

Aminolýza sacharózy (IV) Reakcia sacharózy s vodným roztokom etyléndiamínu

I. JEŽO, I. LUŽÁK

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

Uskutočnili sme aminolýzu sacharózy vodnými roztokmi etyléndiamínu, pričom zo získanej zmesi báz sme izolovali a identifikovali 2-metyl-2-imidazolín, 2-etyl-2-imidazolín, 2-hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicín, piperazino[α]3-hydroxy-8-azachinolicidín (látka A) a piperazino[α]3-hydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidín (látka B).

Navrhli sme reakčný mechanizmus, ktorým sme sa pokúsili objasniť vznik uvedených látok pri aminolýze sacharózy vodnými roztokmi etyléndiamínu za zvýšených teplôt.

Ako je z odbornej literatúry známe, reakciu vodných roztokov *o*-fenyéndiamínu s D-glukózou vzniká buď *N,N'*-di-D-glukopyranozyl-*o*-fenyéndiamín, alebo v mierne kyslom prostredí zmes D-glukobenzimidazolu [2-(D-*gluko*-pentahydroxyamyl)benzimidazol] a 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)chinoxalínu [1].

Táto reakcia nás viedla k uskutočneniu aminolýzy sacharózy vodným roztokom etyléndiamínu za zvýšených teplôt.

Vzhľadom na predchádzajúce pozorovania [2—4] predpokladali sme i pri tejto reakcii primárnu hydrolyzu sacharózy na D-glukózu a D-fruktózu a sekundárnu interakciu hydrolyzačných spodín s etyléndiamínom. Analogicky ako v prípade reakcie *o*-fenyéndiamínu s D-glukózou v mierne kyslom prostredí očakávali sme v našom prípade tvorbu dvoch hlavných medziproduktov, a to 2-(D-*gluko*-pentahydroxyamyl)-2-imidazolínu a 5-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrazínu, aj keď uskutočňovaná reakcia prebieha v pomerne silne alkalickom prostredí.

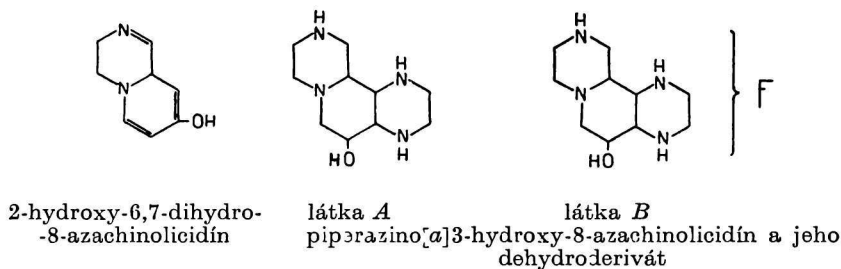
V predchádzajúcich prípadoch sme pozorovali, že polyhydroxylované bočné reťazce sú pomerne labilné a za zvýšených teplôt sa ľahko odštiepujú [2—4]. Pritom z každej východiskovej zlúčeniny môžu vzniknúť dva rozličné produkty, a to buď matečná, heterocyklická zlúčenina, alebo jej metylhomológ, kde metylskupina sa vytvára na mieste väzby C—C, medzi heterocyklickou zložkou a polyhydroxylovaným reťazcom.

Z uvedeného vyplýva, že sme po aminolýze sacharózy vodným roztokom etyléndiamínu za zvýšených teplôt mali zo zmesi heterocyklických zlúčenín (okrem iných spodín reakcie) izolovať 2-imidazolín (4,5-dihydroimidazol) a 2-metyl-2-imidazolín, ktorých matečnou zlúčeninou by bol 2-(D-*gluko*-pentahydroxyamyl)-2-imidazolín a 1,2,3,4-tetrahydropyrazín spolu s 5-metyl-

-1,2,3,4-tetrahydropyrazínom; tieto zlúčeniny mali zasa vzniknúť z 5-(*D-arabino*-tetrahydroxybutyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrazínu.

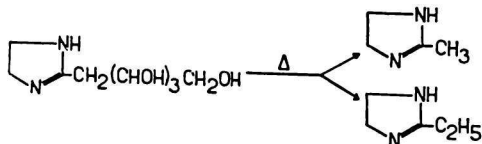
V prípade imidazolínových derivátov sa náš predpoklad splnil len čiastočne. Kým prítomnosť 2-imidazolínu v reakčnej zmesi sa nám nepodarilo vôbec dokázať, v zhode s pracovnou hypotézou sme izolovali očakávaný 2-metyl-2-imidazolín a navyše sme v zmesi dokázali aj prítomnosť 2-etyl-2-imidazolínu.

