

Aminolýza sacharózy (III) Reakcia sacharózy s vodným roztokom metylamínu

I. JEŽO, I. LUŽÁK

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie chémie sacharidov,
Bratislava

Všeobecnú platnosť priebehu reakčného mechanizmu, ako sme ho navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku [1], sme v tomto prípade potvrdili aj reakciou sacharózy s vodnými roztokmi metylamínu za zvýšených teplôt.

Vychádzajúc z predpokladu, že pri skúmanej reakcii dochádza primárne k hydrolyze sacharózy za vzniku D-glukopyranózy a D-fruktofuranózy a sekundárne k reakcii amínu s hexózami, možno v danom prípade považovať *N*-metyl-D-glukozamín a *N*-metyl-D-fruktozamín za stavebné kamene všetkých izolovaných zlúčenín.

V zmysle uvedenej hypotézy vzniká teda intermolekulovou kondenzáciou dvoch molekúl *N*-metyl-D-glukozamínu za odštiepenia vody 2,5-bis(D-arabo-tetrahydroxybutyl)-1,4-dimetyl-1,4-dihydropyrazín, ktorý možno považovať za matečnú látku 1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazínu, 1,4-dimetyl-2-hydroxymetyl-1,4-dihydropyrazínu, resp. 1,2,4,5-tetrametyl-1,4-dihydropyrazínu.

Analogicky možno ďalej predpokladať intermolekulovú kondenzáciu jednej molekuly *N*-metyl-D-glukozamínu s jednou molekulou *N*-metyl-D-fruktozamínu, keď opäť za odštiepenia vody vzniká 2,6-bis(D-arabo-tetrahydroxybutyl)-1,4-dimetyl-1,4-dihydropyrazín, matečná látka 1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazínu, 1,4-dimetyl-2-hydroxymetyl-1,4-dihydropyrazínu, resp. 1,2,4,6-tetrametyl-1,4-dihydropyrazínu.

Na základe experimentálnych výsledkov sa však zdá, že reakcia, vedúca k vzniku 1,2,4,6-tetrametyl-1,4-dihydropyrazínu, prebieha v tomto smere len vo veľmi nepatrnej miere.

V obidvoch prípadoch, t. j. pri 2,5-bis(D-arabo-tetrahydroxybutyl)-1,4-dimetyl-1,4-dihydropyrazíne, ako aj jeho 2,6-izomére dochádza v ďalšom reakčnom stupni k termickej deštrukcii bočných reťazcov za vzniku uhlíkatých fragmentov, ktoré môžu byť opäť východiskovými látkami pri tvorbe ďalších heterocyklických zlúčenín.

Uvedený predpoklad možno schematicky znázorniť takto:

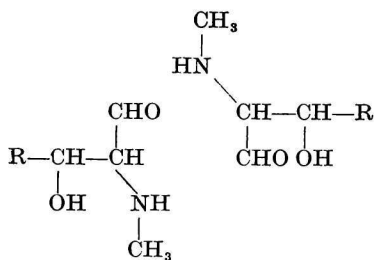
SACHARÓZA

↓
hydrolyzáza

D-GLUKÓZA + D-FRUKTÓZA

↓
CH₃NH₂

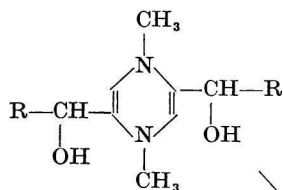
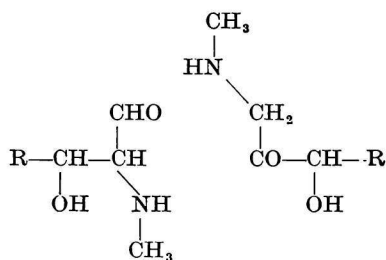
N-METYL-D-GLUKOZAMÍN (resp. N-METYL-D-FRUKTOZAMÍN)



N-metyl-D-glukozamín

+

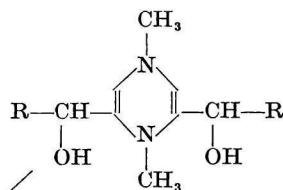
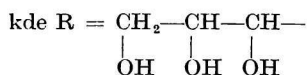
N-metyl-D-glukozamín

↓
kondenzácia +
dehydratácia1,2,4,5-tetrametyl-
-1,4-dihydropyrazín

N-metyl-D-glukozamín

+

N-metyl-D-fruktozamín

↓
kondenzácia +
dehydratácia1,2,4,6-tetrametyl-
-1,4-dihydropyrazín1,2,4-trimetyl-
-1,4-dihydropyrazín,
resp. 1,4-dimetyl-
-2-hydroxymetyl-1,4-di-
hydropyrazín

Okrem spomenutých, teóriou predpokladaných látok sme však z reakčnej zmesi izolovali ešte dve zaujímavé zlúčeniny, a to 1,3-dimetyl-2-metylén-4-imidazolín (1,3-dimetyl-2-metylén-2,3-dihydroimidazol) a látku A, o ktorej predpokladáme, že je 2,2'-(1,1',4,4'-tetrametyl-1,1',4,4'-tetrahydro)dipyrazín.

Štruktúru 1,3-dimetyl-2-metylén-4-imidazolínu sme odvodili takto:

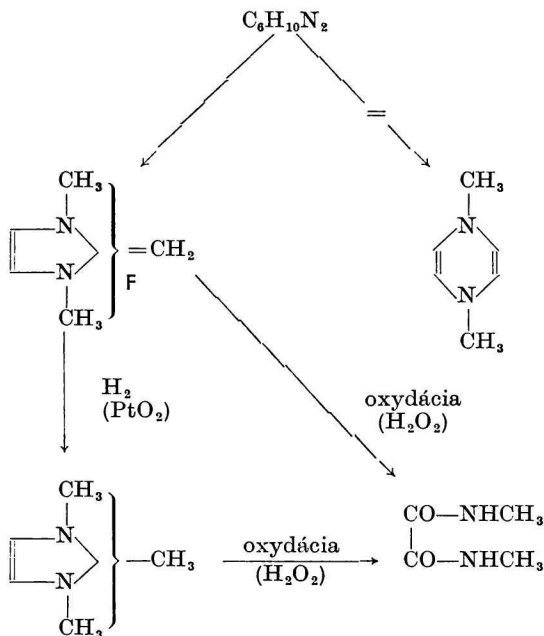
Na základe elementárnej analýzy bázy, ako aj analýzy pikrátu a chloroplaticitanu vychádza sumárne zloženie zlúčeniny $C_6H_{10}N_2$, čo by mohlo poukazovať buď na 1,4-dimetyl-1,4-dihydropyrazín, alebo na nenasýtený derivát 1,3-dimetyl-4-imidazolínu.

