

# Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

77. évfolyam, 1971. június—július

## N-glikozidok, XV.

A Hudson-szabály érvényessége analóg szerkezetű aromás O- és N-glikozidszármazékok körében

LIPTÁK ANDRÁS és BOGNÁR REZSŐ

Hudson<sup>1</sup> a van't Hoff-féle optikai szuperpozícióelmélet<sup>2</sup> alapján a cukrok ciklofáclátalos szerkezeténél a glikozidos szénatom és a többi aktív centrum optikai forgatása között talált összefüggést.

A szabály érvényességét számos szénhidrát-származék-csoport esetében megvizsgálták és alkalmazhatónak találták az acetilezett glikozidoknál<sup>3</sup>, metil-pentózoknál<sup>4</sup>, cukor-foszfátoknál<sup>5</sup>, dezoxi-amino-cukroknál<sup>6</sup> és aceto-halogén-cukroknál<sup>7</sup>.

A szabály alkalmazhatóságának korlátaira főleg Bonner<sup>8</sup> mutat rá, és hangsúlyozza, hogy poláris aglikonok esetében a 2B értékek igen erős változásával kell számolni.

Külön figyelmet érdemelnek a glikozil-amin-származékok, mert ezek egy csoportjánál, a terciér-glikozil-amin-származékoknál, olyan forgatási rendellenességet tapasztaltak, amelynek alapján az optikai forgatás irányán és nagyságán alapuló anomer konfiguráció jelölés egyértelműsége megszűnik. Így pl. valamennyi pirimidin-nukleozid β-anomerje nagyobb pozitív forgatást mutat, mint a megfelelő α-anomer<sup>9, 10</sup>.

A primer glikozil-amin-származékok Bertho<sup>11</sup>, továbbá Frush és Isbell<sup>12</sup> vizsgálatai szerint követik a Hudson-szabályt. A szekunder glikozil-aminoknál Pigman<sup>13</sup>, valamint Bognár és Nánási<sup>14</sup> vizsgálatai szerint az anomer tetraacetátoknál számított 2B érték néhány esetben összevethető analóg szerkezetű aromás O-glikozid-tetraacetátok 2B értékével.

Számos N-aril-D-glükopiranozil-amin-származék mindkét anomerjét az utóbbi években elő-

állították. Ezek ismeretében összevetjük az azonos feltételek mellett abszolút metanolban mért fajlagos forgatási értékekből számított 2B és 2A értéket a hasonló szerkezetű N- és O-glikozid-származékoknál. Az 1—3. táblázatban a vizsgált vegyületek 2B értékeit tüntetjük fel.

1. táblázat

Aromás N- és O-glikozidok 2B értéke

Aglükon	2B		Δ2B	Irodalom
	NH-glikozil	O-glikozil		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	29.600	33.900	4.300	15
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	33.600	33.800	200	16
<i>p</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	42.400	41.100	-1.300	16
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	51.600	45.500	-6.100	16
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —	—	26.800	—	—

2. táblázat

Aromás N- és O-glikozid-tetraacetátok 2B értéke

Aglükon	2B		Δ2B	Irodalom
	NH-glikozil-(OAc) <sub>4</sub>	O-glikozil-(OAc) <sub>4</sub>		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	69.500	58.100	-11.400	15
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	76.300	57.300	-19.000	16
<i>p</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	47.200	65.200	18.000	16
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	60.800	69.400	8.600	16
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —	—	43.100	—	—

<sup>1</sup> C. S. Hudson: J. Amer. Chem. Soc., 31. 66. 1909.

<sup>2</sup> J. Stanek, M. Cerny, J. Kocourek and J. Pacák: The Monosaccharides. Prague, 1963.

<sup>3</sup> V. Sykora: Chemie (Prague), 9. 400. 1957.

<sup>4</sup> S. Yamana: Bull. Chem. Soc. Japan, 31. 564. 1958.

<sup>5</sup> E. W. Putman and W. Z. Hassid: J. Amer. Chem. Soc., 79. 5057. 1957.

