

Aminolýza sacharózy (X) Reakcia sacharózy s vodnými roztokmi 2-metylamoetanolu za zvýšených teplôt

I. JEŽO, I. LUŽÁK

*Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov
Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied, Bratislava*

*Venované prof. inž. Františkovi Kozmálovi, členovi korešpondentovi SAV
k 65. narodeninám*

Zo zmesi látok, vzniknutej reakciou sacharózy s vodnými roztokmi 2-metylamoetanolu za zvýšených teplôt, izolovali sme a identifikovali 1,4-dimetylpiperazín, *N*-metyldietanolamín, *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamín, *N,N'*-dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín, *N,N'*-dimetyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín, *N,N'*-dimetyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamín, *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)acetamid, *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)glykolamid, *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)akrylamid a látku sumárneho zloženia $C_{12}H_{22}N_2O_3$.

Mechanizmus vzniku uvedených látok sme sa pokúsili vysvetliť pomocou hypotéz, ktoré sme navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku, resp. dimetylamínu za zvýšených teplôt.

V predchádzajúcej práci sme dokázali, že reakciou sacharózy s vodnými roztokmi sekundárneho amínu za zvýšených teplôt [1] vznikajú takmer výhradne terciárne alkylamíny a *N*-disubstituované acylamidy. Vychádzajúc zo získaných pozorovaní, považovali sme za účelné preskúmať aj reakciu sacharózy s vodnými roztokmi sekundárneho amínu na báze aminoetanolu (v danom prípade s 2-metylamoetanolom).

Z reakčnej zmesi sme izolovali *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)akrylamid, 1,4-dimetylpiperazín, *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamín, *N,N'*-dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín, *N*-metyldietanolamín, *N,N'*-dimetyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamín a *N,N'*-dimetyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín, teda látky bázičného charakteru a *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)acetamid, *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)glykolamid a látku sumárneho zloženia $C_{12}H_{22}N_2O_3$, látky neutrálneho charakteru.

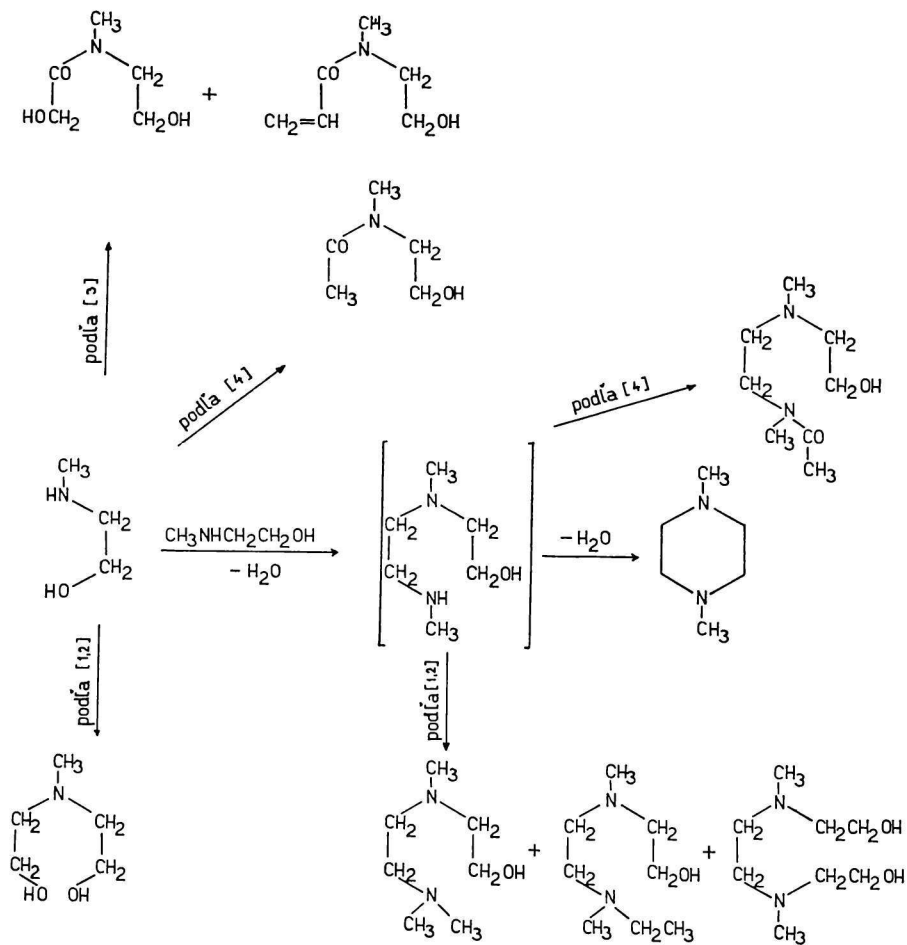
Nápadne veľké množstvo 1,4-dimetylpiperazínu (ca 67 %, počítané na celkový obsah báz) a prítomnosť podstatne menších množstiev *N'*-alkyl-(resp. acetyl)substituovaného *N,N'*-dimetyl-*N*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu v reakčnej zmesi poukazuje jednoznačne na to, že hlavnou reakciou, ktorá prebieha v skúmanom procese, je intermolekulová kondenzácia dvoch molekúl 2-metylamoetanolu.

