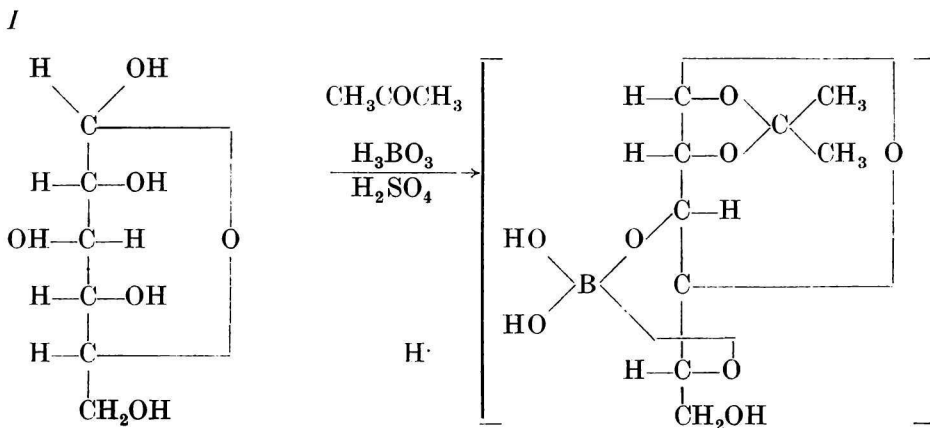


PŘÍPRAVA 6-ACETYL-1,2-ISOPROPYLIDEN- α -D-GLUKOFURANOSY

J. STANĚK, I. HAUZAR

Katedra organické chemie matematicko-fyzikální fakulty Karlovy university v Praze

Vargha [1] popsal přípravu pozoruhodné látky, jež vzniká působením kyseliny borité za přítomnosti kyseliny sírové na glukosu v acetonovém roztoku; látka vznikající dle schematu:



je, jak Vargha prokázal, 3,5-borát 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy. Látka I je poměrně velmi nestálá, stykem s vodou i alkoholy odštěpuje molekulu kyseliny borité za vzniku 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy (monoacetonglukosy). Vargha se snažil připravit některé deriváty látky I substituované v poloze 6, získal však vždy 6-substituční deriváty 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy (za současného samovolného odštěpení kyseliny borité). Toto chování látky I nás přivedlo k myšlence, nebylo-li by lze použít Varghovu látku I jako výchozí produkt ku přípravě 6-acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy, při čemž jsme se též zajímali o to, zda by bylo možno zachytit meziproduct, t. j. acetát látky I.

6-Acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosa byla připravena několika autory v nedosti dobrém výtěžku. Tak Josephson [2] připravil tuto látku přesmykem 3-acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy působením amoniaku. Ohle a spol. [3] acetylací 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy acetanhydridem v prostředí pyridinu, dále Fischer a Noth [4] parciální hydrolysou 6-acetyl-1,2-3,5-diisopropyliden- α -D-glukofuranosy (diacetonglukosy) mine-
rální kyselinou.

Při reprodukci přípravy Varghovy látky *I* jsme zjistili, že má-li být získána látka s theoretickým obsahem boru, nelze docílit těch výtěžků, které udává Vargha; jinak konstanty připravené látky se dobře kryjí s těmi, jež udal Vargha.¹

Působením *p*-toluensulfochloridu v pyridinu jsme získali, ač bylo pracováno ve zcela bezvodém prostředí (a za nepřítomnosti alkoholů), 6-*p*-tosyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosu; právě tak benzoylací v pyridinu analogický 6-benzoylderivát. Acetylací anhydridem kyseliny octové v pyridinu se nám podařilo připravit produkt o b. t. 120° C $[\alpha]_D^{16} = 7,8^\circ$ C (pyridin), odpovídající svým složením borátu 6-acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosu. Krátkým povařením s methanolem byla odhydrolysována kyselina boritá za vzniku 6-acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosu, shodných vlastností s údaji literatury [2, 3, 4].

Pokusná část

Borát 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosu (I):

50 g glukosy a 17,2 g kyseliny borité bylo třepáno v suspensi v 1000 ml acetonu za přítomnosti 20 ml konc. kyseliny sírové. Během 24 hodin vznikl čirý roztok, který byl neutralisován bezvodým uhličitanem sodným; aceton byl pak oddestilován za sníženého tlaku, zbytek rozpuštěn v 100 ml octanu ethylnatého a čistý krystalický produkt *I* získán přidáním petroletheru, týmž způsobem produkt rekrystalován.

Analýsa:

Pro $C_9H_{17}O_8B$ (263,95)

vypočteno	40,91% C	6,49% H	4,10% B,
nalezeno	40,78% C	6,41% H	4,01% B.

Látka tvoří bezbarvé krystalky o neostrém b. t. 95—108° C (Vargha [1] udává b. t. 90—110° C), rozpustné ve vodě, alkoholu, octanu ethylnatém, pyridinu, méně rozpustné v etheru, benzenu a petroletheru. Výtěžek reakce 25%. $[\alpha]_D^{16} = 8,3^\circ$ C (pyridin, $c = 10$).

Nepoužije-li se k této reakci nejčistší glukosa, nezíská se produkt *I* vůbec.

6-p-Toluensulfo-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosa:

5,2 g borátu 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosu bylo smícháno za chlazení v roztoku 20 ml suchého pyridinu s 11,4 g *p*-toluensulfochloridu a směs

¹ Některá ze stanovení boru podle metody Jurečkovy provedla laskavostí doc. dr. Jurečka Analytická a fysikální laboratoř Výzkumného ústavu organických syntés v Rybitví, vedoucí inž. Fridrich. Pokládáme za svou povinnost na tomto místě poděkovat.

ponechána při teplotě místnosti 24 hodin. Pyridin byl pak oddestilován ve vakuu, zbytek vyloužen etherem, z něhož se stáním v lednici vyloučily krystalky, po překrystalování z acetonu b. t. 116° C, výtěžek 41%.