<sup>6</sup> A. Neuberger and R. R. Eivers: J. Chem. Soc., 1939. 122.

<sup>7</sup> W. Korytnyk: J. Chem. Soc., 1959. 650.

<sup>8</sup> W. A. Bonner, M. M. J. Kubitschek and R. W. Drisko: J. Amer. Chem. Soc., 74. 5082. 1952.

<sup>9</sup> J. J. Fox and I. Wempen: Adv. Carbohydrate Chem., 14. 340. 1959.

<sup>10</sup> T. R. Emerson and T. L. V. Ulbricht: Chem. and Ind., 1964. 2129.

<sup>11</sup> A. Bertho: Ann., 562. 229. 1949.

<sup>12</sup> H. L. Frush and H. S. Isbell: J. Research Natl. Bur. Standards, 47. 239. 1951.

<sup>13</sup> W. Pigman and K. C. Johnson: J. Amer. Chem. Soc., 75. 3464. 1953.

<sup>14</sup> R. Bognár és P. Nánási: Vegyipari Kutató Intézetek Közl., IV. 182. 1954.

<sup>15</sup> J. Honeyman and A. R. Tatchell, J. Chem. Soc., 1950. 867.

<sup>16</sup> P. Nánási and R. Bognár: J. Chem. Soc., 1961. 323

3. táblázat

Aromás N- és O-glikozid-tetrametiléterek 2B értéke

Aglükon	2B		Δ2B	Irodalom
	NH-glikozil-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	O-glikozil-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	—	33.000	—	—
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	50.000	38.000	-12.000	17
<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	65.000	42.500	-23.500	17
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	48.000	20.600	-27.400	17
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	—	39.900	—	—

Az analog szerkezetű aromás O- és N-glikozidok 2B értékei általában jó egyezést adnak, a maximális eltérések ±10% körül vannak. Mindkét sorozatban a fenil → *p*-NO<sub>2</sub>-fenil irányba a 2B értékek növekedése tapasztalható.

A glikozid-tetraacetátoknál már jóval nagyobb az összehasonlító értékek eltérése. Az O-glikozid-tetraacetátoknál a 2B értékek a fenti sorrendben ugyancsak növekednek. Az N-glikozid-tetraacetátoknál hasonló törvényszerűség nem állapítható meg.

A glikozid-tetrametilétereknél jelentős különbség van az analog N- és O-glikozid-származékok között, de a két sorozaton belül a 2B értékek változása mind irány, mind nagyság tekintetében közel azonos. Hasonlóan a tetraacetátokhoz, az O-glikozid-tetrametiléterek 2B értékei alacsonyabbak az N-glikozid-tetrametilétereknél. Mindhárom vegyületcsoportnál feltüntetjük a benzil-O-glikozidok 2B értékeit is, ezek az alifás glikozid-származékok hasonló adataihoz igen közel esnek.

Ha a két glikozidcsoport 2B értékeinek aglükonfüggését vizsgáljuk, úgy új megvilágítást nyernek az optikai adatok között mutatkozó különbségek.

Yamana<sup>18,19</sup> az aceto-halógen-cukroknál, Arndt<sup>20</sup> pedig az aceto-halógen-glikózoknál és néhány glikozid-tetraacetát esetében megállapította, hogy a C<sub>1</sub>-en X-szel [halógen, OH, O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SCH<sub>3</sub>, OAc, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] szubsztituált tetraacetil-D-glikopiranoz-származékoknál az anomerek moláris forgatása és az X<sup>-</sup> szabad ionok polarizálhatósága között lineáris összefüggés van. A két anomer esetében ez a függés eltérő, és így a Hudson-szerinti B érték is az aglikon (az aglikonból levezethető anion) polarizálhatóságától függ a következő formában:

$$M_{\alpha, \beta} = A_{\alpha, \beta} + B'$$

ahol

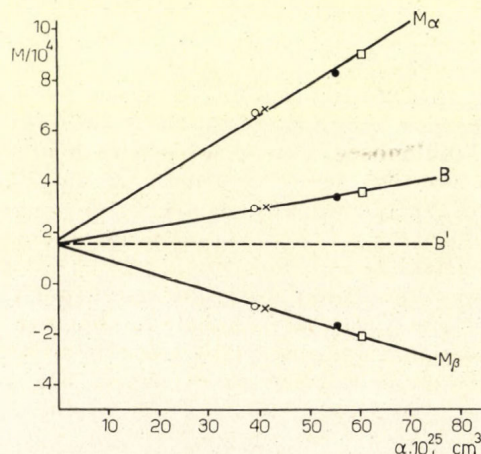
$$A_{\alpha} = m_{\alpha} \cdot \alpha$$

$$A_{\beta} = m_{\beta} \cdot \alpha$$

$$B_{\text{Hudson}} = (m_{\alpha} + m_{\beta}) \cdot \frac{\alpha}{2} + B'$$

Az egyenletekből egyben az is következik, hogy szemben Hudson eredeti megfogalmazásával  $|A_{\alpha}| \neq |A_{\beta}|$ , azaz a két aglikon nem azonos értékkel részesedik a moláris forgatásban.

Arndt által a tetraacetil-D-glikopiranozil-származékoknál közölt polarizálhatósági ( $\alpha$ ) és B' értékek ismeretében kiszámítottuk az általunk megvizsgált glikozidok aglükonjaiból leszármaztatható anionok polarizálhatóságértékét ( $\alpha$ ): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-:  $39 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-:  $41 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>, *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-:  $55-56 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>, *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-:  $59-60 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>3</sup>. Ezek ismeretében lehetőségünk nyílt az O-glikozidoknál és az O-glikozid-tetraacetátoknál az anomerek moláris forgatásának az aglükon polarizálhatóságától való függését ( $\Delta M_{\alpha}/\Delta\alpha$ , illetve  $\Delta M_{\beta}/\Delta\alpha$ ), a B értékek egységnyi polarizálhatóságára eső változását ( $\Delta B/\Delta\alpha$ ), az 1,5-anhidroszorbitszármazékok moláris forgatását (B') kiszámítani. Az O-glikozid-tetrametiléterek esetében a mért adatok szórása nagy, az egyenesek hajlásszöge bizonytalan, így az egységnyi polarizálhatóságra eső értékeket számszerűen nem adjuk meg (1-3. ábra, illetve 4. táblázat).



1. ábra

Anomer aromás O-glikozidok moláris forgatása ( $M_{\alpha}$ , illetve  $M_{\beta}$ ) és a Hudson szerinti B értéke a fenolátion polarizálhatóságának ( $\alpha$ ) függvényében. ○ Fenil-, × *p*-krezil-, ● *p*-Br-fenil-, □ *p*-NO<sub>2</sub>-fenil-

A B' értékekből az 1,5-anhidroszorbit fajlagos forgatása +54° (+43°), a tetraacetil-1,5-anhidroszorbit fajlagos forgatása +46° (+40°)-nak adódott. Zárójelben az irodalmi értékek.

Az 5-7. táblázatban a 2 A értékeket tüntettük fel. Az O-glikozidoknál az ekvatoriális aglükon minden esetben kisebb abszolút értékkel részesedik a moláris forgatásban, mint az axiális. Mindhárom vegyületcsoportnál a fenil → *p*-NO<sub>2</sub>-fenil irányban az aglükonok forgatásban való részesedése növekszik.

Az N-glikozidok körében a rendelkezésünkre álló adatok segítségével hasonló összefüggést nem sikerült kimutatni.

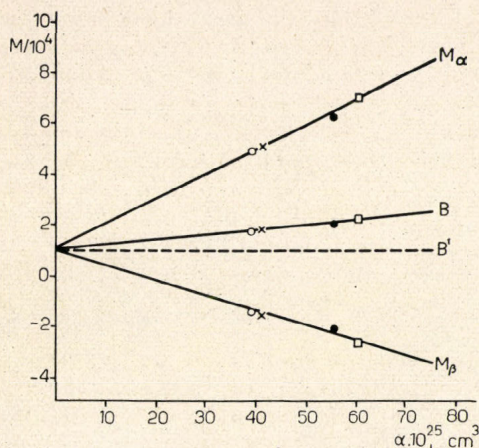
\* B' a hipotetikus tetraacetil-D-glikopiranozil-kation moláris forgatása, és számértéke megegyezik a tetraacetil-1,5-anhidroszorbit moláris forgatásával.