Pri katalytickej hydrogenácii tohto produktu v etanovom prostredí za použitia Adamsovho katalyzátora pri laboratórnej teplote dochádza však k nasýteniu len jedinej dvojitej väzby. To poukazuje s veľkou pravdepodobnosťou na prítomnosť imidazolínového derivátu, pretože je známe, že katalytická hydrogenácia imidazolových derivátov na imidazolidínové zlúčeniny pri laboratórnych teplotách je veľmi obťažná [2]. Napokon fyzikálnochemické konštanty získaného produktu sú úplne odlišné od fyzikálnochemických konštánt 1,4-dimetylpiperazínu, ktorý by nevyhnutne musel vzniknúť, keby východiskovou látkou bol 1,4-dimetyl-1,4-dihydropyrazín.

Napokon oxydácia východiskovej látky, ako aj príslušného dihydroderivátu vodným roztokom peroxydu vodíka [3] za zvýšených teplôt poskytuje dimetyloxamid. V prípade takejto oxydácie 1,4-dimetylpiperazínu by bol vznik dime-tyloxamidu málo pravdepodobný.

Z uvedených skutočností ďalej vyplýva, že dvojitá väzba, ako aj metylénová skupina musia byť v polohe-2 4-imidazolínového jadra, pretože ináč by po hydrogenácii a následnej oxydácii nebolo možné získať spomenutý dimetyloxamid.

Zistené pozorovania možno schematicky znázorniť takto:



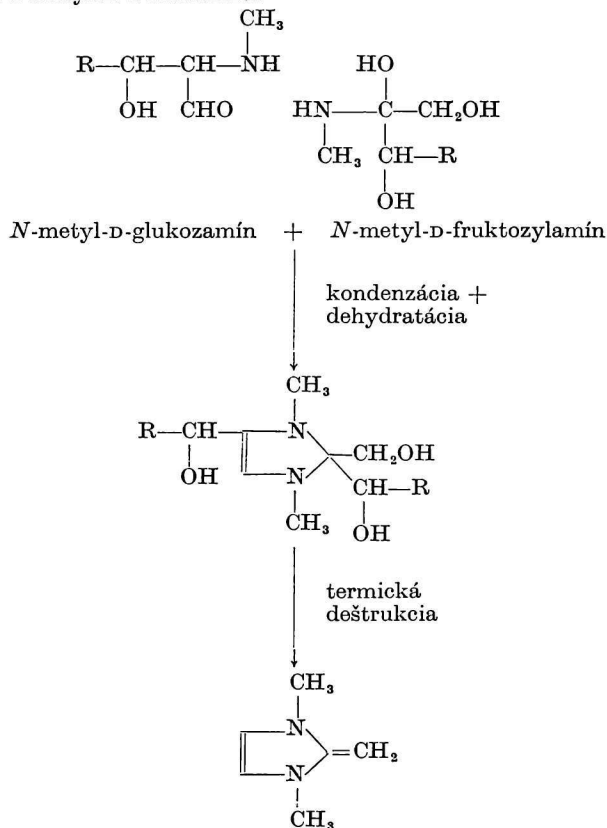
Ako sme spomenuli, o zlúčenine označenej ako látka *A* predpokladáme, že je 2,2'-(1,1',4,4'-tetrametyl-1,1',4,4'-tetrahydro)dipyrazinyl, a to na základe týchto skutočností:

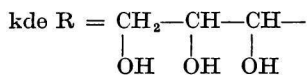
Elementárna analýza bázy, pikrátu a chloroplaticitanu poukazuje veľmi približne na sumárne zloženie $C_6H_9N_2$. Keďže však pri frakčnej destilácii zmesi báz (pozri tab. 4) sa pred touto zlúčeninou izolovala látka sumárneho zloženia $C_6H_{10}N_2$ (identifikovaná ako 1,3-dimetyl-2-metylén-4-imidazolín), vyšší bod varu tejto zlúčeniny pri vypočítanej nižšej molekulovej váhe poukazuje na to, že ide buď o látku sumárneho zloženia minimálne $C_{12}H_{18}N_4$, alebo o zlúčeninu, nenasýtenejšiu, než je predchádzajúca látka, zloženia $C_6H_{10}N_2$. Druhý predpoklad však možno považovať za vylúčený, pretože v molekule skúmanej látky by musela byť prítomná trojitá väzba a potom sumárne zloženie látky by muselo byť $C_6H_8N_2$ a nie $C_6H_9N_2$.

Napokon katalytickou hydrogenáciou získaný produkt má fyzikáлноchemické konštanty, ktoré sa opäť podstatne líšia od fyzikáлноchemických konštant látky, získanej hydrogenáciou 1,3-dimetyl-2-metylén-4-imidazolínu.

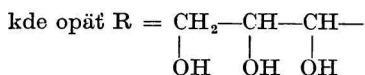
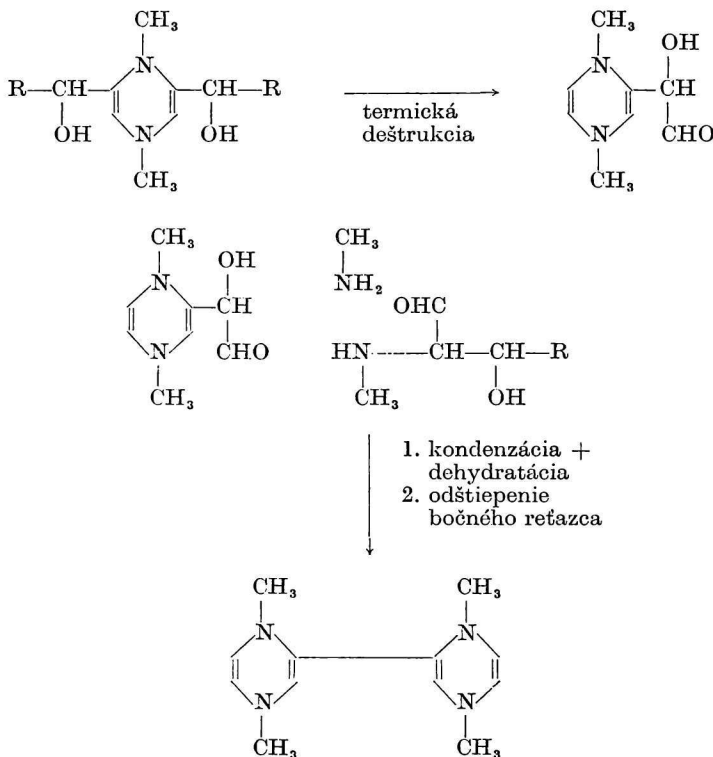
Vznik týchto zlúčenín pri reakcii sacharózy s vodnými roztokmi metylamínu možno si predstaviť takto:

a) 1,3-Dimetyl-2-metylén-4-imidazolín





b) Látka A [2,2'-(1,1',4,4'-tetrametyl-1,1',4,4'-tetrahydro)dipyrazinyl] (?)