Podobne ako v [1, 2] aj v tomto prípade tvorbu *N*-alkylsubstituovaného

2-metylaminoetanolu, resp. *N,N'*-dimetyl-*N*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu možno vidieť vo fragmentácii molekuly *N*-substituovaného derivátu *D*-glukozamínu alebo *D*-fruktozamínu (prípadne príslušného *N*-substituovaného glukozylamínu alebo fruktozylamínu).

Napokon izomerizácia aldóz v zmysle [3] a dismutácia α -hydroxyaldehydov [4], kondenzácia vzniknutých produktov s použitou bázičkou zložkou, spojená s následným alylovým štiepením väzby C—C, sú zrejme zdrojom *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)substituovaného acetamidu, glykolamidu a akrylamidu.

Uvedené predpoklady možno schematicky zhrnúť takto:



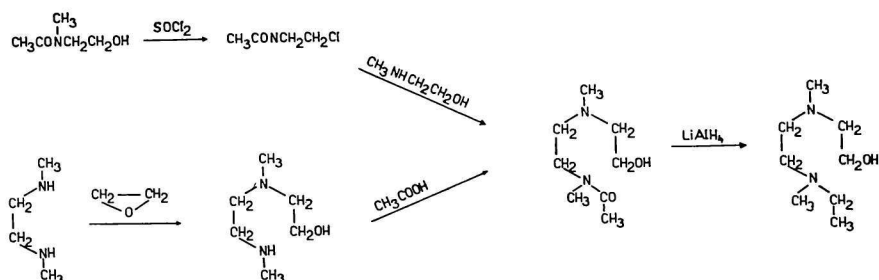
Autentické vzorky zlúčenín, ktoré neboli dosiaľ opísané v literatúre, pripravili sme takto:

i) *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)acetamid (*I*) termickým rozkladom príslušnej substituovanej amónnej soli,

ii) *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)glykolamid (*II*) hydrogenolýzou *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)benzyloxyacetamidu,

iii) *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)akrylamid (*VII*) reakciou akrylanu etyl-natého s 2-metylamoetanolom,

iv) *N,N'*-dimetyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (*V*) a *N,N'*-dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (*VI*) podľa schémy



v) *N,N'*-dimetyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (*VIII*) reakciou 1,2-dichlóretánu s 2-metylamoetanolom.

Nakoniec treba poznamenať, že štruktúru látky sumárneho zloženia C₁₂H₂₂N₂O₃ sa nám nepodarilo pre nedostatok skúmaného materiálu zistiť.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Pracovný postup

Do roztoku 100 g (0,292 mólu) sacharózy v 400 ml vody sa pridá 100 ml 75 % (1 mól) vodného roztoku 2-metylamoetanolu a reakčná zmes sa v autokláve zahrieva 18 hodín na 220 °C. Po vychladnutí a nasýtení roztoku potašou sa vylúčený produkt vyextrahuje chloroformom, z vysušeného extraktu sa rozpúšťadlo oddestiluje z vodného kúpeľa a destilačný zvyšok sa podrobí frakčnej destilácii, pri ktorej sa chytajú frakcie:

I. frakcia s b. v. ₅₀₋₁₀ = 30—115 °C (45,0 g),

II. frakcia s b. v. ₁₀ = nad 115 °C (13,0 g).

Frakčná destilácia a zloženie frakcie *I*

Destilát o b. v. ₅₀₋₁₀ = 30—115 °C (265,5 g) sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1
Frakčná destilácia a zloženie frakcie I

B. v. °C/torr	Výťažok		Zloženie frakcie
	g	%	
do 100/752	65,0	24,48	zmes chloroformu, etanolu, vody a 1,4-dimetylpiperazínu (3,6 g)
100—145/752	142,0	53,49	1,4-dimetylpiperazín ^a
50—90/8	18,5	6,97	zmes 1,4-dimetylpiperazínu a <i>N</i> -(2-hydroxyetyl)- <i>N,N'</i> -trimetyletyléndiamínu ^b
90—115/8	39,0	14,69	zmes <i>N</i> -metyl- <i>N</i> -(2-hydroxyetyl)acetamidu, <i>N</i> -(2-hydroxyetyl)- <i>N,N'</i> -trimetyletyléndiamínu a <i>N,N'</i> -dimetyl- <i>N</i> -etyl- <i>N'</i> -(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu ^c
	1,0	0,37	destilačný zvyšok

V súhlase s experimentálnou časťou označujú *a*—*c* jednotlivé frakcie.

a) 1,4-Dimetylpiperazín

Redestiláciou prečistený produkt mal b. v. $\tau_{711} = 129\text{—}132\text{ }^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4411$; $d_4^{20} = 0,9218$; b. $t_{2\text{pikrát}} = 282\text{—}283\text{ }^\circ\text{C}$ (voda); b. $t_{2\text{HCl}} = 262\text{—}263\text{ }^\circ\text{C}$ (r) (etanol); b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 272\text{ }^\circ\text{C}$ (r) (zriedený etanol).

Pre $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 572,40$)

vypočítané: 37,77 % C, 3,52 % H, 19,58 % N;
zistené: 37,88 % C, 3,60 % H, 19,64 % N.

Zmesný bod topenia hydrochloridu skúmanej látky s hydrochloridom autentického 1,4-dimetylpiperazínu nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [5] udáva b. v. $\tau_{750} = 131\text{—}132\text{ }^\circ\text{C}$ (korr.); b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} = \text{ca } 270\text{ }^\circ\text{C}$; b. $t_{2\text{pikrát}} = \text{ca } 280\text{ }^\circ\text{C}$.

Literatúra [6] uvádza b. v. = $130\text{—}135\text{ }^\circ\text{C}$; b. $t_{2\text{HCl}} = 263\text{ }^\circ\text{C}$ (r).

Literatúra [7] udáva b. $t_{2\text{pikrát}} = 280\text{ }^\circ\text{C}$.

b) Zmes 1,4-dimetylpiperazínu a *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamínu

Frakciu s b. v. $\tau = 50\text{—}90\text{ }^\circ\text{C}$ (18,5 g) sme vo forme pikrátov rozdelili frakčnou kryštalizáciou v pomere asi 1 : 2 na pikrát 1,4-dimetylpiperazínu a na pikrát *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamínu.

i) 1,4-Dimetylpiperazín

B. v. $\tau_{750} = 130\text{—}131\text{ }^\circ\text{C}$; b. $t_{2\text{pikrát}} = 283\text{ }^\circ\text{C}$ (r) (voda); b. $t_{2\text{HCl}} = 262\text{—}263\text{ }^\circ\text{C}$ (r) (etanol).

Zmesný bod topenia skúmaného hydrochloridu autentickým hydrochloridom 1,4-dimetylpiperazínu nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúru pozri vyššie.

ii) *N*-(2-Hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamín

B. $t_{2\text{pikrát}} = 227\text{—}228\text{ }^{\circ}\text{C}$ (r) (voda).

Pre $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ $2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 604,44$)

vypočítané:	37,75 % C,	4,00 % H,	18,54 % N;
zistené:	37,86 % C,	4,06 % H,	18,46 % N.

