint adunk előzőleg. Egy éjszakai állás után a kivált kristályokat szűrjük, és sok acetonból átkristályosítjuk.

Termelés 1,8 g (69,5%), op.: 300–302°.

Analízis (C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 686,5):

Számított N: 8,16%, acetyl: 25,10%

Talált N: 8,05%, acetyl: 26,16%

#### Nyálkasav-di-(p-szulfamil)-anilid (XXII)

0,5 g XXI-et 25 ml forró absz. metanolban szuszpendálunk, s 0,5 ml normál nátrium-metilát-oldattal rázógépen rázatjuk 24 órán át. Ezután jégecettel enyhén megsavanyítjuk s vákuumban bepároljuk. A maradék sok vízzel forralva finom tűkké kristályosodik át. Termelés 0,31 g (82%), op.: 259°.

Analízis (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 518,5):

Számított N: 10,80%

Talált N: 10,20%

#### N-(D-Gliko-pentaacetoxi-amil)-etil-uretán (XXIII)

0,72 g V-öt 20 ml absz. alkoholban oldunk, s 3 órán át forraljuk vízfürdőn. Utána vákuumban kb. 4 ml-re pároljuk be, majd óvatosan vizet adunk hozzá. Dörzsölgetve szép táblákban kristályosodik.

Termelés 0,4 g (53,4%), op.: 117–118°, [α]<sub>D</sub> = +27,2° (c = 1,06, kloroformban). Vizes alkoholból átkristályosítva (0,25 g) 119,5°-on olvad.

Analízis (C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>N, 449,5):

Számított N: 3,12%

Talált N: 3,21%

#### Pentaacetyl-D-glükonsav-azid lebontása D-arabinózzá (XXIV)

3 g V-öt 18 ml absz. benzolban oldunk, s 1,5 ml vízmentes benzilalkohollal 3 órán át forraljuk. Utána vákuumban szárazra pároljuk, s kétszer absz. alkoholt hajtunk le róla.

A ragacos terméket 25 ml alkoholban oldjuk, s 0,4 g 10%-os Pd-szénnel katalitikusan hidrogénezzük atmoszféranyomáson. A hidrálódényt és a bürettát közben többször átöblítjük friss hidrogénnel. A katalizátortól megszárt oldatot vákuumban szárazra pároljuk. A mézgas maradékhoz 20 ml 10%-os NaOH-ot adunk, s 40°-ra melegítjük. Erős ammóniafejlődés észlelhető kb. 2 órán át, miközben az olaj nagy része oldatba megy. Kevés alkoholt adva hozzá, az oldat feltisztul. Jégecettel enyhén megsavanyítjuk, az alkoholt vákuumban ledesztilláljuk, majd 2 ml fenil-hidrazint, 2 ml jégecetet és 10 ml vizet adva hozzá vízfürdőn forraljuk 1 órán át. Az olajként kiváló oszazon egy része másnapra jégsekreányban átkristályosodik. A kristályokat és az olajos részt elválasztjuk az anyalúgtól, s 40%-os vizes alkoholból kétszer átkristályosítjuk.

Termelés 0,338 g (14,6%), op.: 154–156° (boml.).

Analízis (C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, 328,4):

Számított N: 17,06%

Talált N: 16,56%

Autentikus<sup>17</sup> és 40%-os vizes alkoholból kétszer átkristályosított fenil-oszazonnal (op.: 154–157°) olvadáspont-depressziót nem ad.

### Összefoglalás

Acetilezett onsavak és cukorsavak aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel sav-kloridokat képeznek, melyekből anilinnal és szulfamil-amiddal a megfelelő anilidok állíthatók elő. A sav-kloridok nátrium-aziddal kristályos sav-azidokká alakíthatók, melyeknek szerkezetét néhány reakcióval is (acilreakciók, uretánképződés) igazoltuk. A pentaacetyl-D-glükonsav-azid benzil-uretán-származékán keresztül D-arabinózzá bontható le.

### Darstellung und Reaktionen von Zuckersäure-Derivaten. R. Bognár, I. Farkas, I. F. Szabó und G. D. Szabó

Vollacetylierte Onsäuren bzw. Zuckersäuren geben mit asymm. Dichlordimethyläther Säurechloride, die mit Anilin und Sulfamilamid die entsprechenden Anilide liefern. Die Säurechloride können mit Hilfe von NaN<sub>3</sub> in kristalline Säureaziden umgewandelt werden, deren Struktur auch durch einige Reaktionen (Acylreaktionen, Urethanbildung) bewiesen wurde. Pentaacetylglucosäureazid läßt sich über sein Benzylurethan-Derivat zu D-Arabinose abbauen.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. II. 13.

<sup>16</sup> L. J. Simon, A. J. A. Guillaumin: Compt. rend., 179. 1324. 1924.

<sup>17</sup> F. Weygand: Ber., 73. 1284. 1940.