Naproti tomu sa nám vôbec nepodarilo dokázať v reakčnej zmesi prítomnosť ani jedného z očakávaných pyrazínových derivátov, t. j. 1,2,3,4-tetrahydropyrazín a jeho 5-metylhomológ. Namiesto týchto zlúčenín sme však izolovali tri zaujímavé zlúčeniny, v ktorých molekule možno vidieť prítomnosť pyrazínového jadra, a to:



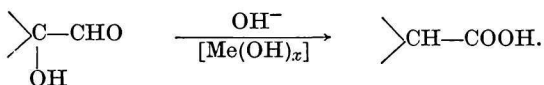
Zistené skutočnosti si takto vyžiadali revíziu pôvodnej predstavy o priebehu skúmanej reakcie v tomto zmysle:

a) Neprítomnosť 2-imidazolínu (4,5-dihydroimidazolu) a naproti tomu prítomnosť 2-etyl-2-imidazolínu v reakčnej zmesi núti k predpokladu, že matečnou látkou 2-metyl-2-imidazolínu, ako aj 2-etyl-2-imidazolínu je 2-(*D-arabino*-2,3,4,5-tetrahydroxyamyl)-2-imidazolín, z ktorého obidve látky môžu vzniknúť podľa vyššie uvedeného reakčného mechanizmu.



Jednou z metód prípravy derivátov 2-imidazolínu je reakcia mastných kyselín s etyléndiamínom za zvýšených teplôt [5], z čoho vyplýva, že reakciou kyseliny 2-dezoxyglukónovej s etyléndiamínom vznikne 2-(*D-arabino*-2,3,4,5-tetrahydroxyamyl)-2-imidazolín, medziprodukt potrebný pre tvorbu 2-metyl-2-imidazolínu, resp. 2-etyl-2-imidazolínu. Na tento účel požadovaná kyselina 2-dezoxyglukónová môže pravdepodobne vzniknúť dismutáciou *D*-glukózy v zmysle reakcie, ako ju opísali S. Danilov a E. Venus - Danilova [6, 7]

pri 1-hydroxyaldehydoch v alkalickom prostredí za prítomnosti hydroxidov ťažkých kovov:



(V našom prípade môžu na priebeh reakcie katalyticky pôsobiť azda steny použitého autoklávu a tým nahradiť prítomnosť požadovaných hydroxidov ťažkých kovov.)

b) Keďže sa nám v zmesi heterocyklických zlúčenín — splodín skúmanej reakcie — nepodarilo dokázať prítomnosť 1,2,3,4-tetrahydropyrazínu, ako aj jeho 5-metylhomológu, predpokladáme, že prv než dôjde k odštiepeniu boč-

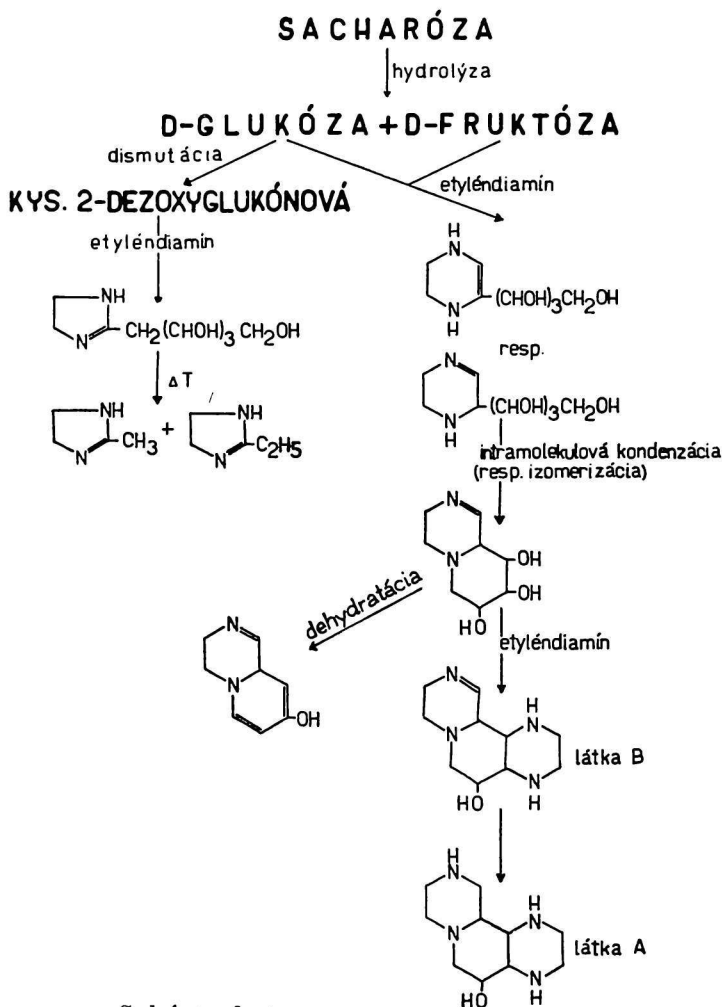


Schéma 1

ného refazca v 5-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrazíne [resp. v 5-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-3,4,5,6-tetrahydropyrazíne], dochádza:

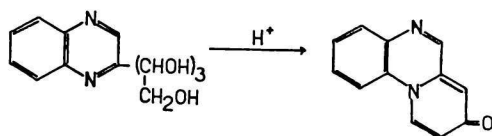
i) buď k intramolekulovej kondenzácii za súčasnej dehydratácie (prípadne aj izomerizácie dvojitej väzby), čím vzniká 2-hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicín (je to vlastne akási analógia vzniku glukazidónu z 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)chinoxalínu [8]),

ii) alebo k intramolekulovej kondenzácii spojenej s reakciou vzniknutého 1,2,3-trihydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidínu s ďalšou molekulou etyléndiamínu za vzniku látky B, resp. látky A.

(Otázkou presného stanovenia polohy dvojitej väzby v molekule látky B sme sa bližšie nezapodievali. Neisté určenie polohy dvojitej väzby v molekule 1,2,3-trihydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidínu, ako aj pri iných, v ďalšom texte spomínaných príbuzných zlúčeninách používame preto, aby sme ním vyjadrili možnosť tvorby izomérov.)

Načrtnuté úvahy možno zhrnúť v schéme 1.

Štruktúru 2-hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicínu možno priamo určiť z analógie tvorby glukazidónu [8]. Ak sa totiž na 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)chinoxalín pôsobí silnými kyselinami, po intramolekulovej kondenzácii a súčasnej dehydratácii vzniká tricyklický systém:



Analogicky z etyléndiamínu a hydrolyzačných spodín sacharózy by mal teda cez 1,2,3-trihydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidín vzniknúť vlastne 2-ketoderivát čiastočne hydrogenovaného 8-azachinolicínu. Elementárna analýza získanej bázy, ktorú sa nám však nepodarilo dokonale prečistiť, resp. previesť na nejakú definovateľnú soľ, poskytla hodnoty, ktoré sa líšia od zloženia predpokladaného 2-ketoderivátu, ako aj od zloženia 2-hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicínu. Zistené hodnoty sú však bližšie hodnotám, vypočítaným pre druhú zlúčeninu, z čoho uzatvárame, že pravdepodobne ide o 2-hydroxyderivát, a nie o 2-ketoderivát.

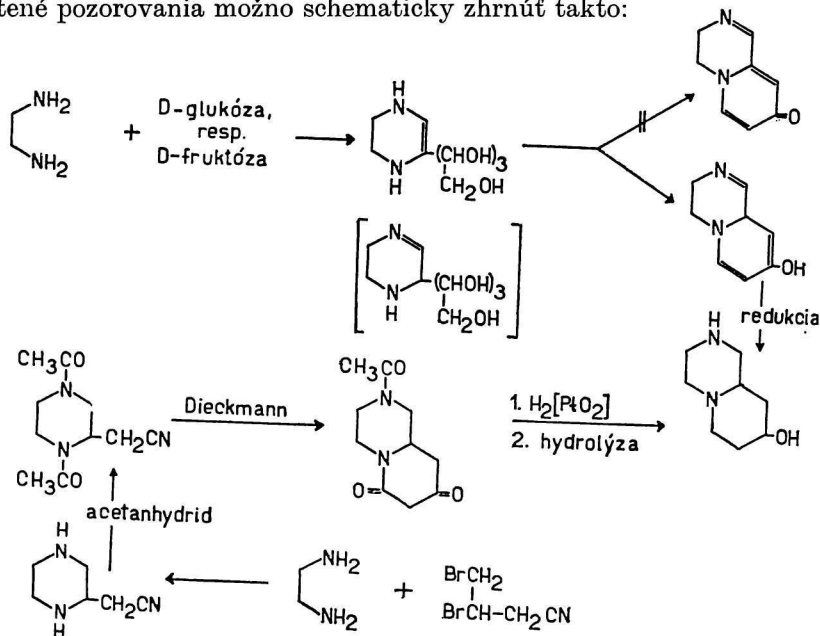
Rozdiel reakčných podmienok vzniku glukazidónu a 2-hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicínu (pH a teplota) nás prinútil k priamejšiemu dôkazu štruktúry skúmanej látky, ktorý sme uskutočnili týmto spôsobom:

Kondenzáciou β,γ -dibrómbutyronitrilu s etyléndiamínom získaný 2-kyanometylpipezín poskytne po acetylácii príslušný 1,4-diacetylderivát. Intramolekulovou Dieckmannovou reakciou vzniká z 1,4-diacetyl-2-kyanometylpipezínu 2,4-diketo-8-(*N*-acetyl)azachinolicidín, ktorý po katalytickej hydroge-

nácii za použitia Adamsovho katalyzátora v podmienkach hydrogenácie cyklických laktámov [12] a nasledujúcej dezacetylácii prejde na požadovaný 2-hydroxy-8-azachinolidín.