Pri stanovení zmesného bodu topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamínu (pozri ad c) sme nepozorovali nijakú depresiu.

c) Zmes *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)acetamidu, *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamínu a *N,N'*-dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu

Produkt s b. v.₈ = 90—115 °C (39,0 g) sa rozpustí v malom množstve vody a po neutralizácii zriedenou kyselinou sírovou sa dôkladne vyextrahuje chloroformom. Z vysušeného extraktu sa rozpúšťadlo oddestiluje a destilačný zvyšok sa vákuovo predestiluje (A).

Vodná vrstva sa po extrakcii zalkalizuje, uvoľnený bázičný podiel sa vyextrahuje chloroformom a rozpúšťadlo sa oddestiluje (B).

A. Uvedeným spôsobom sa získa *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)acetamid (23 g) s b. v.₈ = 103—105 °C; $n_{\text{D}}^{24,5} = 1,4565$.

Pre $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ($M = 117,15$)

vypočítané:	51,26 % C,	9,46 % H,	11,96 % N;
zistené:	51,34 % C,	9,60 % H,	11,89 % N.

Pri autentickom *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)acetamide sme zistili b. v.₈ = 105 °C; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4573$ (pozri ad d).

B. Bázičný podiel (14,5 g) vo forme pikrátov možno frakčnou kryštalizáciou rozdeliť v pomere asi 1 : 2 na pikrát *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamínu (i) a na pikrát *N,N'*-dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu (ii).

i) *N*-(2-Hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamín

B. v.₈ = 82—84 °C; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4765$; b. $t_{2\text{pikrát}} = 228\text{—}229\text{ }^{\circ}\text{C}$ (r) (voda); b. $t_{2\text{HCl}} = 186\text{—}187\text{ }^{\circ}\text{C}$ (absolútny etanol); b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 214\text{—}215\text{ }^{\circ}\text{C}$ (r) (zriedený etanol).

Pre $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ $2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 604,44$)

vypočítané:	37,75 % C,	4,00 % H,	18,54 % N;
zistené:	37,81 % C,	3,96 % H,	18,57 % N.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s pikrátom autentického *N*-(2-hydroxyetyl)-*N,N'*-trimetyletyléndiamínu nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [8] uvádza b. v.₁₀ = 84 °C; b. $t_{2\text{HCl}} = 187\text{ }^{\circ}\text{C}$; b. $t_{2\text{pikrát}} = 229\text{ }^{\circ}\text{C}$ (r); b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 215\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ii) *N,N'*-Dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín

B. $v_8 = 111\text{--}113\text{ }^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4775$; $d_4^{20} = 0,9776$; b. $t_{\text{2pikrát}} = 266\text{--}267\text{ }^\circ\text{C}$ (r) (voda); b. $t_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 234\text{--}235\text{ }^\circ\text{C}$ (r) (zriedený etanol).

Pre $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 618,47$)

vypočítané: 38,84 % C, 4,24 % H, 18,12 % N;
zistené: 38,79 % C, 4,14 % H, 18,15 % N.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom (pozri ad *d*) nevykazoval nijakú depresiu.

Frakčná destilácia a zloženie frakcie II

Destilát o b. $v_{10} = 115\text{ }^\circ\text{C}$ (63,4 g) sme vákuovou frakčnou destiláciou rozdelili na podiely zhrnuté v tab. 2.

Tabuľka 2

Frakčná destilácia a zloženie frakcie II

B. v. $^\circ\text{C}/8\text{ torr}$	Výťažok		Zloženie frakcie
	g	%	
115—150	35,43	55,88	zmes <i>N</i> -metyl- <i>N</i> -(2-hydroxyetyl)glykolamidu, <i>N,N'</i> -dimetyl- <i>N</i> -etyl- <i>N'</i> -(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu a <i>N</i> -metyldietanolamínu ^d
150—170	12,00	18,93	zmes <i>N</i> -metyl- <i>N</i> -(2-hydroxyetyl)akrylamidu, <i>N</i> -metyldietanolamínu a <i>N,N'</i> -dimetyl- <i>N,N'</i> -bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu ^e
nad 170	7,20	11,36	zmes <i>N,N'</i> -dimetyl- <i>N</i> -acetyl- <i>N'</i> -(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu a látky sumárneho zloženia $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ ^f
	8,77	13,83	destilačný zvyšok

