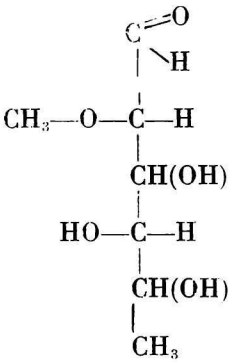
110779-38, Paris. — Quai des Grands — Augustins, 55.
1. *J. Pelouze,* Ann. chim. phys. (3) *35,* 222 (1852); C. r. *34,* 377 (1852).
2. *E. O. V. Lippmann,* B. *53,* 2069 (1920).
3. *G. Bertrand,* Bull. (3) *15,* 627 (1896).
Ann. chim. phys. (8) *3,* 230 (1940).
4. *Georges Arragon,* Étude sur la constitution des dérivés du sorbose. Paris, Imprimerie F. Deshayes, 1938. Disertačná práca.
5. *Hans Heinrich Schlubach a Gerd. Graefe,* A. I. 532, seria 3, 211-227, v novembri 1937: „Untersuchungen über l-Sorbose. II. Mitteil. Neu Acetyl- und Methylderivate der Sorbose. Numerische Beziehungen in der l-Sorbose-Reihe.
6. *E. Pacsu a F. B. Cramer;* Studies in the ketose sugar series. VIII: The structure of l-sorbose-pentaacetate. I. Am. Chem. Soc. *59,* 1467 (1937).
7. *H. Ohle;* B. 71, 568 (1938).

Konfigurácia digitalózy

F. VALENTIN

Dlho trvajúci spor ohľadne konfigurácie vzácneho cukru digitalózy sa v najnovšej dobe skončil. Túto metylpentózu izoloval Kiliani z cukorného podielu vzniklého z kyslej hydrolýzy glykozidu **Digitalinum verum.** Už Kiliani zistil, že táto metylpentóza prechováva vo svojej molekule **metoxyl.** Jeho pokusy vyznievaly v tom smere, že metoxylovú skupinu predpokladal viazanú na hydroxyle sekundárne-alkoholickom pri uhlíku č. 2, lebo cukor podľa neho nedával osazon, čo sa stáva výlučne v prípadoch, keď je hydroxylová skupina na uhlíku č. 2 blokovaná.

Kiliani podrobil digitalózu brómovej oxydácii a pri analýze vzniklej digitalónovej kyseliny, samozrejme, zistil, že metoxylová skupina, keďže je v pravej éterickej väzbe, pri oxydácii nezmizla. Ale zato digitalónová kyselina dávala krásne kryštalujúci, stály, teda γ-laktón ľavotočivý $[\alpha]_D = -79{\cdot}4^0$; treba teda umiestiť hydroxyl na uhlíku č. 4 vľavo, projekčného vzorca molekuly a to v smysle Hudsonovho pravidla o γ-laktónoch, lebo pravidlo toto — ako je dosiaľ známe — výnimky nemá. Naproti tomu z digitalónovej kyseliny pripravený fenyl-hydrazid javil špecifickú otáčivosť so znamienkom do ľava $[\alpha]_D = -16^0$. To by znamenalo, že podľa Hudsonovho pravidla o amidoch a hydrazidoch aldonových kyselín hydroxylová skupina na uhlíku č. 2 digitalózy by mala byť umiestená na ľavej strane projekčného vzorca. Kiliani tu prijal platnosť Hudsonovho pravidla a umiestil tento kritický hydroxyl naozaj do ľava. Tým boly konfiguračne určené aspoň dva uhlíky v molekule digitalózy takto:



digitalóza podľa Kilianiho

Poznamenávam, že pri určovaní špecifickej otáčivosti fenylhydrazidu — z originálu (B. 55, 92, 1922) citované — píše Kiliani toto: „Bei c = 3·125 und l- = 2 gefunden $\alpha = -1^0$, folglich $[\alpha] = -16^0$ (wegen eines kleinen Unfalles nur Näherungswert.)"

V najnovšej dobe O. Th. Schmidt a jeho spolupracovníci digitalózu znova preštudovali s úmyslom vyšetriť jej konfiguráciu totálnym metylovaním a srovnať metylačné produkty s metoxyderivátmi dosiaľ známych metylpentóz.

Pokusy viedly k týmto prekvapujúcim výsledkom:

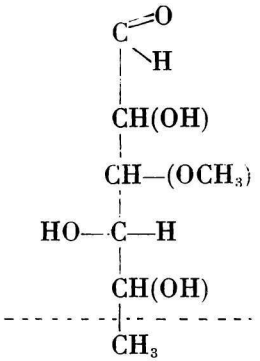
1. Digitalóza dávala fenylosazon, ktorý má metoxylovú skupinu zachovanú. Teória žiadala pre metoxylovaný osazon 8·70% —OCH_3 a nález bol 8·59%. Príslušný fenylosazon má b. t. 179—180°.