Tvorba zlúčenín, označených ako látka B, zloženia C₁₄H₂₁N₃O, a označených ako látka C, zloženia C₁₃H₁₉N₃O, môže byť buď primárneho pôvodu, keď látky vznikajú súčasným pôsobením niekoľkých molekúl *N*-metyl-D-glukozamínu, resp. *N*-metyl-D-fruktozamínu, alebo sekundárneho pôvodu, t. j. ich tvorba je výsledkom interakcie už vzniknutých jednoduchších heterocyklických zlúčenín. Tu však nie je možné jednoznačne rozhodnúť, ktorým z uvedených spôsobov vlastne tieto zlúčeniny vznikajú, a preto je ich tvorba vzhľadom na objasnenie reakčného mechanizmu sacharózy s vodným roztokom metylamínu nezaujímavá. Z tohto dôvodu sme sa ani nezapodievali stanovením ich štruktúry.

Napokon sme prešetrili závislosť výťažkov heterocyklických zlúčenín od množstva pridávaného katalyzátora. V zhode s predchádzajúcimi pozorovania-

mi sme i teraz zistili priaznivý vplyv *terc.* fosforečnanu amónneho na priebeh skúmanej reakcie, pričom maximum výťažkov požadovaných látok sme dosiahli katalytickým pôsobením 0,125 % $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, počítané na východiskovú reakčnú zmes.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Pracovný postup

Do roztoku 50 g (0,146 mólu) sacharózy v 100 ml vody sa pridá 250 ml 31,5 % vodného roztoku metylamínu a reakčná zmes sa 18 hodín zahrieva v autokláve na potrebnú teplotu. Po skončení reakcie sa vychladnutá reakčná zmes spracuje tak, ako je uvedené v [1].

Zmes surových báz sa frakčnou destiláciou rozdelí na dva podiely, a to:

- I. frakcia* s bodom varu do 160 °C,
- II. frakcia* s bodom varu nad 160 °C.

Výsledky frakčnej destilácie sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1

Teplota (°C)	Vo váhových percentách	
	do 160 °C	nad 160 °C
120	0,50	1,30
140	0,56	13,04
160	6,00	19,76
180	6,40	25,60
200	6,64	31,20
220	5,20	36,96
240	4,00	26,60
260	0,40	14,80

Závislosť výťažkov od množstva pridaného katalyzátora

Pri konštantnej teplote 200 °C, konštantnej reakčnej dobe 18 hodín a pri vzrastajúcom množstve pridávaného $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ako katalyzátora sme získali výsledky, ktoré uvádzame v tab. 2.

Tabuľka 2

Množstvo katalyzátora v g, resp. v %*	Vo váhových percentách	
	do 160 °C	nad 160 °C
0	6,64	31,20
0,25 g = 0,0625 %	6,20	34,60
0,50 g = 0,125 %	6,14	43,60
2,50 g = 0,625 %	5,70	43,40
5,00 g = 1,25 %	4,40	38,36
10,00 g = 2,50 %	2,00	30,50

* Percentuálne množstvo katalyzátora je počítané na celkovú váhu reakčnej zmesi.

Frakčná destilácia a zloženie „I“ frakcie

Spojené destiláty s bodom varu do 160 °C sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely zhrnuté v tab. 3.

Tabuľka 3

Bod varu (°C)	Výťažok frakcie		Zloženie frakcie (charakteristika)
	(g)	(%)	
do 85	14,70	65,92	nebázický podiel
86—125	0,42	1,88	medzifrakcia
126—129	0,50	2,24	1,2-bis(metylamino)propán ^{a)}
130—150	0,45	2,02	medzifrakcia
151—153	6,23	27,94	1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazín ^{b)}

a) 1,2-bis(Metylamino)propán

Získaný produkt mal po redestilácii tieto fyzikálnochemické konštanty:
b. v.₇₅₀ = 126—127 °C; n_D^{20} = 1,4317; b. t._{2pikrát} = 196—198 °C (voda).

Pre $C_5H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 560,39$)

vypočítané:	36,43 % C,	3,60 % H,	20,00 % N;
zistené:	36,35 % C,	3,53 % H,	20,04 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie) nevykazoval nijakú depresiu.

Kontrolnú vzorku 1,2-bis(metylamino)propánu sme pripravili takto:

1. 1-Metylamino-2-propanol

174 g (3 móly) propylénoxydu (Biddle Sawyer & Co, Ltd, London) sa za miešania prikvapká do 2500 ml 30 % vodného roztoku metylamínu. Po skončení pridávania sa reakčná zmes nechá 24 hodín stáť pri laboratórnej teplote, pridá sa toľko tuhého KOH, kým neprestane tvorba dvoch vrstiev, horná organická vrstva sa oddelí, vodná sa vyextrahuje chloroformom, extrakt sa spojí s oddelenou bázou, vysuší sa bezvodou potašou a podrobí sa frakčnej destilácii, čím sa získa:

i) 132 g, t. j. 50 % 1-metylamino-2-propanolu s b. $v_{746} = 145$ °C; $n_D^{21} = 1,4377$;
b. $t_{\text{pikrát}} = 142\text{—}143$ °C (etanol).

Pre $C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 318,24$)

vypočítané:	37,74 % C,	4,43 % H,	17,61 % N;
zistené:	37,85 % C,	4,51 % H,	17,67 % N.

Literatúra [4] udáva b. t. = 17 °C; b. $v_{26} = 73\text{—}74$ °C.

ii) 34 g, t. j. 10 % *N*-metyl-bis(2-hydroxypropyl)amínu s b. $v_{10} = 111\text{—}113$ °C; $n_D^{21} = 1,4511$.

Pre $C_7H_{17}NO_2$ ($M = 147,21$)

vypočítané:	57,11 % C,	11,64 % H,	9,51 % N;
zistené:	57,20 % C,	11,73 % H,	9,64 % N.

Literatúra [5] udáva b. $v_5 = 95\text{—}96$ °C; $n_D^{20} = 1,4485$; $d_4^{20} = 0,9536$.

2. 1,2-bis(Metylamino)propán

115 g (1,292 mólu) 1-metylamino-2-propanolu sa preleje 300 ml koncentrovanej HCl a získaný roztok sa vákuove odparí do sucha. Dokonale vysušený odparok sa rozpustí v 1000 ml absolútneho chloroformu, prikvapká sa 238 g (2 móly), t. j. 140 ml tionylchloridu a reakčná zmes sa zahrieva na vodnom kúpeli, kým neprestanú unikať plyny. Po skončení reakcie sa chloroform oddestiluje, destilačný zvyšok sa vo vákuu vodnej pumpy vysuší a v malých dávkach sa pridá do 2000 ml 17 % vodného metylamínu. Po skončení pridávania sa reakčná zmes nechá 36 hodín stáť pri laboratórnej teplote, načo sa pomalým pridávaním 800 g tuhého NaOH vylúči požadovaná báza. Po oddelení organickej vrstvy sa vodná vrstva vyextrahuje chloroformom, spojené extrakty a oddelená báza sa vysušia bezvodou potašou a po oddestilovaní rozpúšťadla sa destilačný zvyšok frakciuje.