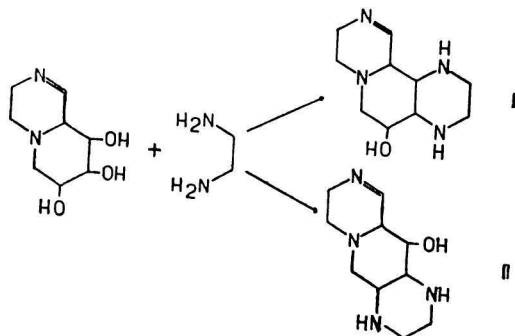
Fyzikálnochemické konštanty takto získaného produktu sme porovnali s fyzikálnochemickými konštantami 2-hydroxy-8-azachinolidínu, získaného redukciou východiskovej bázy sodíkom v absolútnom etanole, a potvrdili sme ich identitu.

Zistené pozorovania možno schematicky zhrnúť takto:



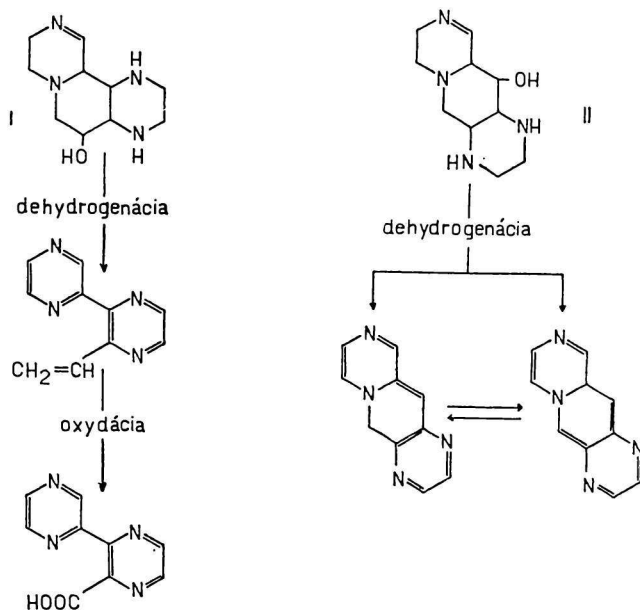
Kedže sa nám nepodarilo potvrdiť priamy dôkaz štruktúry látok *A* a *B* syntézou, odvodili sme štruktúru skúmaných látok takto:

1,2,3-Trihydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolidín, predpokladaný medziprodukt študovanej reakcie, môže reagovať s ďalšou molekulou etyléndiamínu, pričom môžu teoreticky vzniknúť dva rozličné produkty, a to:



Pri dehydrogenácii *I* (piperazino[*a*]3-hydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidín) za použitia Pd/C možno medzi rozličnými splodinami reakcie s istotou očakávať vznik aj 3-vinyl-2,2'-dipyrazinylu. Prítomnosť vinylskupiny v tejto zlúčenine možno bezpečne dokázať buď stanovením infračervených absorpčných maxím (charakteristické maximum je pri 1625 cm^{-1}), alebo oxydáciou na príslušný 3-karboxy-2,2'-dipyrazinyl.

Naproti tomu obdobne uskutočnená reakcia s *II* (piperazino[*b*]1-hydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidín) dáva okrem iného aj možnosť tvorby pyrazino[*b*]8-azachinolicínu, ktorého infračervené absorpčné maximum, ako aj oxydácia by však neboli také jednoznačné ako v predchádzajúcom prípade.



Na základe elementárnej analýzy dehydrogenáciou získanej bázy, jej pikrátu, na základe stanovenia infračervených absorpčných maxím, ako aj analýzy oxydačnej splodiny a príslušnej amónnej soli predpokladáme, že látka *B* má štruktúru *I*, t. j. že ide o piperazino[*a*]3-hydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidín.