<sup>17</sup> R. Bognár, P. Nánási, A. Lipták: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 45. 47. 1965.

<sup>18</sup> S. Yamana: J. Org. Chem., 31. 3698. 1966.

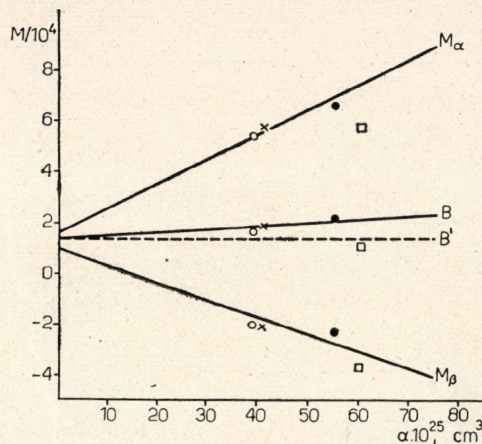
<sup>19</sup> S. Yamana: Tetrahedron, 24. 1559. 1968..

<sup>20</sup> O. Arndt: Ann., 695. 184. 1966.



2. ábra

Anomer aromás O-glikozid-tetraacetátok moláris forgatása ( $M_\alpha$ , illetve  $M_\beta$ ) és a Hudson szerinti  $B$  értéke a fenolát-anion polarizálhatóságának ( $\alpha$ ) függvényében. ○ Fenil-, ×  $p$ -krezil-, ●  $p$ -Br-fenil-, □  $p$ -NO<sub>2</sub>-fenil-



3. ábra

Anomer aromás O-glikozid-tetrametiléterek moláris forgatása ( $M_\alpha$ , illetve  $M_\beta$ ) és a Hudson szerinti  $B$  értéke a fenolát-anion polarizálhatóságának ( $\alpha$ ) függvényében. ○ Fenil-, ×  $p$ -krezil-, ●  $p$ -Br-fenil-, □  $p$ -NO<sub>2</sub>-fenil-

A két glükozidcsoport optikai viselkedésében mutatkozó eltéréseket nem tudjuk kielégítően értelmezni. Az eltérések egyik oka az lehet, hogy az N-glikozidok anomerjei a gondos tisztítás, kíméletes reakciófeltételek mellett történő előállításuk ellenére sem tiszta anomerek. A másik lehetséges ok a két glükozidcsoport konformációjában levő különbség, ami az oxigén és a nitrogén eltérő vegyértékszögére vezethető vissza. Bár ez az eltérés számszerűen nem nagy, de elegendő lehet ahhoz, hogy a glükopiranozilrész szerkezete eltérő mértékben deformálódjon. Az eltérő mértékű konformációtorzulás az oldószerek polarizáló hatására olyan mértékűvé válhat, hogy a két vegyületcsoport optikai viselkedése nem hasonlítható össze. Feltételezésünket erősíti meg az az észleletünk, hogy a szabad N- és O-glikozidok optikai viselkedése áll egymáshoz a legközelebb.

4. táblázat

Az anomerek moláris forgatásának és a  $B$  értékek egységnyi polarizálhatóságra eső értéke és az 1,5-anhidroszorbítszarmazékok moláris forgatása

	$\frac{M_\alpha/10^4}{\alpha \cdot 10^{24}}$	$\frac{M_\beta/10^4}{\alpha \cdot 10^{24}}$	$\frac{B}{\alpha \cdot 10^{24}}$	$B'$
Aromás O-glikozidok	+0,98°	-0,58°	+0,20°	+1,0° · 10 <sup>4</sup>
Aromás O-glikozid-tetraacetátok	+1,22°	-0,60°	+0,31°	+1,5° · 10 <sup>4</sup>

Ezeknél ugyanis a glükopiranozilrész poláris hidroxilcsoportjai nagyobb mértékben stabilizálnak egy adott konformert, mint a tetraacetyl- vagy különösen a tetrametyl-glükopiranozil-csoport apoláris szubsztituensei.