Výťažok 50 g, t. j. 38 % požadovaného produktu s b. $v_{756} = 127\text{—}128$ °C; $n_D^{20} = 1,4320$; $d_4^{20} = 0,8352$; b. $t_{\text{pikrát}} = 197\text{—}198$ °C (voda); b. $t_{2H_2AuCl_4} = 176\text{—}177$ °C (r) (voda); b. $t_{H_2PtCl_4} = 232$ °C (r) (voda + etanol).

Pre $C_5H_{14}N_2$ ($M = 102,17$)

vypočítané:	58,78 % C,	13,81 % H,	27,41 % N,	32,49 MR _D ;
zistené:	58,85 % C,	13,87 % H,	27,50 % N,	31,73 MR _D .

Pre $C_5H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 560,39$)

vypočítané: 36,43 % C, 3,60 % H, 20,00 % N;
zistené: 36,48 % C, 3,56 % H, 19,96 % N.

Pre $C_5H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ($M = 530,03$)

vypočítané: 36,81 % Pt;
zistené: 36,79 % Pt.

Literatúra [6] udáva b. v. = 124 °C.

b) 1,2,4-Trimetyl-1,4-dihydropyrazín

Získaný produkt sme charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami:

b. v.₇₄₉ = 151—153 °C; n_D^{20} = 1,4980; d_4^{20} = 0,9219; b. t._{pikrát} = 140—141 °C (etanol).

Pre $C_7H_{12}N_2$ ($M = 124,17$)

vypočítané: 67,71 % C, 9,73 % H, 22,56 % N, 39,27 MR_D;
zistené: 67,64 % C, 9,78 % H, 22,64 % N, 39,50 MR_D.

Pre $C_7H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 353,29$)

vypočítané: 44,19 % C, 4,28 % H, 19,82 % N;
zistené: 44,28 % C, 4,15 % H, 19,95 % N.

Pretože 1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazín podlieha na svetle, ako aj vo vzdušnej atmosfére veľmi rýchle zmenám, ktoré sa prejavujú intenzívnym zafarbením látky, previedli sme východiskový produkt katalytickou hydrogenáciou za použitia Adamsovho katalyzátora na 1,2,4-trimetylpiperazín. Získaný produkt sme charakterizovali takto:

Pre 0,1894 g 1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazínu v 25 ml absolútneho etanolu a 0,1 g PtO₂ je vypočítaná spotreba vodíka 73,33 ml/20 °C, zistená spotreba je 71,5 ml/20 °C (získané hodnoty sú počítané len na bázu).

B. v.₇₄₉ = 162—163 °C; n_D^{22} = 1,4547; b. t._{H₂PtCl₆} = 278 °C (r) (voda + etanol);
b. t._{2pikrát} = nad 230 °C (r) bez topenia do 300 °C (voda).

Pre $C_7H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 586,42$)

vypočítané: 38,91 % C, 3,78 % H, 19,11 % N;
zistené: 38,98 % C, 3,84 % H, 19,04 % N.

Kontrolnú vzorku 1,2,4-trimetylpiperazínu sme pripravili takto:

1. 2-Metylpiperazín

18,8 g (0,2 mólu) 2-metylpiperazínu a 3 g Raneyovho niklu sa katalyticky hydrogenuje pri 120 atm počiatočného tlaku a 180 °C. Po skončení reakcie sa reakčná zmes rozpustí v metanole, nerozpustný podiel sa odfiltruje, premyje metanolom a spojené filtráty sa frakciuujú.

* Výťažok je 15,2 g, t. j. 76 % produktu s b. v.₇₅₄ = 150—152 °C; b. t. = 62 °C;
b. t._{HCl} = 248 °C (etanol); b. t._{2pikrát} = 277—278 °C (r) (etanol).

Pre $C_5H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 558,37$)

vypočítané: 36,56 % C, 3,25 % H, 20,07 % N;
zistené: 36,69 % C, 3,32 % H, 19,95 % N.

Literatúra [7] udáva b. v. = 155—155,5 °C; b. $t_{2\text{HCl}}$ = 248—249 °C; b. $t_{\text{pikrát}}$ = 276—278 °C.

Literatúra [8] udáva b. v_{758} = 151 °C; b. t. = 62 °C.

2. 1,2,4-Trimetylpiperazín

Zmes 10,0 g (0,1 mólu) 2-metylpiperazínu, 27 g (0,5 mólu) 85 % kyseliny mravčej a 21,5 g (0,25 mólu) 35 % formalínu sa zahrieva dotiaľ, kým neprestanú z reakčného prostredia unikať plyny. Po skončení reakcie sa reakčná zmes okyslí koncentrovanou HCl, vákuovo sa odparí do sucha, odparok sa rozpustí vo vode, silne sa zalkalizuje 40 % NaOH a extrahuje sa éterom. Extrakt sa vysuší bezvodou potašou, prefiltruje sa a filtrát sa frakciuje.

Výťažok je 8,2 g, t. j. 64 % produktu s b. v_{745} = 161—163 °C; n_D^{20} = 1,4573; d_4^{20} = 0,8772; b. $t_{2\text{pikrát}}$ = nad 230 °C (r) bez topenia do 300 °C (voda); b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}$ = 278 až 279 °C (r) (voda + etanol); b. $t_{2\text{HAuCl}_4}$ = 195—196 °C (r) (voda + etanol).

Pre $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$ ($M = 128,21$)

vypočítané:	65,57 % C,	12,58 % H,	21,85 % N,	40,20 MR _D ;
zistené:	65,64 % C,	12,47 % H,	21,92 % N,	39,83 MR _D .

Pre $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 586,42$)

vypočítané:	38,91 % C,	3,78 % H,	19,11 % N;
zistené:	38,96 % C,	3,86 % H,	19,16 % N.

Pre $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 556,06$)

vypočítané:	35,08 % Pt;
zistené:	34,96 % Pt.

Frakčná destilácia a zloženie „II“ frakcie

Spojené destiláty s bodom varu nad 160 °C sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely zhrnuté v tab. 4.

a) Zmes 1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazínu a 1,2,4,5-tetrametyl-1,4-dihydropyrazínu v etanole sme za použitia Adamsovho katalyzátora beztlakove a pri laboratórnej teplote hydrogenovali. Po skončení spotreby vodíka a odfiltrovaní katalyzátora sme do filtrátu pridali etanolvý roztok kyseliny pikrovej do kyslej reakcie. Vylúčenú zmes pikrátov sme podrobili frakčnej kryštalizácii, čím sme získali pikrát 1,2,4-trimetylpiperazínu a pikrát 1,2,4,5-tetrametylpiperazínu v pomere asi 1 : 5. Okrem toho sme v nepatrnom výťažku získali aj pikrát 1,2,4,6-tetrametylpiperazínu, ktorý sme však mohli identifikovať len porovnaním bodov topenia s autentickým pikrátom a stanovením zmesného bodu topenia.

1,2,4-Trimetylpiperazín

Získaný produkt sme charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami:

b. v_{754} = 162 °C; n_D^{21} = 1,4553; b. $t_{2\text{pikrát}}$ = nad 230 °C (r) bez topenia do 300 °C (voda); b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}$ = 278 °C (r) (voda + etanol).