Z tohto predpokladu ďalej vyplýva, že látka *A* je v skutočnosti hydrogenovaná látka *B*, teda piperazino[*a*]3-hydroxy-8-azachinolicidín. Túto skutočnosť sme takisto potvrdili, a to tým istým postupom ako pri stanovení štruktúry látky *B*. Aj v tomto prípade sme po dehydrogenácii získali najprv 3-vinyl-2,2'-dipyrazinyl a oxydáciou tohto 3-karboxy-2,2'-dipyrazinyl.

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 prileje 120 ml (1,5 mólu) 75 % vodného roztoku etyléndiamínu a reakčná zmes sa 18 hodín zahrieva v autokláve na požadovanú teplotu. Po skončení reakcie sa vychladnutá reakčná zmes vyberie z autoklávu, doplní sa vodou na objem 500 ml a nasýti sa pridaním 350 g bezvodkej potaše. Vylúčený olejovitý podiel sa oddelí, vodná fáza sa dôkladne vyextrahuje chloroformom, extrakty sa spoja s oddeleným produktom, vysušia sa bezvodou potašou a potom sa podrobia frakčnej destilácii, pričom sa chytajú frakcie:

I. frakcia s b. v. = 125—145 °C,

II. frakcia s b. v. nad 145 °C.

Výsledky frakčnej destilácie sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1

Teplota (°C)	Vo váhových percentách	
	b. v. = 125—145 °C	b. v. = nad 145 °C
120	38,74	24,80
140	66,30	18,24
160	53,20	20,40
180	31,40	29,30
190	29,40	39,60
200	29,00	49,60
210	28,80	50,60
220	28,80	36,20

Frakčná destilácia a zloženie frakcie I

Spojené destiláty s b. v. 125—145 °C sme podrobili redestilácii, pričom sme ako jediný produkt získali etyléndiamín, ktorý sme charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami: b. $n_{D, 746}^25$ = 115—118 °C; n_D^{25} = 1,4484; b. t. $_{2\text{pikrát}}$ = 235 °C (r) (voda); b. t. $_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}$ = 350 °C (r) (voda + etanol); b. t. $_{\text{dibenzoylderivát}}$ = 244—245 °C (po prekryštalizovaní z pyridínu sublimovaný pri 260 °C/10 torr).

Zmesný bod topenia dibenzoylderivátu s autentickou vzorkou, pripravenou z analyticky čistého etyléndiamínu, nevykazoval nijakú depresiu.

Frakčná destilácia a zloženie frakcie II

Spojené destiláty s b v. nad 145 °C sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely zhrnuté v tab. 2.

Tabuľka 2

Bod varu (°C/torr)	Výťažok frakcie		Zloženie frakcie (charakteristika)
	g	%	
50—80/10	3,48	4,36	medzifrakcia
80—130/10	14,90	18,69	2-metyl-2-imidazolín (lyzidín) ^a
70—96/0,01	3,96	4,95	zmes 2-metyl-2-imidazolínu a 2-etyl-2-imidazolínu ^b
96—113/0,01	2,30	2,89	2-hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicín ^c
113—123/0,01	21,15	26,53	látka A (piperazino[<i>a</i>]3-hydroxy-8-azachinolicidín) ^d
123—126/0,01	3,10	3,90	medzifrakcia
126—153/0,01	11,51	14,44	látka B (piperazino[<i>a</i>]3-hydroxy-8-aza- <i>Δ</i> _{8,9(9,10)} -dehydrochinolicidín ^e
	19,33	24,25	destilačný zvyšok

a) 2-Metyl-2-imidazolín (lyzidín)

Získaný produkt sme po redestilácii charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami:

b. v.₇₄₅ = 202—205 °C; b. t._{búza} = 104 °C; b. t._{pikrát} = 204—205 °C (voda)
 b. t._{1/2H₂PtCl₆} = 179—180 °C (r) (voda + etanol).

Pre C₄H₈N₂ · C₆H₃N₃O₇ (*M* = 313,23)

vypočítané: 38,34 % C, 3,54 % H, 22,36 % N;
 zistené: 38,22 % C, 3,51 % H, 22,24 % N.

Pre C₄H₈N₂ · 1/2H₂PtCl₆ (*M* = 289,04)

vypočítané: 33,78 % Pt;
 zistené: 33,98 % Pt.

Literatúra [9] udáva b. v. = 198—200 °C; b. t._{báza} = 105 °C; b. t._{pikrát} = 205 °C.

Literatúra [10] udáva b. v. = 197 °C; b. t._{báza} = 103 °C (korr); b. t._{pikrát} = 204 °C.

Zmes pikrátov báz, uvedených v tab. 2 ad b), sme frakčnou kryštalizáciou rozdelili v pomere asi 3 : 1 na pikrát 2-metyl-2-imidazolínu a na pikrát 2-etyl-2-imidazolínu.

