

Niekteré deriváty dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy

J. TRÚCHLY (†), Š. BAUER, D. ŠIKL

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Opisuje sa príprava niektorých derivátov dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy.

Dietylmerkaptal 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy možno v polohe 6 substituovať. Využili sme to na prípravu dietylmerkaptalu 6-O-acetyl-, 6-O-metyl- a 6-O-trifenylnetyl-2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy. Sirupovitý dietylmerkaptal 6-O-metyl-2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa kyslou hydrolyzou previedol na kryštalický dietylmerkaptal 6-O-metyl-D-galaktózy. Pripravenými derivátkami sa identifikoval dietylmerkaptal 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy ako jeden z dvoch produktov vznikajúcich pri kondenzácii dietylmerkaptalu D-galaktózy s acetónom za prítomnosti kyseliny sírovej, ktorú uskutočnili N. K. Kočetkov a A. I. Usov [1].

Dietylmerkaptal 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa izoloval z kondenzačného produktu reakcie podľa [1] pomocou preparatívnej chromatografie v systéme chloroform na tenkej vrstve kysličníka hlinitého, kde došlo k oddeleniu tejto látky (R_F 0,64) od druhého kondenzačného produktu (R_F 0,87).

Látka s hodnotou R_F 0,87 je podľa [1] pravdepodobne dietylmerkaptal 2,3:5,6-di-O-izopropylidén-D-galaktózy. Tomu nasvedčuje i skutočnosť, že na rozdiel od dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy za rovnakých reakčných podmienok nereaguje s trifenylnetylchloridom. Dietylmerkaptal 2,3:5,6-di-O-izopropylidén-D-galaktózy by bol vhodnou východuskovou látkou na syntézu disacharidov podľa W. Koenigsa a E. Knorra [4], kde redukujúcu časť by tvorila D-galaktóza viazaná v polohe 4 s daným monosacharidom. Zistilo sa však, že pri reakcii podľa [1] vzniká prevažne dietylmerkaptal 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy.

Experimentálna časť

Body toopenia sa merali na Boetiusovom bloku a sú korigované. Optická otáčavosť sa merala na automatickom polarimetri ETL-NPL typu 134 A fy Bendix Ericsson. Chromatografická izolácia dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa vykonala na tenkých sypaných vrstvách kysličníka hlinitého (aktivita II podľa Brockmana), hrúbka vrstvy 1 mm, na sklenených doštičkách (20 × 10 cm). Vyvíjalo sa chloroformom. Po detekcii okrajov chromatogramu koncentrovanou kyselinou sírovou [2] sa objavili dve škvŕny (R_F 0,64 a 0,87). Dietylmerkaptal 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-

-galaktózy (R_F 0,64) sa eluoval chloroformom. Chloroform sa za zníženého tlaku odparil a dietylmerkaptal 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa získal ako sirupovitá látka.

Z celkového množstva 3,2 g kondenzačného produktu reakcie podľa [1] sa postupne týmto spôsobom izolovalo 1,3 g (výtažok 40,6 %) dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy (R_F 0,64), $[\alpha]_D^{23} = -53,2^\circ$ ($c = 1$; chloroform) a 0,11 g (výtažok 3,4 %) látky [1] (R_F 0,87), $[\alpha]_D^{24} = -54,4^\circ$ ($c = 1$; chloroform).

Analýza

Pre $C_{18}H_{30}S_2O_5$ ($M = 366,52$)

vypočítané: 52,40 % C, 8,25 % H, 17,49 % S.

Pre dietylmerkaptal 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy

zistené: 51,97 % C, 8,21 % H, 17,37 % S.

Pre látku $R_F = 0,87$

zistené: 52,03 % C, 8,27 % H, 17,05 % S.

Dietylmerkaptal 6-O-metyl-2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy

Do 1 g dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa pridá 0,5 ml 30 % roztoku hydroxidu sodného. Zmes sa zahrieva pri teplote 60 °C a miešaním sa zhomo- genizuje. Potom sa za stáleho miešania súčasne pomaly pridáva dimethylsulfát (1 ml) a 30 % roztok hydroxidu sodného (1,5 ml). Počas tejto operácie, ktorá trvá asi 20 minút, udržuje sa teplota reakčnej zmesi pri 70–75 °C. Po skončení reakcie sa reakčná zmes ochladí a pridá sa ľadová voda. Vylúči sa olejovitá látka, ktorá sa extrahuje do éteru. Éterický roztok sa vysuší nad síranom sodným a po prefiltrovani sa za zníženého tlaku zahustí. Získa sa sirupovitá látka, ktorá je dietylmerkaptal 6-O-metyl-2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy. Výtažok je 0,75 g (72 %), $[\alpha]_D^{25} = -55,0^\circ$ ($c = 1$; chloroform).

Analýza

Pre $C_{17}H_{32}S_2O_5$ ($M = 380,57$)

vypočítané: 53,64 % C, 8,41 % H, 16,85 % S;

zistené: 53,40 % C, 8,22 % H, 17,29 % S.

Dietylmerkaptal 6-O-metyl-D-galaktózy

0,5 g dietylmerkaptalu 6-O-metyl-2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa rozpustí v 5 ml 80 % alkoholu a pridá sa koncentrovaná kyselina soľná (0,2 ml). Reakčná zmes sa na vodnom kúpeli udržuje vo vare po dobu 10 minút. Potom sa ochladí a pridáva sa voda, kym sa neprestane vytvárať zákal. Vylúčený zákal po niekoľkodňovom státi pri teplote 0 °C za občasného pretrepania prechádza v kryštalickú látku. Vylúčené kryštály sa odfiltrujú a premyjú sa éterom. Výtažok je 0,12 g (31 %). Pre analýzu sa látka prekryštalizuje z absolútneho alkoholu. Bod topenia je 134 °C, $[\alpha]_D^{25} = +6,2^\circ$ ($c = 1$; metanol).