2. Radikál metoxylový preto nemôže byť viazaný v α-polohe, t. j. na uhlíku č. 2.; ináč pri osazónovej reakcii by bol býval zmizol alebo osazon by nebol býval vznikol.

3. Metoxylová skupina nemôže byť viazaná ani na uhlíku č. 5, lebo pomocou kyseliny dusičnej vzniklá patričná trihydroxyglutarová kyselina obsahuje ešte spomenutý metoxyl, čo by v tomto oxydačnom prostredí pri prechode uhlíka č. 5 na karboxyl nebolo možné.

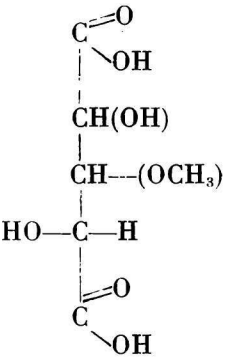
4. Pre metoxy-skupinu ostáva teda len jediné miesto a to na uhlíku č. 3.

5. Z oxydácie s kyselinou dusičnou vzniklá metoxy-dihydroxyglutarová kyselina po úplnom dometylovaní dáva trimetoxy-glutarovú kyselinu, ktorá sa ukázala byť l-arabo-trimetoxy-glutarovou a bola identifikovaná ako di-metylamid-l-arabo-trimetoxy-glutarovej kyseliny podľa reakčnej schémy:



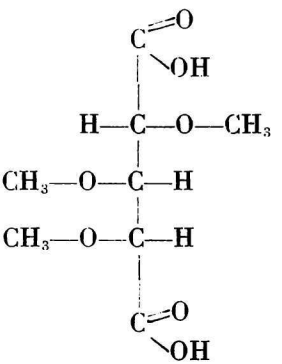
digitalóza

oxydácia
$\xrightarrow{HNO_3}$



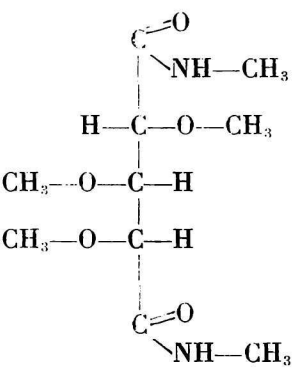
príslušná glutarová kys.

dometylo-
vanie
$\longrightarrow$



l-arabo-trimetoxyl-
glutarová kys.

$+ \; CH_3—NH_2$
$\longrightarrow$



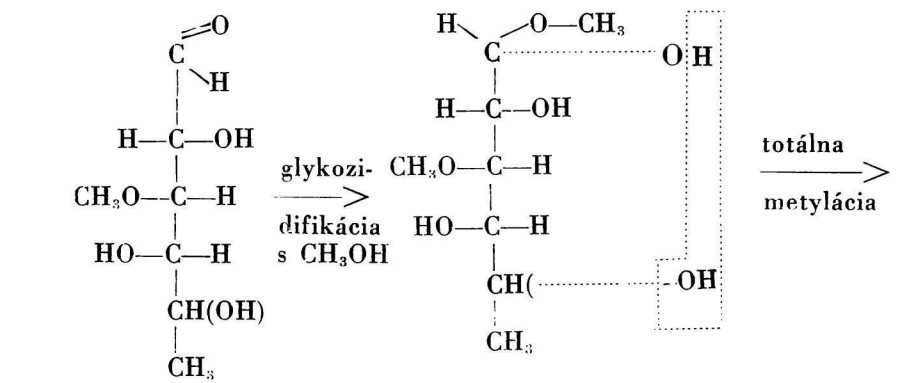
di-metylamid l-arabo-trimetoxy-
glutarovej kyseliny

6. Keďže v molekule digitalózy podľa uvedeného nálezu panuje na prvých štyroch uhlíkoch l-arabo-konfigurácia, umiestenie hydroxylových skupín na uhlíkoch č. 2, 3 a 4 v digitalóze je jednoznačne určené.