Identitu 2-metyl-2-imidazolínu sme dokázali stanovením zmesného bodu topenia jeho pikrátu s autentickým pikrátom [10], ktorý nevykazoval nijakú depresiu.

b) 2-Etyl-2-imidazolín

Pikrát tejto bázy s b. t._{pikrát} = 136—137 °C (voda) sme obvyklým spôsobom rozložili a v prípade izolovanej bázy sme stanovili b. v.₇₅₆ = 200—202 °C; b. t._{báza} = 46—47 °C.

Pre $C_8H_{10}N_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ ($M = 327,15$)

vypočítané: 40,38 % C, 4,00 % H, 21,41 % N;

zistené: 40,51 % C, 4,03 % H, 21,32 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom 2-etyl-2-imidazolínu [10] nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [9] udáva b. t. = 38 °C; b. t._{pikrát} = 137 °C.

Literatúra [10] udáva b. v. = 200 °C; b. t. = 48 °C (kor); b. t._{pikrát} = 137 °C.

c) 2-Hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicín

Redestiláciou prečistený produkt má b. v._{0,01} = 97—99 °C. Získaná báza veľmi ľahko podlieha oxidácii vzdušným kyslíkom a je citlivá na kyslé prostredie. Preto sa nám pravdepodobne nepodarilo pripraviť jej pikrát, chloroplaticitan a pikrolonát.

Pre $C_8H_{10}N_2O$ ($M = 150,17$)

vypočítané: 63,98 % C, 6,71 % H, 18,65 % N;

zistené: 64,21 % C, 6,37 % H, 18,75 % N.

Pre $C_8H_8N_2O$ ($M = 148,15$) (príslušný 2-ketoderivát)

vypočítané: 64,85 % C, 5,44 % H, 18,91 % N.

i) Redukcia produktu

Do roztoku 3 g bázy v 150 ml absolútneho metanolu sa za miešania pridá v niekoľkých dávkach celkove 9,5 g kovového sodíka. Po skončení reakcie a obvyklom spracovaní reakčnej zmesi sa získa 2,1 g 2-hydroxy-8-azachinolicidínu s b. v._{0,01} = 92—93 °C; b. t._{2pikrát} = 218—219 °C (r) (voda).

Pre $C_8H_{16}N_2O \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ ($M = 614,43$)

vypočítané: 39,09 % C, 3,61 % H, 18,24 % N;

zistené: 39,12 % C, 3,50 % H, 17,89 % N.

Kontrolnú vzorku 2-hydroxy-8-azachinolicidínu sme pripravili takto:

1. 2-Kyanometylpiperazín

180 g (0,8 mólu) β,γ -dibrómbutyronitrilu [11] sa za chladenia prikvapáva priebehom 4 hodín do roztoku 400 g (5 mólov) 75 % vodného roztoku etyléndiamínu v 750 ml vody

tak, aby teplota neprekročila 20 °C. Po skončení pridávania sa reakčná zmes zahrieva 1 hodinu na vodnom kúpeli, po ochladení sa vo vákuu vodnej pumpy oddestiluje voda, destilačný zvyšok sa dôkladne vyextrahuje chloroformom, extrakt sa vysuší bezvodou potašou a potom sa frakciuje.

Výťažok je 15,9 g, t. j. 15,8 % produktu s b. v._{0,05} = 103—105 °C; b. t._{báza} = 96—97 °C; b. t._{2pikrát} = 214—215 °C (r) (etanol); b. t._{H₂PtCl₆} = do 340 °C sa netopí (zriedený etanol); b. t._{1,4-diacetyl} = 144—145 °C (petroléter).

Pre C₆H₁₁N₃ (*M* = 125,17)

vypočítané: 57,57 % C, 8,86 % H, 33,57 % N;
zistené: 57,42 % C, 8,78 % H, 33,49 % N.

Pre C₆H₁₁N₃ · 2C₆H₃N₃O₇ (*M* = 583,38)

vypočítané: 37,06 % C, 2,93 % H, 21,61 % N;
zistené: 37,14 % C, 3,02 % H, 21,46 % N.

Pre C₆H₁₁N₃ · H₂PtCl₆ · H₂O (*M* = 553,03)

vypočítané: 35,28 % Pt;
zistené: 35,10 % Pt.

Pre C₁₀H₁₅N₃O₂ (*M* = 209,24) (1,4-diacetylderivát)

vypočítané: 57,40 % C, 7,23 % H, 20,08 % N;
zistené: 57,27 % C, 7,18 % H, 20,00 % N.