V súhlase s experimentálnou časťou označujú *d—f* jednotlivé frakcie.

d) Zmes *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)glykolamidu, *N,N'*-dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu a *N*-metyldietanolamínu

Postupom uvedeným ad *c* sme frakciu s b. $v_8 = 115\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ (35,43 g) rozdelili na neutrálny (*A*) a na bázičný podiel (*B*).

A. Redestiláciou neutrálneho podielu sa získa *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)glykolamid (13,3 g) o b. $v_8 = 123\text{--}126\text{ }^\circ\text{C}$; $n_D^{26} = 1,4890$.

Pre $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ($M = 133,15$)

vypočítané: 45,10 % C, 8,33 % H, 10,52 % N;
zistené: 45,23 % C, 8,51 % H, 10,48 % N.

*Príprava kontrolnej vzorky**N-Metyl-N-(2-hydroxyetyl)glykolamid (II)*

Zmes 60 g (0,362 mólu) kyseliny benzyloxyoctovej [9], 60 ml vody a 50 ml (0,5 mólu) 75 % vodného roztoku 2-metylaminoetanolu sa 6 hodín varí pod spätným chladičom. Po vákuovom oddestilovaní nezreagovaného podielu (teplota kúpeľa 160—170 °C) sa destilačný zvyšok rozpustí v 500 ml 96 % etanolu a po pridaní ca 10 g Raneyovho niklu sa 5 hodín hydrogenuje pri 100 °C a 40 atm počiatočného tlaku. Po obvyklom spracovaní reakčnej zmesi sa získa 18,3 g, t. j. 38 % požadovaného produktu s b. v._{0,01} = 94 °C; b. v.₈ = 123—125 °C; $n_D^{22} = 1,4917$.

Pre $C_8H_{11}NO_3$ ($M = 133,15$)

vypočítané:	45,10 % C,	8,33 % H,	10,52 % N;
zistené:	45,03 % C,	8,42 % H,	10,56 % N.

B. Bázičkový podiel (19,4 g) sa vo forme pikrátov rozdelí frakčnou kryštalizáciou v pomere asi 15 : 1 na pikrát *N,N'*-dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu (*i*) a na pikrát *N*-metyldietanolamínu (*ii*).

i) *N,N'*-Dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín

B. v.₈ = 111—114 °C; b. t._{2pikrát} = 266—267 °C (r) (voda).

Pre $C_8H_{20}N_2O \cdot 2C_8H_8N_3O_7$ ($M = 618,47$)

vypočítané:	38,84 % C,	4,24 % H,	18,12 % N;
zistené:	38,90 % C,	4,18 % H,	18,15 % N.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie) bol bez depresie.

*Príprava kontrolnej vzorky**N-Metyl-N-(2-hydroxyetyl)acetamid (I)*

Zmes 20 ml (0,2 mólu) 75 % vodného roztoku 2-metylaminoetanolu, 30 ml vody a 30 g (0,5 mólu) ľadovej kyseliny octovej sa 6 hodín varí pod spätným chladičom. Vákuovou frakčnou destiláciou reakčnej zmesi sa získa v 95 % výťažkoch požadovaný produkt s b. v.₈ = 105 °C; $n_D^{20} = 1,4573$.

Pre $C_8H_{11}NO_2$ ($M = 117,15$)

vypočítané:	51,26 % C,	9,46 % H,	11,96 % N;
zistené:	51,22 % C,	9,53 % H,	11,91 % N.

N-Metyl-*N*-(2-chlóretyl)acetamid (*III*)

Do roztoku 11,9 g (0,1 mólu) *I* v 100 ml absolútneho chloroformu sa pridá 14,3 g (0,12 mólu) tionylchloridu a reakčná zmes sa nechá 48 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Po oddestilovaní rozpúšťadla a nezreagovaného tionylchloridu sa získa 13,1 g, t. j. 96,6 % požadovaného produktu o b. t. = 106,5—107 °C (absolútny etanol + éter).