5. táblázat

Aromás O- és N-glikozidok  $2A$  értéke

Aglükon	O-Glükozid				N-Glükozid
	$A_\alpha$	$A_\beta$	( $ A_\alpha  +  A_\beta $ )	$2A$	$2A$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	38.220	-22.620	60.840	64.300	83.200
$p$ -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	40.180	-23.780	63.960	70.200	87.900
$p$ -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	53.900	-31.900	85.800	79.500	115.900
$p$ -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	58.800	-34.800	93.600	99.500	150.700

6. táblázat

Aromás O- és N-glikozid-tetraacetátok  $2A$  értéke

Aglükon	O-Glükozid-(OAc) <sub>4</sub>				N-Glükozid-(OAc) <sub>4</sub>
	$A_\alpha$	$A_\beta$	( $ A_\alpha  +  A_\beta $ )	$2A$	$2A$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	47.580	-23.400	70.980	83.100	112.300
$p$ -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	50.020	-24.600	74.620	84.700	123.200
$p$ -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	67.100	-33.000	100.100	94.400	100.500
$p$ -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	73.200	-36.000	109.200	109.600	153.700

7. táblázat

## Aromás O- és N-glikozid-tetrametiléterek 2 A értéke

Aglükon	O-Glikozid-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>				N-Glikozid-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	A <sub>α</sub>	A <sub>β</sub>	( A <sub>α</sub>   +  A <sub>β</sub>  )	2 A	2 A
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	37.440	—23.400	60.840	74.200	—
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	39.360	—24.600	63.960	78.400	96.300
<i>p</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	52.800	—33.000	85.800	88.700	122.200
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	57.600	—36.000	93.600	94.400	173.600