Analýsa:

Pro $C_{16}H_{22}O_8S$ (374,23)

vypočteno	51,31% C	5,93% H	8,57% S,
nalezeno	51,19% C	5,83% H	8,61% S.

$[\alpha]_D^{16}$ — 5,0° C (pyridin, c = 1); vlastnostmi se produkt shoduje s tím, který připravili Ohle a Spencker [5].

6-Benzoyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosa:

10 g borátu 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy bylo rozpuštěno v 50 ml pyridinu a za chlazení vkapáno 18 ml benzoylchloridu. Po 24 hodinách vyloučené bílé krystalky byly rozpuštěny v pyridinu, krystalický produkt vyloučen přidáním benzenu a rekrystalován z octanu ethylnatého. Ve výtěžku 25% byla získána 6-benzoyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosa o b. t. 196° C, shodných vlastností s produktem, který připravil Fischer a Noth [4].

Analýsa:

Pro $C_{16}H_{20}O_7$ (324)

vypočteno	95,22% C	6,22% H,
nalezeno	95,31% C	6,32% H.

$[\alpha]_D^{16}$ — 12,0° C (pyridin, c = 1), $[\alpha]_D^{17}$ — 7,9° C (ethanol, c = 1).

Borát 6-acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy:

13,2 g borátu 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy bylo smícháno s 50 ml pyridinu a 5,1 g acetanhydridu a směs ponechána 24 hodin při pokojové teplotě. Po oddestilování pyridinu byl zbytek extrahován etherem, z něhož získány bezbarvé krystalky o b. t. 120° C (po rekrystalisaci z etheru, výtěžek 26%).

Analýsa:

Pro $C_{11}H_{19}O_9B$ (305,97)

vypočteno	43,14% C	6,26% H	3,53% B,
nalezeno	42,98% C	6,19% H	3,49% B.

$[\alpha]_D^{16}$ — 7,8° C (pyridin, c = 5).

6-Acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosa:

1 g borátu výše uvedené látky byl povařen krátce s methanolem, methanol oddestilován a ochlazením získány bezbarvé krystalky o b. t. 147° C, shodných vlastností s údaji literatury [2, 3, 4], výtěžek 80%.

Analýsa:

Pro C₁₁H₁₈O₇ (262,14)

vypočteno	50,35% C	6,92% H.
nalezeno	50,20% C	6,84% H.

$[\alpha]_D^{20}$ — 6,5° C (ethanol).

Souhrn

Bylo zjištěno, že zatím co působením benzoylchloridu, resp. p-toluensulfochloridu na borát 1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy vzniká, a to i v bezvodém prostředí, 6-benzoyl-, resp. 6-p-toluensulfo-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosa, lze působením acetanhydridu získat borát 6-acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy; krátkým varem s methanolem odhydrolysuje se kyselina boritá za vzniku 6-acetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranosy.

ПОЛУЧЕНИЕ 6-АЦЕТИЛ-1,2-ИЗОПРОПИЛИДЕН- α -D-ГЛЮКОФУРАНОЗЫ

И. СТАНЕК, И. ГАУЗЕР

Кафедра Математическо-физического факультета Карлового университета, Прага

Выводы

Определено, что между тем, как действием хлористого бензоила или п-толуолсульфохлорида на борат 1,2-изопропилиден- α -D-глюкофуранозы получается, даже и в безводной среде 6-бензоил- или 6-п-толуолсульфо-1,2-изопропилиден- α -D-глюкофураноза, возможно действием уксусного ангидрида получать борат 6-ацетил-1,2-изопропилиден- α -D-глюкофуранозы. После кратковременного кипячения вместе с метильным спиртом, отгидролизируется борная кислота и получается 6-ацетил-1,2-изопропилиден- α -D-глюкофураноза.

Получено в редакции 8-го февраля 1954 г.

DARSTELLUNG VON 6-AZETYL-1,2-ISOPROPYLIDEN- α -D-GLUKOFURANOSE

J. STANĚK, I. HAUZAR

Lehrstuhl der organischen Chemie der Mathematisch-Physikalischen Fakultät an der Karls-Universität in Praha

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass durch die Einwirkung von Benzoylchlorid bzw. p-Toluolsulfochlorid auf den Borsäureester der 1,2-Isopropyliden- α -D-glukofuranose, auch in wasserfreiem Medium, sich lediglich die 6-Benzoyl- bzw. 6-p-Toluolsulfo- 1,2-isopropyli-

den- α -D-glukofuranose bildet. Dagegen erhält man durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den gleichen obenerwähnten Borsäureester den Borsäureester der 6-Azetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranose, welcher durch kurzes Aufkochen mit Methanol unter Abspaltung der Borsäure hydrolysiert wird, wodurch man die 6-Azetyl-1,2-isopropyliden- α -D-glukofuranose gewinnt.

In die Redaktion eingelangt den 8. II. 1954

LITERATURA

1. v. Vargha L., Ber. 66, 704 (1933).
2. Josephson K., Ann. 472, 217 (1929).
3. Ohle H., Euler E., Lichtenstein R., Ber. 62, 2855 (1929).
4. Fischer E., Noth H., Ber. 51, 325 (1925).
5. Ohle H., Spencker K., Ber. 59, 1836 (1926).

Došlo do redakcie 8. II. 1954