Pre $C_6H_{10}ClNO$ ($M = 135,59$)

vypočítané:	44,29 % C,	7,43 % H,	10,33 % N,	26,15 % Cl;
zistené:	44,24 % C,	7,52 % H,	10,30 % N,	26,23 % Cl.

N,N'-Dimetyl-*N*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (*IV*)

Zmes 200 ml (1 mól) 44 % vodného roztoku *N,N'*-dimetyletyléndiamínu a 8 g (0,1 mólu) etylénchlórhydrínu sa nechá 12 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Po oddestilovaní nezreagovaného podielu sa destilačný zvyšok zriedi malým množstvom vody, roztok sa nasýti potašou, vylúčená báza sa vyextrahuje chloroformom a extrakt sa po vysušení frakciuje vo vákuu, čím sa získa 6,5 g, t. j. 50 % produktu s b. $v_{12} = 103$ °C; $n_D^{21} = 1,4630$; b. $t_{\text{pikrát}} = 177\text{—}177,5$ °C (r) (voda).

Pre $C_8H_{12}N_2O$ $2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 586,38$)

vypočítané:	36,87 % C,	3,09 % H,	19,11 % N;
zistené:	36,94 % C,	3,14 % H,	19,05 % N.

N,N'-Dimetyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (*V*)

x) Do roztoku 12,20 g (0,09 mólu) *III* v 60 ml vody sa pridá 60 ml (0,6 mólu) 75 % vodného roztoku 2-metylaminoetanolu a reakčná zmes sa nechá 12 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Po oddestilovaní vody a nezreagovaného 2-metylaminoetanolu a po spracovaní destilačného zvyšku spôsobom uvedeným pri príprave *IV* sa získa 7,75 g, t. j. 49,40 % produktu s b. $v_{0,01} = 96\text{—}97$ °C; $n_D^{22,5} = 1,4703$; b. $t_{\text{pikrát}} = 171\text{—}172$ °C (r) (absolútny etanol).

Pre $C_8H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 403,35$)

vypočítané:	41,69 % C,	5,25 % H,	17,36 % N;
zistené:	41,73 % C,	5,30 % H,	17,27 % N.

xx) Acetyláciou *IV* postupom uvedeným pri príprave *I* sa získa v 96 % výťažkoch požadovaný produkt o b. $v_{0,01} = 95\text{—}97$ °C; $n_D^{20} = 1,4712$; b. $t_{\text{pikrát}} = 171\text{—}172$ °C (r) (absolútny etanol).

N,N'-Dimetyl-*N*-etyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (*VI*)

Do suspenzie 0,94 g (24,8 mmólu) $LiAlH_4$ v 50 ml absolútneho éteru sa za miešania prikvapká roztok 5,75 g (33,0 mmólu) *V* v 100 ml absolútneho éteru a reakčná zmes sa nechá 12 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Bežným spracovaním reakčnej zmesi sa získa 1,25 g, t. j. 23,6 % požadovaného produktu s b. $v_8 = 112\text{—}114$ °C; $n_D^{20} = 1,4768$; b. $t_{\text{pikrát}} = 226\text{—}227$ °C (r) (voda).

Pre $C_8H_{20}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 618,47$)

vypočítané:	38,84 % C,	4,24 % H,	18,12 % N;
zistené:	38,76 % C,	4,30 % H,	18,07 % N.

ii) *N*-Metyldietanolamín

B. $v_8 = 130\text{—}132$ °C; $n_D^{20} = 1,4683$; b. $t_{\text{pikrát}} = 93\text{—}94$ °C (voda); b. $t_{1/2H_2PtCl_4} = 149\text{—}150$ °C (zriedený etanol).

Pre $C_5H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 348,27$)

vypočítané:	37,91 % C,	4,63 % H,	16,09 % N;
zistené:	38,00 % C,	4,71 % H,	16,02 % N.

Pri stanovení zmesného bodu topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom sme nepozorovali nijakú depresiu.