Pre $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 586,42$)

vypočítané:	38,91 % C,	3,78 % H,	19,11 % N;
zistené:	38,86 % C,	3,85 % H,	19,20 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri vyššie) nevykazoval nijakú depresiú.

Tabuľka 4

Bod varu (°C/tor)	Výťažok frakcie		Zloženie frakcie (charakteristika)
	(g)	(%)	
153—162/753	0,60	0,37	medzifrakcia
162—168/753	24,46	15,29	zmes 1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazínu a 1,2,4,5-tetrametyl-1,4-dihydropyrazínu <i>a</i>)
do 88/6	3,75	2,34	medzifrakcia
92—110/6	55,82	34,89	1,3-dimetyl-2-metylén-4-imidazolín <i>b</i>)
111—122/6	3,89	2,43	medzifrakcia
123—146/6	19,49	12,18	Látka <i>A c</i>) [2,2'-(1,1',4,4'-tetrametyl-1,1',4,4'-tetrahydro)dipyrazinyl] (?)
146—170/6	16,22	10,14	1,4-dimetyl-2-hydroxymetyl-1,4-dihydropyrazín <i>d</i>)
170—190/6	4,70	2,93	medzifrakcia
190—218/6	21,90	13,69	zmes polykondenzovaných zlúčenín <i>e</i>)
	9,17	5,73	destilačný zvyšok

1,2,4,5-Tetrametylpiperazín

Pri uvedenom produkte sme zistili tieto fyzikálnochemické konštanty:

- b. $v_{754} = 165\text{—}166\text{ }^{\circ}\text{C}$; $n_D^{21} = 1,4688$; b. $t_{\text{pikrát}} = 275\text{—}276\text{ }^{\circ}\text{C}$ (r) (voda + etanol);
b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 292\text{—}294\text{ }^{\circ}\text{C}$ (r) (voda + etanol).

Pre $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 600,45$)

vypočítané: 40,00 % C, 4,03 % H, 18,66 % N;
zistené: 40,06 % C, 4,10 % H, 18,57 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie) nevykazoval nijakú depresiú.

1,2,4,6-Tetrametylpiperazín

B. $t_{\text{pikrát}} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (r) (voda); zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie) nevykazoval nijakú depresiú.

Vzorky kontrolných látok sme pripravili takto:

A. 1. *trans*-2,5-Dimetylpiperazín

16,2 g (0,15 mólu) 2,5-dimetylpiperazínu v 100 ml absolútneho etanolu sa za použitia Raneyovho niklu hydrogenuje pri 140 atm počiatočného tlaku a pri teplote 180 °C. Po skončení reakcie a vychladnutí reakčnej zmesi sa katalyzátor odfiltruje a filtrát sa frakciuje.

Výťažok je 14,21 g, t. j. 83 % produktu s b. $v_{756} = 160\text{--}163$ °C; b. t. = 118 °C; b. t.-1,4-dibenzoylderivát = 228—229 °C (etanol).

Pre $C_{20}H_{22}N_2O_2$ ($M = 322,38$)

vypočítané:	74,51 % C,	6,87 % H,	8,69 % N;
zistené:	74,62 % C,	6,94 % H,	8,64 % N.

Literatúra [9] udáva b. v. = 162 °C; b. t. = 118—119 °C.

Literatúra [10] udáva b. t.-1,4-dibenzoylderivát = 228—229 °C.

2. 1,2,4,5-Tetrametylpiperazín

Zmes 11,4 g (0,1 mólu) *trans*-2,5-dimetylpiperazínu, 27 g (0,5 mólu) 85 % kyseliny mravčej a 21,5 g (0,25 mólu) 35 % formalínu sa spracuje tak, ako sa uvádza pri príprave 1,2,4-trimetylpiperazínu.

Výťažok je 9,23 g, t. j. 65 % produktu s b. $v_{757} = 164\text{--}167$ °C; $n_D^{20} = 1,4695$; $d_4^{20} = 0,8909$; b. t.-2pikrát = 277 °C (r) (voda + etanol); b. t.- H_2PtCl_6 = 293—294 °C (r) (voda + etanol); b. t.- $2HAuCl_4$ = 199—200 °C (r) (voda + etanol); b. t.- $2CH_3J$ = 269 °C (r) (metanol).

Pre $C_8H_{18}N_2$ ($M = 142,23$)

vypočítané:	67,55 % C,	12,75 % H,	19,70 % N,	44,82 MR _D ;
zistené:	67,64 % C,	12,83 % H,	19,64 % N,	44,50 MR _D .

Pre $C_8H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 600,45$)

vypočítané:	40,00 % C,	4,03 % H,	18,66 % N;
zistené:	39,94 % C,	4,07 % H,	18,74 % N.

Literatúra [11] udáva, že 1,2,4,5-tetrametylpiperazín je olej sirupovitej konzistencie s b. t.- CH_3J = 250 °C.

B. 1,2,4,6-Tetrametylpiperazín

29,44 g (0,2 mólu) *N*-metyl-bis(2-hydroxypropyl)amínu (pozri vyššie pri príprave 1-metylamino-2-propanolu) sa preleje 50 ml koncentrovanej HCl a získaný roztok sa vákuove odparí do sucha. Dokonale vysušený odparok sa rozpustí v 150 ml absolútneho chloroformu, prikvapká sa 59,5 g (0,5 mólu), t. j. 35 ml tionylechloridu a reakčná zmes sa zahrieva na vodnom kúpeli, kým neprestanú unikať plyny. Reakčná zmes sa ďalej spracuje, ako je uvedené pri príprave 1,2-bis(metylamino)propánu.

Výťažok je 7,11 g, t. j. 25 % produktu s b. $v_{756} = 163\text{--}165$ °C; $n_D^{20} = 1,4715$; $d_4^{20} = 0,8978$; b. t.-2pikrát = 280—281 °C (r) (voda); b. t.- H_2PtCl_6 = 275—277 °C (r) (voda + etanol).

Pre $C_8H_{18}N_2$ ($M = 142,23$)

vypočítané:	67,55 % C,	12,75 % H,	19,70 % N,	44,82 MR _D ;
zistené:	67,59 % C,	12,65 % H,	19,76 % N,	44,32 MR _D .

Pre $C_8H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 600,45$)

vypočítané:	40,00 % C,	4,03 % H,	18,66 % N;
zistené:	40,06 % C,	4,11 % H,	18,53 % N.

Literatúra [12] udáva b. v. = 163—164 °C; b. t._{pikrát} = 280 °C (r); b. t._{H₂PtCl₆} = 275 °C (r).

*b) 1,3-Dimetyl-2-metylén-4-imidazolín
(1,3-Dimetyl-2-metylén-2,3-dihydroimidazol)*

Surový produkt s b. v.₆ = 92—110 °C po prečistení cez pikrát vykazoval tieto fyzikálnochemické konštanty:

b. v.₁₀ = 101 °C; b. t. = 39—40 °C; b. t._{pikrát} = 218—219 °C (etanol); b. t._{1/2H₂PtCl₆} = 217—219 °C (r) (voda + etanol); b. t._{HCl} = 195—196 °C (sublimovaný pri 10 tor a teplote kúpeľa 200—220 °C).