Analýza

Pre $C_{11}H_{24}S_2O_6$ ($M = 300,42$)

vypočítané: 43,97 % C, 8,05 % H, 21,34 % S;

zistené: 44,36 % C, 8,03 % H, 21,59 % S.

Dietylmerkaptal 6-O-acetyl-2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy

0,1 g dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa rozpustí v 0,2 ml absolvutného pyridínu. Do roztoku sa pridá 0,1 ml acetanhydridu. Reakčná zmes sa nechá pri teplote miestnosti stáť 48 hodín. Potom sa pridá približne do dvojnásobného objemu ľadovej vody. Vylúči sa olejovitá látka, ktorá po roztieraní s vodou sa extrahuje do chloroformu. Chloroformový roztok sa viackrát pretrepe s vodou, vysuší sa nad síranom sodným a zahustí sa za zníženého tlaku na sirup. Výtažok acetylácie je takmer 100 %, $[\alpha]_D^{25} = -44,8^\circ$ ($c = 1$; chloroform).

Analýza

Pre $C_{18}H_{34}S_2O_5$ ($M = 394,57$)

vypočítané: 52,94 % C, 7,84 % H, 15,69 % S;
zistené: 52,93 % C, 7,75 % H, 15,42 % S.

Dietylmerkaptal 6-O-trifenylmetyl-2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy

0,15 g dietylmerkaptalu 2,3:4,5-di-O-izopropylidén-D-galaktózy sa rozpustí v 0,5 ml absolvutného pyridínu. Pridá sa 0,15 g trifenylmetylchloridu. Roztok sa nechá 48 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Vylúčené kryštály sa odfiltrujú a do filtrátu sa pridá ľadová voda. Vylúči sa olejovitá látka, ktorá sa viackrát pretrepe s vodou a potom sa extrahuje do chloroformu. Chloroformový roztok sa pretrepe s vodou, vysuší sa nad síranom sodným a za zníženého tlaku sa zahustí na sirupovitú látku.* Výtažok je 0,23 g (93 %), $[\alpha]_D^{24} = -26,6^\circ$ ($c = 1,5$; chloroform).

Analýza

Pre $C_{35}H_{44}S_2O_5$ ($M = 608,82$)

vypočítané: 10,53 % S, 42,59 % $-OC(C_6H_5)_3$;
zistené: 11,87 % S, 41,72 % $-OC(C_6H_5)_3$.

($-OC(C_6H_5)_3$ sa stanovilo metódou podľa [3].)

Elementárne analýzy sa urobili na analytickom oddelení nášho ústavu pod vedením inž. C. Peciaru.

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИЭТИЛМЕРКАПТАЛА 2,3:4,5-ДИ-О-ИЗОПРОПИЛИДЕН-Д-ГАЛАКТОЗЫ

Я. Трухли (†), Ш. Бауэр, Д. Шикл

Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

Описано получение диэтилмеркаптала 6-O-метил-2,3:4,5-ди-O-изопропилиден-Д-гальктозы, диэтилмеркаптала 6-O-метил-Д-гальктозы, диэтилмеркаптала 6-O-ацетил-2,3:4,5-ди-O-изопропилиден-Д-гальктозы и диэтилмеркаптала 6-O-трифенилметил-2,3:4,5-ди-O-изопропилиден-Д-гальктозы. Диэтилмеркаптал 2,3:4,5-ди-O-изопропили-

* Podľa [5] možno túto látku získať v kryštalickom stave. Bod topenia je 122 – 123,5 °C.

ден-*D*-галактозы, нужный к получению приведенных производных, был изолирован с помощью хроматографии на тонком слое окиси алюминия из продукта конденсации диэтилмеркаптала *D*-галактозы с ацетоном в присутствии серной кислоты.

Preložil M. Fedoroňko

EINIGE DERIVATE DES DIÄTHYLMERCAPTALS DER 2,3:4,5-DI-O-ISOPROPYLIDEN-*D*-GALAKTOSE

J. Trúchly (†), Š. Bauer, D. Šikl

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wird die Herstellung des Diäthylmercaptals der 6-*O*-Methyl-2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden-*D*-galaktose, des Diäthylmercaptals der 6-*O*-Methyl-*D*-galaktose, des Diäthylmercaptals der 6-*O*-Acetyl-2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden-*D*-galaktose, und des Diäthylmercaptals der 6-*O*-Triphenylmethyl-2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden-*D*-galaktose beschrieben. Das Diäthylmercaptal der 2,3:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*D*-galaktose, das für die Herstellung der angeführten Derivate erforderlich ist, wurde chromatographisch auf einer Aluminiumoxid-Dünnenschicht aus dem Kondensationsprodukt der Reaktion des Diäthylmercaptals der *D*-Galaktose mit Aceton in Gegenwart von Schwefelsäure isoliert.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Kočetkov N. K., Usov A. I., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **1962**, 1042.
2. Kočetkov N. K., Dmitrijev B. A., Usov A. I., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **143**, 863 (1962).
3. Whistler R. L., *Methods in Carbohydrate Chemistry*, IV. Academic Press, New York—London 1964, 311.
4. Koenigs W., Knorr E., *Ber.* **34**, 957 (1901).
5. Staněk J., Súkromné oznamenie.

Do redakcie došlo 15. 5. 1965

Adresa autorov:

Dr. inž. Štefan Bauer, CSc., inž. Dobroslav Šikl, CSc., Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.