Literatúra [10] udáva b. v.₇₄₇ = 246—248 °C; $n_D^{20} = 1,4678$; b. t._{pikrát} = 94—95 °C; b. t._{1/2H₂PtCl₆} = 148—150 °C.

e) Zmes *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)akrylamidu, *N*-metyldietanolamínu a *N,N'*-dimetyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu

Frakciu s b. v.₈ = 150—170 °C (12,0 g) sme opäť postupom uvedeným ad c rozdelili na neutrálny (*A*) a na bázičný podiel (*B*).

A. Re-distiláciou neutrálneho podielu sme získali *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)akrylamid (4 g) o b. v.₈ = 127—128 °C; $n_D^{19} = 1,4941$.

Pre $C_8H_{11}NO_2$ ($M = 129,16$)

vypočítané:	55,79 % C,	8,59 % H,	10,85 % N;
zistené:	55,64 % C,	8,43 % H,	10,71 % N.

Hydrogenáciou skúmanej látky v absolútnom etanole a za použitia Adamsovho katalyzátora sa získa v 96 % výťažkoch *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)propiónamid s b. v.₈ = 102—104 °C; $n_D^{21,5} = 1,4530$.

Pre $C_8H_{13}NO_2$ ($M = 131,17$)

vypočítané:	54,94 % C,	9,98 % H,	10,68 % N;
zistené:	54,86 % C,	10,07 % H,	10,61 % N.

Pri kontrolnej vzorke *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)propiónamidu, pripravenej analógickým spôsobom ako *N*-metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)acetamid (pozri ad *d*), zistili sme b. v.₈ = 103—104 °C; $n_D^{20} = 1,4536$.

Príprava kontrolnej vzorky

N-Metyl-*N*-(2-hydroxyetyl)akrylamid (*VII*)

Do roztoku 11,5 g (0,154 mólu) 2-metylamoetanolu v 50 ml vody sa za chladenia pridá 23 g (0,231 mólu) akrylanu etylnatého a reakčná zmes sa nechá 48 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Frakčnou destiláciou reakčnej zmesi sa získa 5,27 g, t. j. 26,5 % požadovaného produktu o b. v.₁₀ = 128—130 °C; $n_D^{23} = 1,4930$.

Pre $C_8H_{11}NO_2$ ($M = 129,16$)

vypočítané:	55,79 % C,	8,59 % H,	10,85 % N;
zistené:	55,72 % C,	8,65 % H,	10,94 % N.

B. Bázičný podiel (6,3 g) sme vo forme pikrátov rozdelili frakčnou kryštalizáciou v pomere asi 1 : 5 na pikrát *N*-metyldietanolamínu (*i*) a na pikrát *N,N'*-dimetyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu (*ii*).

i) *N*-Metyldietanolamín

Produkt s b. t._{pikrát} = 94 °C (voda) nevykazoval pri stanovení zmesného bodu topenia s autentickým pikrátom (pozri vyššie) nijakú depresiu.

ii) *N,N'*-Dimetyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamín

B. v.₉ = 150—153 °C; n_D^{20} = 1,4832; b. t._{2pikrát} = 225—226 (r) (voda).

Pre $C_8H_{20}N_2O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 634,47$)

vypočítané:	37,86 % C,	4,13 % H,	17,66 % N;
zistené:	37,95 % C,	4,18 % H,	17,58 % N.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie) mal b. t. = 224—226 °C (r).

*Príprava kontrolnej vzorky**N,N'*-Dimetyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (VIII)

Do roztoku 100 ml (1 mól) 75 % vodného roztoku 2-metylamoetanolu v 50 ml vody sa pridá 19,8 g (0,2 mólu) 1,2-dichlóretánu a reakčná zmes sa 3 hodiny varí pod spätným chladičom. Ochladený roztok sa zalkalizuje, vylúčený bázičný podiel sa vyextrahuje chloroformom a extrakt sa vo vákuu frakciuje.

Výťažok je 22,7 g, t. j. 64,5 % požadovaného produktu o b. v.₇ = 148—150 °C; n_D^{19} = 1,4813; b. t._{2pikrát} = 226—226,5 °C (r) (voda); b. t._{H₂PtCl₆} = 195 °C (mäkne) — 210 °C (r) (zriedený etanol).