Pre $C_6H_{10}N_2$ ($M = 110,15$)

vypočítané:	65,42 % C,	9,15 % H,	25,43 % N;
zistené:	65,36 % C,	9,18 % H,	25,35 % N.

Pre $C_6H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 339,26$)

vypočítané:	42,48 % C,	3,86 % H,	20,65 % N;
zistené:	42,33 % C,	4,00 % H,	20,74 % N.

Pre $C_6H_{10}N_2 \cdot 1/2H_2PtCl_7$ ($M = 315,08$)

vypočítané:	30,96 % Pt;
zistené:	30,91 % Pt.

i) Oxydácia produktu

2,20 g (0,02 mólu) 1,3-dimetyl-2-metylén-4-imidazolínu sa preleje 50 ml 30 % peroxydu vodíka a reakčná zmes sa zahrieva na vodnom kúpeli, kým sa všetka voda neodparí. Do odparku sa pridá opäť 30 ml 30 % peroxydu vodíka a reakčná zmes sa znova odparí na vodnom kúpeli do sucha. Získaný odparok sa prekryštalizuje z absolútneho etanolu, čím sa získa 1,3 g, t. j. 56 % dimetyloxamidu s b. t. = 217—218 °C.

Pre $C_4H_8N_2O_2$ ($M = 116,11$)

vypočítané:	41,38 % C,	6,94 % H,	24,12 % N;
zistené:	41,45 % C,	6,89 % H,	24,20 % N.

Zmesný bod topenia získaného produktu s autentickým dimetyloxamidom nevykazoval nijakú depresiu.

ii) Hydrogenácia produktu

0,1003 g (0,91 mmólu) 1,3-dimetyl-2-metylén-4-imidazolínu v 25 ml absolútneho etanolu a za prítomnosti 0,10 g PtO₂ sme pri laboratórnej teplote beztlakove hydrogenovali dotiaľ, kým neprestala spotreba vodíka.

Vypočítaná spotreba vodíka pre jednu dvojitú väzbu je 21,50 ml/20 °C; zistená spotreba je 19 ml/20 °C, t. j. 88,5 %. (Uvedené hodnoty sa vzťahujú len na bázičský podiel!)

Po odfiltrovaní katalyzátora a obvyklom spracovaní filtrátu sme získali 1,2,3-trime-

tyl-4-imidazolín (1,2,3-trimetyl-2,3-dihydroimidazol), ktorý sme charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami:

b. $v_{744} = 180-182$ °C; $n_D^{20} = 1,4880$; $d_4^{20} = 0,9318$; b. $t_{\text{pikrát}} = 211-212$ °C (etanol);
 b. $t_{1/2H_2PtCl_6} = 186$ °C (r) (96 % etanol).

Pre $C_6H_{12}N_2$ ($M = 112,16$)

vypočítané:	64,25 % C,	10,78 % H,	24,97 % N,	35,12 MR _D ;
zistené:	64,36 % C,	10,59 % H,	24,91 % N,	34,70 MR _D .

Pre $C_6H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 341,27$)

vypočítané:	42,23 % C,	4,43 % H,	20,52 % N;
zistené:	42,33 % C,	4,35 % H,	20,62 % N.

Pre $C_6H_{12}N_2 \cdot 1/2H_2PtCl_6$ ($M = 317,08$)

vypočítané:	30,77 % Pt;
zistené:	31,10 % Pt.

Spôsobom, ako je uvedený ad *i*), sme takisto hydrogenovaný produkt podrobili oxidácii peroxidom vodíka, čím sme opäť získali dimetyloxamid s b. t. = 217 °C (etanol), ktorého zmesný bod topenia s autentickým dimetyloxamidom nedával nijakú depresiu.

c) Látka A

2,2'-(1,1',4,4'-Tetrametyl-1,1',4,4'-tetrahydro)dipyrazinyl (?)

Produkt s b. $v_6 = 123-146$ °C po prečistení cez pikrát vykazoval tieto fyzikálnochemické konštanty:

B. $v_6 = 126-128$ °C; $n_D^{20} = 1,5594$; $d_4^{20} = 1,0521$; b. $t_{\text{pikrát}} = 184-186$ °C (voda);
 b. $t_{1/2H_2PtCl_6} = 155-156$ °C (r) (96 % etanol).

Pre $C_{12}H_{18}N_4$ ($M = 218,28$)

vypočítané:	66,03 % C,	8,31 % H,	25,66 % N;
zistené:	66,10 % C,	8,24 % H,	25,54 % N.

Pre $C_{12}H_{18}N_4 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 676,50$)

vypočítané:	42,61 % C,	3,57 % H,	20,71 % N;
zistené:	42,70 % C,	3,58 % H,	20,52 % N.

Pre $C_{12}H_{18}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ ($M = 628,14$)

vypočítané:	31,05 % Pt;
zistené:	30,97 % Pt.

i) Hydrogenácia produktu

0,2183 g (2 mmóly) látky A v 50 ml absolútneho etanolu a za prítomnosti 0,10 g PtO₂ sme pri laboratórnej teplote beztlakove hydrogenovali dotiaľ, kým neprestala spotreba vodíka.

Vypočítaná spotreba vodíka pre dve dvojité väzby (resp. štyri dvojité väzby) je 96,2 ml/20 °C; zistená spotreba je 92,8 ml/20 °C, t. j. 96,5 %. (Uvedené hodnoty sa vzťahujú len na bázičský podiel!)

Po odfiltrovaní katalyzátora a obvyklom spracovaní filtrátu sme získali produkt s týmito fyzikálnochemickými konštantami:

B. v.₈ = 139—141 °C; n_D^{20} = 1,5016; b. t._{2pikrát} = 262—264 °C (voda).

Pre $C_{12}H_{26}N_4$ ($M = 226,34$)

vypočítané:	63,67 % C,	11,57 % H,	24,75 % N;
zistené:	63,80 % C,	11,46 % H,	24,70 % N.

Pre $C_{12}H_{26}N_4 \cdot 4C_6H_3N_3O_7$ ($M = 1142,78$)

vypočítané:	37,83 % C,	3,35 % H,	19,61 % N;
zistené:	37,95 % C,	3,29 % H,	19,53 % N.

d) 1,4-Dimetyl-2-hydroxymetyl-1,4-dihydropyrazín

Produkt s b. v.₈ = 146—170 °C sme po prečistení cez pikrát charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami:

B. v.₈ = 147 °C; n_D^{24} = 1,5088; b. t._{pikrát} = 196 °C (voda).

Pre $C_7H_{12}N_2O$ ($M = 140,17$)

vypočítané:	59,98 % C,	8,62 % H,	19,98 % N;
zistené:	59,88 % C,	8,80 % H,	20,13 % N.