8. táblázat

## Aromás magon szubsztituált fenil-D-glikopiranozid-tetrametiléterek fizikai állandói és analízisadatai

-D-glikozid-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Op., ill. fp., 0,09 Torr	[α] <sub>D</sub> CH <sub>3</sub> OH-ban	Hozam, %	Kristályosítás, g/ml oldószer	Analízis
α-Fenil-	136—7°	+171,6	84,4	—	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> (312,3): Sz.: C: 61,52%; H: 7,77%; OCH <sub>3</sub> : 39,74% T.: C: 61,41%; H: 7,73%; OCH <sub>3</sub> : 38,91%
β-Fenil-	78°	—66,0	84,5	3(P)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> (312,3): Sz.: C: 61,52%; H: 7,77%; OCH <sub>3</sub> : 39,74% T.: C: 62,05%; H: 7,77%; OCH <sub>3</sub> : 38,16%
α- <i>p</i> -Krezil-	24—28° 140—2°	+180,1	97,2	1(P)	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (326,4): Sz.: C: 62,55%; H: 8,03%; OCH <sub>3</sub> : 38,03% T.: C: 62,31%; H: 8,00%; OCH <sub>3</sub> : 37,73%
β- <i>p</i> -Krezil-	52°	—61,9	70,4	3(P)	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (326,4): Sz.: C: 62,55%; H: 8,03%; OCH <sub>3</sub> : 38,03% T.: C: 62,51%; H: 8,17%; OCH <sub>3</sub> : 37,50%
α- <i>p</i> -Br-Fenil-	58,5°	+167,7	77,8	1,5(P)	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> Br (391,2): Sz.: C: 49,11%; H: 5,92%; Br: 20,42% T.: C: 49,09%; H: 6,08%; Br: 20,66% Sz.: OCH <sub>3</sub> : 31,72% T.: OCH <sub>3</sub> : 31,08%
β- <i>p</i> -Br-Fenil-	89—90°	—59,2	60,9	2,5(P)	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> Br (391,2): Sz.: C: 49,11%; H: 5,92%; Br: 20,42% T.: C: 49,80%; H: 5,90%; Br: 20,49% Sz.: OCH <sub>3</sub> : 31,72% T.: OCH <sub>3</sub> : 31,71%
α- <i>p</i> -NO <sub>2</sub> -Fenil-	szirup	+160,8	99,6	—	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub> N (357,3): Sz.: C: 53,77%; H: 6,48%; N: 3,92% T.: C: 53,57%; H: 6,42%; N: 3,99% Sz.: OCH <sub>3</sub> : 34,73% T.: OCH <sub>3</sub> : 34,18%
β- <i>p</i> -NO <sub>2</sub> -Fenil-	109°	—103,4	54,5	35(P)	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub> N (357,3): Sz.: C: 53,77%; H: 6,48%; N: 3,92% T.: C: 53,76%; H: 6,49%; N: 4,23% Sz.: OCH <sub>3</sub> : 34,73% T.: OCH <sub>3</sub> : 34,46%
β- <i>o</i> -NO <sub>2</sub> -Fenil-	90,5°	—105,2	65,5	4(A)	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub> N (357,3): Sz.: C: 53,77%; H: 6,48%; N: 3,92% T.: C: 53,97%; H: 6,66%; N: 4,13% Sz.: OCH <sub>3</sub> : 34,73% T.: OCH <sub>3</sub> : 34,56%
α-Benzil-	161—2°	+162,7	87,1	—	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (326,4): Sz.: C: 62,55%; H: 8,03%; OCH <sub>3</sub> : 38,03% T.: C: 62,60%; H: 8,22%; OCH <sub>3</sub> : 37,84%
β-Benzil-	161—4°	—40,5	94,4	—	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (326,4): Sz.: C: 62,55%; H: 8,03%; OCH <sub>3</sub> : 38,03% T.: C: 62,54%; H: 8,00%; OCH <sub>3</sub> : 37,99%

Jelölések: A: etilalkohol; P: petroléter; Sz.: számított; T.: talált.

Arndt vizsgálatai szerint azon vegyületeknél, amelyek a szabályt követik, NMR-spektroszkópiai adatok alapján azonos a konformáció is.

Újabb konformációs vizsgálatok alapján a  $B$  értékek összehasonlíthatóságát oldószerenként kell vizsgálni, mert az anomerek ugyanazon oldószerben domináns konformációja különböző, sőt ellentétes is lehet, így különböző oldószerekben a változás iránya eltérőnek is adódhat<sup>21</sup>.

### Kísérleti rész

A közleményben szereplő  $2A$  és  $2B$  értékeket absz. metanolban mért  $[\alpha]_D$ -értékekből számítottuk.

A szubsztituált fenil-glikozidok és -tetraacetátok  $\alpha$ - és  $\beta$ -anomerjeit irodalmi leírások alapján állítottuk elő.

Az O-glikozid-tetrametilétereket a megfelelő anomer O-glikozidok Kuhn<sup>22</sup> szerinti metilezésével nyertük a későbbiekben részletezett reakciófeltételek mellett.

Valamennyi vizsgált vegyület  $[\alpha]_D$ -értékét absz. metanolban Schmidt-Haensch-polariméteren 1 dm-es csövekben, szobahőmérsékleten (20–22 °C) mértük oldás után 2 perccel. Ez idő alatt számottevő mutarotáció nem történt.

A megadott olvadási-, illetve forráspontértékek nem korrigáltak.

Az aromás O-glikozidok metilezése az alábbi eljárás szerint történt:

3–6 g aromás O-glikozid anomert (1 mól) 20–40 ml dimetil-formamidban számított mennyiségű metil-jodiddal (20 mól) aktív ezüst-oxid jelenlétében metileztünk. A reakció 10–12 órát igényel.

