

## Niektoré trimetylsilylderiváty sacharidov

V. BÍLIK, I. JEŽO

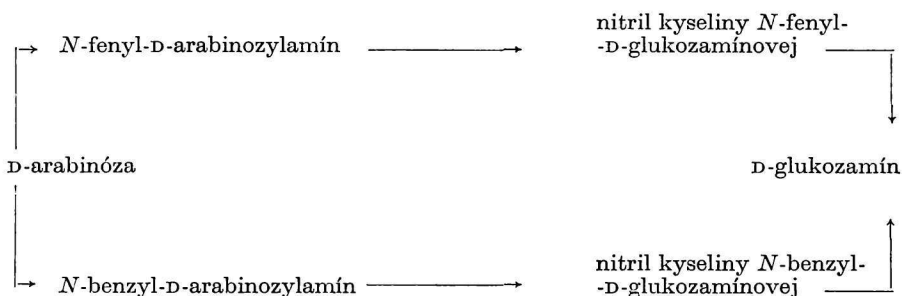
ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie chémie sacharidov,  
Bratislava

Ako je z odbornej literatúry zrejmé, pomerne malou skupinou zlúčenín odvodených od sacharidov sú ich silylderiváty. Medzi iným je dosiaľ opísaná príprava trimetylsilylderivátov niektorých nesubstituovaných [1—5], ako aj substituovaných [6] pentóz a hexóz, ďalej kyselín urónových, resp. ich derivátov [7] a napokon z disacharidov sú to trimetylsilylderiváty sacharózy [3, 8] a maltózy [6].

Všetky tieto zlúčeniny sa pripravili obdobným pracovným postupom, a to reakciou východiskového materiálu s trimetylchlórsilánom v prostredí schopnom viazať chlorovodík vzniknutú reakciou.

Získané zlúčeniny sú vo väčšine prípadov termostabilné, čo sa v poslednom čase využíva na ich oddelenie plynovou chromatografiou [5, 6] (napríklad penta-*O*-(trimetylsilyl)-*D*-glukóza, 1,2,3,*x*,6-penta-*O*-(trimetylsilyl)-*D*-galaktóza, 1,2,3,4,*x*-penta-*O*-(trimetylsilyl)-*D*-fruktóza sú látky destilovateľné za atmosferického tlaku ca 300 °C [1, 3]). Naproti tomu však všetky tieto zlúčeniny veľmi ľahko podliehajú hydrolytickému rozkladu, a to už napríklad pôsobením vodných roztokov etanolu za uvoľnenia východiskového sacharidu. Túto skutočnosť možno teda i prakticky využiť na rozdelenie a čistenie zmesí sacharidov.

V rámci prác, v ktorých sa zapodievame prípravou a štúdiom niektorých derivátov 2-aminosacharidov, sme uskutočnili syntézu trimetylsilylderivátov východiskovej látky, ako aj medziproduktov syntézy vedúcich od *D*-arabínózy k *D*-glukozamínu podľa R. Kuhna [9]:



Trimetylsilylderiváty východiskovej *D*-arabínózy, ako aj všetkých medziproduktov sme pripravili pôsobením trimetylchlórsilánu vo formamidovom prostredí za prídavku pyridínu ako katalyzátora [1, 8].

S výnimkou tri-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-fenzyl-D-arabinozylamínu a tri-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-benzyl-D-arabinozylamínu sú všetky ostatné, teda tetra-*O*-(trimetylsilyl)-D-arabínóza, nitril kyseliny tetra-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-fenzyl-D-glukoza-mínovej a nitril kyseliny tetra-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-benzyl-D-glukoza-mínovej látky destilovateľné za silne zníženého tlaku. Získané produkty sú veľmi viskózne olejovité látky, dobre rozpustné v bežných organických rozpúšťadlách. Za neprístupu vzduchu sú stále, na vzduchu sa však pozvoľna rozkladajú za vzniku živičnatých produktov nerozpustných v nepolárnych rozpúšťadlách.

### Experimentálna časť

Všetky body varu sú nekorigované. Teoretické molekulové refrakcie skúmaných látok sú počítané podľa A. I. Vogela [10, 11]. Obsah kremíka v pripravených zlúčeninách sa stanovil podľa E. G. Rochowa [12].