Pre $C_7H_{12}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 369,29$)

vypočítané:	42,28 % C,	4,09 % H,	18,97 % N;
zistené:	42,35 % C,	4,16 % H,	18,83 % N.

i) Hydrogénácia produktu

1,40 g (0,01 mólu) 1,4-dimetyl-2-hydroxymetyl-1,4-dihydropyrazínu v 50 ml absolútneho etanolu a za prítomnosti Adamsovho katalyzátora sme pri laboratórnej teplote beztlakove hydrogenovali do skončenia spotreby vodíka. Po odfiltrovaní katalyzátora a obvyklom spracovaní filtrátu sme získali produkt, ktorý sme charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami:

B. v.₁₀ = 149 °C; n_D^{21} = 1,5543; b. t._{2pikrát} = 262—263 °C (r) (etanol).

Pre $C_7H_{16}N_2O$ ($M = 144,21$)

vypočítané:	58,30 % C,	11,18 % H,	19,43 % N;
zistené:	58,35 % C,	11,25 % H,	19,34 % N.

Pre $C_7H_{16}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 602,42$)

vypočítané:	37,88 % C,	3,68 % H,	18,60 % N;
zistené:	37,94 % C,	3,72 % H,	18,54 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie) nevykazoval nijakú depresiu.

Vzorku kontrolnej látky sme pripravili takto:

1. 3-Chlór-2-hydroxy-1-benzylloxypropán

Z 92,5 g (1 mólu) epichlórhydrínu podľa metódy [13] sa pri 140 °C získa 173 g, t. j. 86,5 % požadovaného produktu s b. v.₆ = 150—151 °C; n_D^{20} = 1,5508; d_4^{20} = 1,0959.

Pre $C_{10}H_{13}O_2Cl$ ($M = 200,65$)

vypočítané:	59,86 % C,	6,53 % H,	17,67 % Cl;
zistené:	59,95 % C,	6,62 % H,	17,59 % Cl.

2. 1,2-Epoxy-3-benzyloxypropán

Do roztoku 136 g (0,68 mólu) 3-chlór-2-hydroxy-1-benzyloxypropánu v 680 ml absolútneho éteru sa pri 0 °C pridá 42 g (1,02 mólu) jemne práškovitého NaOH. Po skončení pridávania sa reakčná zmes za miešania nechá zahriať na laboratórnu teplotu a potom sa ešte 20 hodín zahrieva na vodnom kúpeli. Do vychladnutej reakčnej zmesi sa pridá 170 ml vody, éterová vrstva sa oddelí, vodná sa vyextrahuje éterom, spojené éterové roztoky sa vysušia bezvodým Na_2SO_4 , rozpúšťadlo sa oddestiluje a destilačný zvyšok sa frakciuje vo vákuu.

Výťažok je 67 g, t. j. 60 % produktu s b. $v_c = 126-128$ °C; b. $v_{0,2} = 81$ °C; $n_D^{20} = 1,5201$; $d_4^{20} = 1,0605$.

Pre $C_{10}H_{12}O_2$ ($M = 164,19$)

vypočítané:	73,15 % C,	7,36 % H;
zistené:	73,22 % C,	7,41 % H.

Literatúra [14] udáva b. $v_{0,3-0,7} = 76-81$ °C; $n_D^{25} = 1,5148-1,5150$.

3. N-(2-hydroxy-3-benzyloxypropyl)etyléndiamín

Do roztoku 280 g (3,5 mólu) 75 % vodného roztoku etyléndiamínu a 280 ml vody sa pomaly za miešania prikvapká 65 g (0,396 mólu) 1,2-epoxy-3-benzyloxypropánu. Po skončení pridávania sa reakčná zmes 4 hodiny varí pod spätným chladičom, potom sa ochladí, nasýti potašou a vyextrahuje sa chloroformom. Po vysušení bezvodou potašou sa extrakt podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 25,5 g, t. j. 37 % produktu s b. $v_{0,01} = 155$ °C; $n_D^{21} = 1,5403$; b. $t_{2\text{pikrát}} = 150$ °C (96 % etanol); b. $t_{H_2PtCl_6} = 177$ °C (r) (96 % etanol).

Pre $C_{12}H_{20}N_2O_2$ ($M = 224,29$)

vypočítané:	64,26 % C,	8,99 % H,	12,49 % N;
zistené:	64,35 % C,	8,85 % H,	12,57 % N.

Pre $C_{12}H_{20}N_2O_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7 \cdot 2H_2O$ ($M = 718,54$)

vypočítané:	40,12 % C,	4,21 % H,	15,59 % N;
zistené:	40,12 % C,	4,32 % H,	15,58 % N.

Pre $C_{12}H_{20}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$ ($M = 634,14$)

vypočítané:	30,79 % Pt;
zistené:	30,66 % Pt.

4. 2-Benzyloxymetylpiperazín

Zmes 22,4 g (0,1 mólu) N-(2-hydroxy-3-benzyloxypropyl)etyléndiamínu a 3 g jemne práškovitej meďi sa 10 hodín zahrieva v kovovom kúpeli na 250–260 °C. Po skončení zahrievania sa reakčná zmes podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 10,5 g,

t. j. 50,9 % požadovaného produktu s b. $v_{0,4} = 115$ °C; $n_D^{20} = 1,5595$; $d_4^{20} = 1,0524$;
b. t._{2pikrát} = 226 °C (r) (voda).

Pre $C_{12}H_{16}N_2O$ ($M = 206,27$)

vypočítané:	69,87 % C,	8,79 % H,	13,58 % N;
zistené:	69,94 % C,	8,90 % H,	13,49 % N.

Pre $C_{12}H_{16}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 664,49$)

vypočítané:	43,38 % C,	3,64 % H,	16,86 % N;
zistené:	43,44 % C,	3,70 % H,	16,74 % N.

5. 1,4-Dimetyl-2-hydroxymetylpiperazín

10,3 g (0,05 mólu) 2-benzoyloxymetylpiperazínu sa rozpustí v 13,5 g (0,25 mólu) 85 % kyseliny mravčej a po pridaní 10,8 g (0,125 mólu) 35 % formalínu sa reakčná zmes spracuje tak, ako je uvedené pri príprave 1,2,4-trimetylpiperazínu.

Po skončení reakcie sa do reakčnej zmesi pridá 50 ml zriedenej HCl (1 : 1), roztok sa 3 hodiny varí pod spätným chladičom a potom sa vákuove odparí do sucha. Odparok sa rozpustí v malom množstve vody, zalkalizuje 40 % NaOH, vylúčený produkt sa vyextrahuje chloroformom, extrakt sa vysuší bezvodou potašou a potom sa frakciuje.

Výťažok je 5,62 g, t. j. 78 % produktu s b. $v_{10} = 149-150$ °C; $n_D^{20} = 1,5537$; $d_4^{20} = 1,0454$; b. t._{2pikrát} = 263—264 °C (etanol).

Pre $C_7H_{16}N_2O$ ($M = 144,21$)

vypočítané:	58,30 % C,	11,18 % H,	19,43 % N;
zistené:	58,37 % C,	11,14 % H,	19,38 % N.