A reakcióelegy 50–100 ml kloroformmal történő hígítása révén az oldatban levő ezüst-jodidot kicsaptuk, a csapadékot G4-es zsugorított üvegszűrőn szűrtük, kloroformmal mostuk. A dimetil-formamidos-kloroformos szűrletet vízzel, 1%-os KCN-oldattal, majd újból vízzel mostuk. Az oldatot  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  felett szárítottuk, és vákuumban az oldószert ledesztilláltuk. A maradékot vagy kristályosítottuk, vagy csökkentett nyomáson desztilláltuk.

A nyert termékek fizikai állandóit, a reakciók hozamát, a kristályosítás körülményeit és az elemi analízis adatait a 8. táblázatban foglaltuk össze.

### Összefoglalás

A szekunder glükózil-amin-származékoknál az optikai forgatás irányán és nagyságán alapuló konfigurációjelölés az abszolút konfigurációt is

<sup>21</sup> R. U. Lemieux and A. A. Pavia: Can. J. Chem., 46, 1453. 1968.

<sup>22</sup> R. Kuhn, A. Trischman und I. Löw: Angew. Chem., 67. 32. 1955.

helyesen adja meg. E vegyületek Hudson szerinti  $2B$  értéke csak a szabad N-aryl-D-glükopiranozil-aminok körében hasonlítható össze az analóg szerkezetű O-glikozidok megfelelő értékével. Glükozid-tetraacetátoknál és tetrametilétereknél az aglükonok polarizálhatóságának növekedésével a  $2B$  értékek eltérése növekszik.

Az általunk vizsgált szabad O-glikozidoknál és azok O-acetil-származékainál megállapítottuk az Arndt szerinti kvantitatív összefüggést az aglükonok polarizálhatósága és a moláris forgatás között. Kimutattuk továbbá, hogy az  $\alpha$ - és  $\beta$ -anomerek esetében az aglükon részeseése a moláris forgatásban eltérő mértékű. Ez a részeseedés az aglükon polarizálhatóságának növekedésével növekszik.

### N-Glycosides, XV. Validity of Hudson's rule in the range of aromatic O- and N-glucoside derivatives having analogous structure. A. Lipták and R. Bognár

The configuration designation based on direction and magnitude of optical activity for the secunder glucosyl-amine derivatives gives also correctly the absolute configuration.  $2B$  value according to Hudson of these compounds is comparable with appropriate value of O-glucosides of analogous structure only in the range of free N-aryl-D-glucopyranosyl-amines. At glucoside tetraacetates and tetramethyl ethers the deviation of  $2B$  values increases with increasing polarizability ( $\alpha$ ) of aglycons.

Quantitative relation according to Arndt had been established for free O-glucosides investigated by us and their O-acetyl derivatives between polarizability of aglycons ( $\alpha$ ) and molecular rotation. It was demonstrated in addition that in case of  $\alpha$ - and  $\beta$ -anomers the participation of aglycon in the molecular rotation is of different value. The participation increases with increasing polarizability of aglycon.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1970. V. 6.

## N-glikozidok, XVI.\*

### Az N-glikozid-metiléterek anomériaviszonyai

LIPTÁK ANDRÁS és BOGNÁR REZSŐ

A hexózok N-glikozidjai túlnyomórészt  $\beta$ -anomerek formájában ismeretesek. Az  $\alpha$ -anomereket csak kerülő úton, vagy rendkívül kíméletes reak-

ciófeltételek mellett sikerült néhány esetben nyerni<sup>1–5</sup>. A  $\beta$ -anomerek nagyobb stabilitása értelmezhető a tényező hatásával. E jellegzetes

\* XV. közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, 77. 277. 1971.

<sup>1</sup> G. P. Ellis and J. Honeyman: J. Chem. Soc., 1952.

1490.

<sup>2</sup> L. Rosen, J. W. Woods and W. Pigman: J. Org. Chem.,

22. 1727. 1957.

<sup>3</sup> P. Nánási and R. Bognár: J. Chem. Soc., 1961. 323.

<sup>4</sup> J. Honeyman and A. R. Tatchell: J. Chem. Soc., 1950.

967.

<sup>5</sup> K. Butler, F. Smith and M. Stacey: J. Chem. Soc.,

1949. 3371.