#### Pracovný postup

0,05 mólu dokonale vysušenej látky sa rozpustí v 40 ml formamidu s prídavkom 2 g pyridínu. Do roztoku za miešania a chránenia reakčnej zmesi proti vzdušnej vlhkosti sa v priebehu jednej hodiny pridá 27,1 g, t. j. 31,8 ml (0,25 mólu) trimetylchlórsilánu v 80 ml *n*-hexánu. Po skončení pridávania sa reakčná zmes za stáleho miešania zahrieva ešte 4 hodiny na 50 °C. Po vychladnutí sa *n*-hexánová vrstva oddelí a formamidová sa vyextrahuje 20 ml *n*-hexánu. Spojené *n*-hexánové roztoky sa vo vákuu vodnej pumpy zahustia pri teplote kúpeľa 80 °C a destilačný zvyšok sa prečistí buď chromatografovaním na stĺpci Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aktivita II), alebo frakčnou destiláciou vo vákuu olejovej pumpy.

#### Tetra-*O*-(trimetylsilyl)-D-arabínóza

Z 7,5 g (0,05 mólu) D-arabínózy sa získa 16,5 g, t. j. 75,3 % požadovaného produktu s b. v.<sub>0,7</sub> = 111—113 °C;  $n_D^{20} = 1,4314$ ;  $d_4^{20} = 0,9325$ ;  $[\alpha]_D^{24} = -12,45^\circ$  ( $c = 3,2$ ; pyridín);  $[\alpha]_D^{23} = -1,88^\circ$  ( $c = 2,4$ ; cyklohexán).

Pre C<sub>17</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> ( $M = 438,75$ )

vypočítané:	25,58 % Si,	122,2 MR <sub>D</sub> ;
zistené:	25,39 % Si,	121,9 MR <sub>D</sub> .

Literatúra [4] udáva pre tetra-*O*-(trimetylsilyl)-L-arabínózu b. v.<sub>7</sub> = 168—170 °C;  $n_D^{26,5} = 1,4319$ ;  $d_{20}^{20} = 0,9552$ ;  $[\alpha]_D^{20} = 2,72$ .

#### Tri-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-fenzyl-D-arabinozylamín

Z 11,25 g (0,05 mólu) *N*-fenzyl-D-arabinozylamínu sa získa 18,75 g, t. j. 85 % surového produktu, ktorý po chromatografickom čistení cez kolónu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (elučné činidlo cyklohexán) poskytne 14 g, t. j. 63,6 % požadovaného produktu s  $n_D^{20} = 1,4800$ ;  $d_4^{20} = 1,0049$ ;  $[\alpha]_D^{23} = 48,4^\circ$  ( $c = 2,6$ ; cyklohexán).

Pre  $C_{20}H_{39}N_2O_4Si_3$  ( $M = 441,67$ )

vypočítané:	19,05 % Si,	3,17 % N,	125,7 MR <sub>D</sub> ;
zistené:	18,48 % Si,	3,02 % N,	124,8 MR <sub>D</sub> .

*Tri-O-(trimetylsilyl)-N-benzyl-D-arabinozylamín*

Z 11,95 g (0,05 mólu) *N*-benzyl-D-arabinozylamínu sa obdobným spôsobom ako z *N*-fenzyl-D-arabinozylamínu získa 13,0 g, t. j. 57,8 % požadovaného produktu s  $n_D^{20} = 1,4773$ ;  $d_4^{20} = 1,0105$ ;  $[\alpha]_D^{23} = -4,8^\circ$  ( $c = 4,3$ ; pyridín).

Pre  $C_{21}H_{41}N_2O_4Si_3$  ( $M = 455,69$ )

vypočítané:	18,47 % Si,	3,07 % N,	130,3 MR <sub>D</sub> ;
zistené:	17,94 % Si,	2,69 % N,	127,5 MR <sub>D</sub> .

*Nitril kyseliny tetra-O-(trimetylsilyl)-N-fenzyl-D-glukozamínovej*

Z 12,6 g (0,05 mólu) nitrilu kyseliny *N*-fenzyl-D-glukozamínovej sa získa 20,4 g, t. j. 75,4 % požadovaného produktu s b. v.<sub>0,03-0,04</sub> = 158—162 °C;  $n_D^{20} = 1,4760$ ;  $d_4^{20} = 0,9849$ ;  $[\alpha]_D^{23} = 73,4^\circ$  ( $c = 6,4$ ; cyklohexán).

Pre  $C_{24}H_{48}N_2O_4Si_4$  ( $M = 540,89$ )

vypočítané:	20,75 % Si,	5,18 % N,	154,7 MR <sub>D</sub> ;
zistené:	20,16 % Si,	5,16 % N,	154,9 MR <sub>D</sub> .