Pre $C_7H_{16}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 602,42$)

vypočítané:	37,88 % C,	3,68 % H,	18,60 % N;
zistené:	37,83 % C,	3,75 % H,	18,63 % N.

e) Zmes polykondenzovaných zlúčenín

Produkt s b. $v_6 = 190-218$ °C sme podrobili vákuovej frakčnej destilácii, čím sme v pomere asi 3 : 2 získali dva produkty, ktoré sme označili ako látka B a látka C. Obidve látky sú veľmi citlivé na svetlo, takže už krátkym státím menia svoje pôvodné jasnožlté zafarbenie na intenzívne červené. Obidva produkty sú ďalej mimoriadne citlivé na kyslé prostredie, takže nie je možné previesť ich na obvyklé soli (pikrát, pikrolonát, chloroplaticitan, chlorozlatitan) a tieto bližšie charakterizovať.

i) Látka B

Pri tomto produkte sme stanovili b. $v_{0,01} = 128-131$ °C.

Pre $C_{14}H_{21}N_3O$ ($M = 247,33$)

vypočítané:	67,98 % C,	8,56 % H,	16,99 % N;
zistené:	67,89 % C,	8,61 % H,	17,11 % N.

ii) Látka C

Pri tomto produkte sme stanovili b. $v_{0,01} = 149-152$ °C.

Pre $C_{13}H_{19}N_3O$ ($M = 233,30$)

vypočítané:	66,91 % C,	8,21 % H,	18,01 % N;
zistené:	66,90 % C,	8,35 % H,	18,13 % N.

Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Rauovej za elementárne analýzy, A. Sedlákovi a M. Saliniovej za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštánt skúmaných látok. Na experimentálnej časti spolupracovali Z. Matrka a P. Gregor.

Súhrn

Uskutočnili sme aminolýzu sacharózy reakciou s vodnými roztokmi metylamínu za zvýšených teplôt a katalytického spolupôsobenia *terc.* fosforečnanu amónneho.

Zo zmesi báz sme izolovali a identifikovali 1,2-bis(metylamino)propán, 1,2,4-trimetyl-1,4-dihydropyrazín, 1,2,4,5-tetrametyl-1,4-dihydropyrazín, 1,2,4,6-tetrametyl-1,4-dihydropyrazín, 1,3-dimetyl-2-metylen-4-imidazolín, 2,2'-(1,1',4,4'-tetrametyl-1,1',4,4'-tetrahydro)dipyrazinyl (?), 1,4-dimetyl-2-hydroxymetyl-1,4-dihydropyrazín, látku sumárneho zloženia $C_{14}H_{21}N_3O$, ako aj látku sumárneho zloženia $C_{13}H_{19}N_3O$.

Vznik vyššie uvedených látok vyplýva z reakčného mechanizmu, ako sme ho navrhli [1] pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku za zvýšených teplôt.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (III) РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ МЕТИЛАМИНА

И. Ежо, И. Луžак

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Отдел химии сахаридов, Братислава

Мы провели аминолиз сахарозы с водными растворами метиламина при каталитическом взаимодействии третичного фосфорнокислого аммония.

Из смеси оснований мы изолировали и идентифицировали 1,2-бис(метиламино)пропан, 1,2,4-триметил-1,4-дигидропиразин, 1,2,4,5-тетраметил-1,4-дигидропиразин, 1,2,4,6-тетраметил-1,4-дигидропиразин, 1,3-диметил-2-метилден-4-имидазолин, 2,2'-(1,1',4,4'-тетраметил-1,1',4,4'-тетрагидро)дипиразинил (?), 1,4-диметил-2-гидрокси-метил-1,4-дигидропиразин, вещество молекулярной формулы $C_{14}H_{21}N_3O$, как и вещество молекулярной формулы $C_{13}H_{19}N_3O$.

Возникновение выше приведенных веществ вытекает из реакционного механизма [1], как мы его предложили для реакции сахарозы с водными растворами аммиака при повышенных температурах.

AMINOLÝZE DER SACCHAROSE (III)
REAKTION DER SACCHAROSE MIT WÄSSRIGER METHYLAMINLÖSUNG

I. Ježo, I. Lužák

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Abteilung Chemie der Saccharide, Bratislava

Es wurde die Aminolyse der Saccharose mit wässrigen Methylaminlösungen bei erhöhten Temperaturen und unter katalytischer Mitwirkung von *tert.* Ammoniumphosphat vorgenommen.

Aus dem Basengemisch wurden folgende Verbindungen isoliert und identifiziert: 1,2-Bis(methylamino)propan, 1,2,4-Trimethyl-1,4-dihydropyrazin, 1,2,4,5-Tetramethyl-1,4-dihydropyrazin, 1,2,4,6-Tetramethyl-1,4-dihydropyrazin, 1,3-Dimethyl-2-methylen-4-imidazolin, 2,2'-(1,1',4,4'-Tetramethyl-1,1',4,4'-tetrahydro)dipyrazinyl (?), 1,4-Dimethyl-2-hydroxymethyl-1,4-dihydropyrazin, ferner ein Stoff der Zusammensetzung $C_{14}H_{21}N_3O$ und ein Stoff der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N_3O$.

Die Entstehung der obenangeführten Stoffe geht aus dem Reaktionsmechanismus [1] hervor, wie dieser für die Reaktion der Saccharose mit wässrigen Ammoniaklösungen bei erhöhten Temperaturen von den Autoren vorgeschlagen wurde.

LITERATÚRA

1. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
2. Elderfield R. C., *Heterocyclic Compounds*, Vol. **5**, 207. J. Wiley, New York 1957.
3. Radziszewski B., *Ber.* **17**, 1289 (1884).
4. Minoure Y., Takebayashi M., Price C. C., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4689 (1959).
5. Petrov K. D., Bruker B. A., *Ž. prikl. chim.* **25**, 567 (1952).
6. Williams W. W., Strobel A. F., U. S. pat. 2 619 502 (1952); *Chem. Abstr.* **1953**, 11242h.
7. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **51**, 472 (1895).
8. Esch W., Marckwald W., *Ber.* **33**, 762 (1900).
9. Bambergær A., Einhorn K., *Ber.* **30**, 227 (1897).
10. Bain J. P., Pollard C. B., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 532 (1939).
11. Abderhalden E., Haas R., *Z. physiol. Chem.* **149**, 94 (1925).
12. Pope W. J., Read J., *J. Chem. Soc.* **105**, 224 (1914).
13. Flores—Gallardo H., Pollard C. B., *J. Org. Chem.* **12**, 831 (1947).
14. Baizer M. M., Clark J. R., Swidinsky J., *J. Org. Chem.* **22**, 1595 (1957).

Do redakcie došlo 13. 6. 1963

*Adresa autorov:**Dr. inž. Ivan Ježo, C. Sc., inž. Ivan Lužák, ČSAV, Chemický ústav SAV, Bratislava, Mlynské nivy 37.*