2. 2,4-Diketo-8-(*N*-acetyl)azachinolidín

Do alkoholátu, pripraveného z 1,56 g (0,068 gramatému) kovového sodíka v 25 ml absolútného etanolu, pridá sa 13,8 g (0,066 mólu) 1,4-diacetyl-2-kyanometylpiperazínu a reakčná zmes sa za miešania zahrieva 8 hodín na vodnom kúpeli pod spätným chladičom. Po skončení reakcie a 24 hodinovom státi pri laboratórnej teplote sa pridá 100 ml vody, získaný roztok sa mierne oksylí zriedenou kyselinou soľnou a vyextrahuje sa chloroformom. Extrakt sa po vysušení bezvodým Na₂SO₄ odparí do sucha, odparok sa rozpustí v malom množstve vody, za horúca sa odfarbí aktívnym uhlím, prefiltruje sa a filtrát sa opäť vákuove odparí do sucha.

Výťažok je 7,44 g, t. j. 52,5 % bledožltého olejovitého produktu, ktorý ani dlhším státi nestuhol; $n_D^{21,5} = 1,4949$.

Pre C₁₀H₁₄N₂O₃ (*M* = 210,22)

vypočítané: 57,13 % C, 6,71 % H, 13,32 % N;
zistené: 57,02 % C, 6,65 % H, 13,18 % N.

3. 2-Hydroxy-8-azachinolidín

Známu metódu hydrogenácie cyklických laktámov [12] sme modifikovali takto:

Do roztoku 3,15 g (0,015 mólu) 2,4-diketo-8-(*N*-acetyl)azachinolidínu v 100 ml 96 % etanolu sa pridá 5 ml koncentrovanej kyseliny soľnej a 0,5 g Adamsovho katalyzátora. Po skončení hydrogenácie (za 28 hodín sa pri 18 °C spotrebuje 1010 ml vodíka, kým vypočítaná spotreba je 1075 ml H₂/18 °C; hodnoty sú počítané len pre hydrogenovanú zlúčeninu) sa katalyzátor odfiltruje, do filtrátu sa pridá 100 ml zriedenej kyseliny soľnej 1 : 1 a varí sa 10 hodín pod spätným chladičom. Po vychladnutí reakčnej zmesi sa roztok

vákuove odparí do sucha, destilačný zvyšok sa rozpustí v malom množstve vody, zalkalizuje sa, vyextrahuje chloroformom a po vysušení extraktu bezvodou potašou sa extrakt frakciuje.

Výťažok je 1,32 g, t. j. 56,4 % požadovaného produktu s b. v._{0,01} = 91—94 °C; b. t._{2pikrát} = 218 °C (r) (voda).

Zmesný bod topenia pikrátu s pikrátom pripraveným po redukcii 2-hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolicínu (pozri vyššie) nevykazoval nijakú depresiu.

d) Látka A. (Piperazino[*a*]3-hydroxy-8-azachinolicidín)

Frakcia vrúca pri 113—123 °C/0,01 torr poskytla po redestilácii produkt s b. v._{0,01} = 112—115 °C. Získanú bázu sa nám nepodarilo previesť na kryštalické soli.

Pre C₁₀H₂₀N₄O (*M* = 212,29)

vypočítané: 56,58 % C, 9,49 % H, 26,39 % N;

zistené: 56,30 % C, 9,25 % H, 26,43 % N.

e) Látka B. (Piperazino[*a*]3-hydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolicidín)

Frakcia vrúca pri 126—153 °C/0,01 torr poskytla po redestilácii produkt s b. v._{0,05} = 126—129 °C.

Pre C₁₀H₁₈N₄O (*M* = 210,27)

vypočítané: 57,12 % C, 8,63 % H, 26,65 % N;

zistené: 57,23 % C, 8,48 % H, 26,72 % N.

Štruktúru látok A a B sme stanovili takto:

1. Dehydrogenácia

Zmes 2 g látky A alebo B a 0,5 g 32,5 %-ného Pd/C sa na olejovom kúpeli zahrieva na 200—220 °C pri 40 torr, pričom sa prchavý podiel pozvoľna oddestilováva. Po skončení reakcie (ca 8 hodín) sa získaný destilát podrobí frakčnej destilácii, pričom sa chytá podiel s b. v.₁₇ = 108—112 °C; b. t._{báza} = 54—55 °C; b. t._{2pikrát} = 197—198 °C (voda); infračervené absorpčné maximá: 990, 1300 a 1635 cm⁻¹.

Pre C₁₀H₈N₄ (*M* = 184,19) (3-vinyl-2,2'-dipyrazinyl)

vypočítané: 65,20 % C, 4,37 % H, 30,42 % N;

zistené: 65,03 % C, 4,51 % H, 30,27 % N.