7. Z toho vyplýva, že Hudsonovo pravidlo o smere otáčivosti hydrazidov aldónových kyselín tu neplatí, lebo α-hydroxyl v digitalóze je vpravo podľa l-arabo-konfigurácie a jej fenylhydrazid otáča naproti tomu do ľava. Sostáva ešte určiť konfiguračné usporiadanie vodíka a hydroxylu na uhlíku č. 5. I toto bolo prevedené Schmidtom a jeho spolupracovníkmi takto:

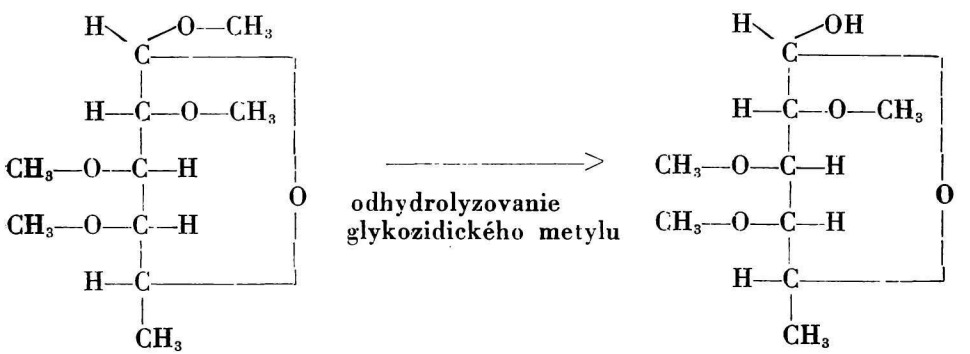
8. Digitalóza vo forme svojho metylglykozidu bola podrobená úplnej metylácii a po odhydrolyzovaní glykozidického metylu dala 2. 3. 4.-trimetoxy-metylpentózu, ktorá sa ukázala byť optickým antipodom už dávnejšie známej 2. 3. 4-trimetoxy-l-fukózy.

Podľa schémy:



digitalóza s l-arabo-konfiguráciou na prvých štyroch uhlíkoch

metylglykozid digitalózy s poloacetálovým pyranovým kruhom ešte neistým



úplne metylovaný metylglykozid digitalózy

optický antipod 2. 3. 4-trimetoxy-l-fukózy.

Z toho nasleduje, že hydroxyl na uhlíku č. 5 je po pravej strane projekčného vzorca, lebo u l-fukózy leží vľavo.

Digitalóza je teda **3-metoxy-d-fukóza** alebo **3-metoxy-d-rhodeóza** alebo podľa modernej E. Votočkom zavedenej nomenklatúry a dnes už bežne užívanej **3-metoxy-d-galaktometylóza.**

Podnet k prítomnej úvahe dalo krátke publikovanie autorov: Otto Th. Schmidt, Walter Mayer a Alfred Distelmayer, ktorí túto tématiku publikovali pod titulom: Digitalose v Die Naturwissenschaften. Heft 21—22, str. 247, ročník 31, 1943 číslo májové.

TECHNOLOGIA

Plastické hmoty

J. GAŠPERÍK

Plastické hmoty vďačia za svoje vynikajúce vlastnosti mechanické, elektroizolačné, ako aj odolnosti voči rôznym chemikáliám zvláštnej molekulovej štruktúre. Tieto hmoty sa skladajú z makromolekúl. Makromolekulami nazývajú sa obrovské molekuly, ktoré sa skladajú z niekoľkotisíc ba aj miliónov jednoduchých základných molekúl, pospájaných hlavnými valenciami. Tieto hmoty sú v niektorej fáze výroby v stave plastickom, tvárnom, čo umožňuje formovanie hmoty a tým aj seriovú veľkovýrobu užitkových predmetov. V posledných rokoch rozmnožil sa rad takýchto hmôt netušenou mierou tak, že u mnohých nebolo ešte možné zistiť ich molekulovú štruktúru.

Plastické hmoty delia sa podľa spôsobu výroby do skupín:

1. Hmoty vyrábané racionálnou syntézou z makromolekulových prírodných surovín.
2. Hmoty vyrobené syntézou z látok malomolekulových a to
   a) polymeráciou,
   b) polykondenzáciou.

V nasledovnom uvediem len typické hmoty, ako zástupcov jednotlivých skupín a pre ľahkú srozumiteľnosť aj prehľadné štruktúrne vzorce, znázorňujúce priebeh výroby. Mnohé z uvedených vzorcov nevystihujú úplne presne skutočné chemické deje, lebo niektoré z nich prebiehajú príliš složite. Pri jednotlivých látkach sú udané podľa možnosti obchodné názvy, užívané v rôznych výrobných zemiach.

Do prvej skupiny patria hmoty zhotovené z buničiny, kaučuku, bielkovín a z iných makromolekulových prírodných surovín, s rôznymi prísadami. Z derivátov celulózy sú to hlavne jej éstery a étery, ktoré sú termoplastické, to jest za tepla tlakom tvárne. Pre svoju pevnosť, pružnosť a lesk, sú niektoré z nich cennou surovinou pri výrobe lakov, filmov a vláken.