*Nitril kyseliny tetra-O-(trimetylsilyl)-N-benzyl-D-glukozamínovej*

Z 13,3 g (0,05 mólu) nitrilu kyseliny *N*-benzyl-D-glukozamínovej sa získa 21,0 g, t. j. 75,8 % produktu s b. v.<sub>0,01</sub> = 140—145 °C;  $n_D^{20} = 1,4721$ ;  $d_4^{20} = 0,9731$ ;  $[\alpha]_D^{23} = 26,9^\circ$  ( $c = 0,75$ ; pyridín).

Pre  $C_{26}H_{50}N_2O_4Si_4$  ( $M = 554,90$ )

vypočítané:	20,23 % Si,	5,05 % N,	159,4 MR <sub>D</sub> ;
zistené:	19,60 % Si,	4,97 % N,	159,7 MR <sub>D</sub> .

Ďakujeme O. Rauovej za elementárne analýzy, A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštánt skúmaných látok.

Na experimentálnej časti spolupracovali inž. L. Stankovič, I. Lipka a P. Gregor.

## Súhrn

V rámci štúdia niektorých derivátov 2-aminosacharidov sme uskutočnili prípravu tetra-*O*-(trimetylsilyl)-D-arabinózy, tri-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-fenzyl-D-arabinozylamínu, tri-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-benzyl-D-arabinozylamínu, nitrilu kyseliny tetra-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-fenzyl-D-glukozamínovej a nitrilu kyseliny tetra-*O*-(trimetylsilyl)-*N*-benzyl-D-glukozamínovej.

## НЕКОТОРЫЕ ТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОИЗВОДНЫЕ САХАРИДОВ

В. Билик, И. Ежо

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

В рамках изучения некоторых производных 2-аминсахаридов мы провели синтез тетра-*O*-(триметилсилил)-*D*-арабинозы, три-*O*-(триметилсилил)-*N*-фенил-*D*-арабинозиламина, три-*O*-(триметилсилил)-*N*-бензил-*D*-арабинозиламина, нитрил тетра-*O*-(триметилсилил)-*N*-фенил-*D*-глюкозаминовой кислоты и нитрил тетра-*O*-(триметилсилил)-*N*-бензил-*D*-глюкозаминовой кислоты.

## EINIGE TRIMETHYLSILYLDERIVATE VON SACCHARIDEN

V. Bílik, I. Ježo

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

Im Rahmen des Studiums einiger Derivate von 2-Aminosacchariden wurde die Herstellung folgender Verbindungen vorgenommen: Tetra-*O*-(trimethylsilyl)-*D*-arabinose, Tri-*O*-(trimethylsilyl)-*N*-phenyl-*D*-arabinosylamin, Tri-*O*-(trimethylsilyl)-*N*-benzyl-*D*-arabinosylamin, Tetra-*O*-(trimethylsilyl)-*N*-phenyl-*D*-glucosaminsäurenitril, und Tetra-*O*-(trimethylsilyl)-*N*-benzyl-*D*-glucosaminsäurenitril.

## LITERATÚRA

1. Henglein F. A., Scheinost K., *Makromol. Chem.* **21**, 59 (1956).
2. Schwarz R., Baronetzky E., Schoeller K., *Angew. Chem.* **68**, 335 (1956).
3. Henglein F. A., Abelsnes G., Henecka H., Lienhard K., Nakhre P., Scheinost K., *Makromol. Chem.* **24**, 1 (1957).
4. Scheng-Lieh Liu, Chin-Hsia Ho, *J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan)* **6**, 137 (1960); *Chem. Abstr.* **1961**, 3445d.
5. Ferrier R. J., Singleton M. F., *Tetrahedron* **18**, 1143 (1962).
6. Hedgley E. J., Overend W. G., *Chem. Ind.* **1960**, 378.
7. Henglein F. A., Kösters B., *Chem. Ber.* **92**, 1638 (1959).
8. Chang C. D., Hass H. B., *J. Org. Chem.* **23**, 773 (1958).
9. Kuhn R., Kirschenlohr W., *Ann.* **600**, 115 (1956).
10. Vogel A. I., Cresswell W. T., Jeffery G. J., Leicester J., *Chem. Ind.* **1950**, 358.
11. Vogel A. I., Cresswell W. T., Leicester J., *J. Phys. Chem.* **58**, 174 (1954).
12. Rochow E. G., Gilliam W. F., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 798 (1941).

Do redakcie došlo 13. 6. 1963

Adresa autorov:

Prom. chemik Vojtech Bílik, dr. inž. Ivan Ježo, C. Sc., ČSAV, Chemický ústav SAV,  
Bratislava, Mlynské nivy 37.