Pre C₁₀H₈N₄ · 2C₆H₃N₃O₇ (*M* = 642,41)

vypočítané: 41,13 % C, 2,19 % H, 21,80 % N;

zistené: 41,02 % C, 2,31 % H, 21,65 % N.

2. Oxydácia

1 g 3-vinyl-2,2'-dipyrazinylu sa preleje 50 ml 30 % peroxidu vodíka a reakčná zmes sa zahrieva na vodnom kúpeli dotiaľ, kým sa všetka voda neodparí. Do odparku sa pridá opäť 15 ml 30 % peroxidu vodíka a reakčná zmes sa znova odparí na vodnom kúpeli do sucha. Získaný odparok po prekryštalizovaní z absolútneho etanolu má b. t. = 139 až 140 °C; b. t._{NH₄-sol} = 146—147 °C (etanol); b. t._{pikrát} = 274—275 °C (r) (etanol).

Pre $C_6H_8N_4O_2$ ($M = 202,17$) (3-karboxy-2,2'-dipyrazinyl)

vypočítané: 53,47 % C, 2,99 % H, 27,71 % N;

zistené: 53,53 % C, 3,04 % H, 27,56 % N.

Pre $C_6H_8N_4O_2 \cdot NH_3$ ($M = 219,20$)

vypočítané: 49,31 % C, 4,14 % H, 31,95 % N;

zistené: 49,18 % C, 4,21 % H, 32,12 % N.

Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Rauovej za elementárne analýzy, M. Dandárovej a A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštánt skúmaných látok. Na experimentálnej časti spolupracoval Z. Matrká.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (IV) РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЭТИЛЕНДИАМИНА

И. Ежо, И. Лужак

Химический институт Словацкой академии наук, Отдел химии сахаридов,
Братислава

Мы провели аминоллиз сахарозы с водными растворами этилендиамина, причем из полученной смеси оснований мы изолировали и идентифицировали 2-метил-2-имидазолин, 2-этил-2-имидазолин, 2-гидрокси-6,7-дигидро-8-азахинолицин, пиперазино[α]-3-гидрокси-8-азахинолицидин (вещество А) и пиперазино[α]-3-гидрокси-8-аза- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -дегидрохинолицидин (вещество Б).

Мы предложили механизм аминоллиза, при помощи которого мы попробовали объяснить возникновение выше приведенных веществ при аминоллизе сахарозы действием водных растворов этилендиамина при повышенных температурах.

Preložil M. Fedoroňko

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (IV) REAKTION DER SACCHAROSE MIT EINER WÄSSRIGEN ÄTHYLENDIAMINLÖSUNG

I. Ježo, I. Lužák

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung der
Chemie der Sacchariden, Bratislava

Die Autoren haben die Aminolyse der Saccharose mit wässrigen Äthylendiaminlösungen vorgenommen, wobei sie aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch folgende Verbindungen isoliert und identifiziert haben: 2-Methyl-2-imidazolin, 2-Äthyl-2-imidazolin, 2-Hydroxy-6,7-dihydro-8-azachinolizin, Piperazino[α]-3-hydroxy-8-azachinolizidin (Stoff A) und Piperazino[α]-3-hydroxy-8-aza- $\Delta_{8,9(9,10)}$ -dehydrochinolizidin (Stoff B).

Die Autoren haben einen Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, durch den sie den Versuch unternommen haben, die Entstehung der obenangeführten Stoffe bei der Aminolyse der Saccharose mit wässrigen Äthylendiaminlösungen bei erhöhten Temperaturen zu erklären.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Ohle H., Kruyff J. J., *Chem. Ber.* **77**, 507 (1944).
2. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
3. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **17**, 255 (1963).
4. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **17**, 865 (1963).
5. Rodd E. H., *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. IV, Part A, 302. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1957.
6. Danilow S., Venus-Danilowa E., *Chem. Ber.* **67**, 24 (1934).
7. Danilow S., *Ž. rus. fiz.-chím. obšč.* **59**, 1108 (1927).
8. Maurer K., Schiedt B., Schroeter H., *Chem. Ber.* **68**, 1716 (1935).
9. Chitwood H. C., Reid E. E., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2424 (1935).
10. Hill A. J., Aspinall S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 822 (1939).
11. Fichter F., Sonneborn F., *Chem. Ber.* **35**, 942 (1902).
12. Galinovsky F., Stern E., *Chem. Ber.* **77**, 132 (1944).

Do redakcie došlo 28. 9. 1963

Adresa autorov:

Dr. inž. Ivan Ježo, C. Sc., inž. Ivan Lužák, Chemický ústav SAV, Oddelenie chémie sacharidov, Bratislava, Mlynské nivy 37.