Pre $C_8H_{20}N_2O_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 634,47$)

vypočítané:	37,86 % C,	4,13 % H,	17,66 % N;
zistené:	37,97 % C,	4,24 % H,	17,64 % N.

Literatúra [11, 12] uvádza b. v.₁₅ = 160—180 °C, resp. b. v.₁₅ = 174 °C.

f) Zmes $C_{12}H_{22}N_2O_3$ a *N,N'*-dimetyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu

Po rozdelení frakcie o b. v.₈ = nad 170 °C (7,2 g) postupom uvedeným ad c na neutrálny (A) a na bázičný podiel (B) sme tieto charakterizovali takto:

A. Redestiláciou neutrálneho podielu sme získali 2 g látky sumárneho zloženia $C_{12}H_{22}N_2O_3$ s b. v._{0,001} = 117—120 °C; n_D^{19} = 1,5015.

Pre $C_{12}H_{22}N_2O_3$ ($M = 242,30$)

vypočítané:	59,48 % C,	9,15 % H,	11,56 % N;
zistené:	58,90 % C,	8,99 % H,	11,47 % N.

B. Redestiláciou sme získali *N,N'*-dimetyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (4,3 g) o b. v._{0,01} = 95—98 °C; n_D^{22} = 1,4698; b. t._{pikrát} = 170—172 °C (r) (absolútny etanol).

Pre $C_8H_{18}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 403,35$)

vypočítané:	41,69 % C,	5,25 % H,	17,36 % N;
zistené:	41,60 % C,	5,31 % H,	17,28 % N.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s pikrátom autentického *N,N'*-dimetyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu (pozri ad *d*) nevykazoval nijakú depresiu.

Dakujeme A. Pufflerovej a O. Juríkovej za elementárne analýzy a A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštánt skúmaných látok.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (X)
РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ
2-МЕТИЛАМИНОЭТАНОЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Ежо, И. Лу́жак

Отдел химии моносахаридов и олигосахаридов
Химического института Словацкой академии наук, Братислава

Из смеси веществ, образующихся реакцией сахарозы с водными растворами 2-метиламиноэтанола при повышенных температурах, мы изолировали и идентифицировали 1,4-диметилпиперазин, *N*-метилдиэтаноламин, *N*-(2-гидроксиэтил)-*N,N'*-триметилэтилендиамин, *N,N'*-диметил-*N*-этил-*N'*-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, *N,N'*-диметил-*N*-ацетил-*N'*-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, *N,N'*-диметил-*N,N'*-бис(2-гидроксиэтил)этилендиамин, *N*-метил-*N*-(2-гидроксиэтил)ацетамид, *N*-метил-*N*-(2-гидроксиэтил)гликоламид, *N*-метил-*N*-(2-гидроксиэтил)акриламид и вещество общего состава $C_{12}H_{22}N_2O_3$.

Механизм образования приведенных веществ мы попытались объяснить с помощью гипотезы, предложенной нами для реакции сахарозы с водными растворами аммиака или диметиламина при повышенных температурах.

Preložil M. Fedoroňko

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (X)
REAKTION DER SACCHAROSE MIT EINER WÄSSERIGEN
2-METHYLAMINOÄTHANOLLÖSUNG BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN

I. Ježo, I. Lužák

Abteilung für Chemie der Monosaccharide und Oligosaccharide des Chemischen Instituts
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Aus einem Gemisch der Stoffen, das bei der Reaktion der Saccharose mit wässrigen 2-Methylaminoäthanollösungen bei erhöhten Temperaturen entsteht, konnten folgende Verbindungen isoliert und identifiziert werden: 1,4-Dimethylpiperazin, *N*-Methyläthanolamin, *N*-(2-Hydroxyäthyl)-*N,N'*-trimethyläthylendiamin, *N,N'*-Dimethyl-*N*-äthyl-*N'*-(2-hydroxyäthyl)äthylendiamin, *N,N'*-Dimethyl-*N*-acetyl-*N'*-(2-hydroxyäthyl)äthylendiamin, *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyäthyl)äthylendiamin, *N*-Methyl-*N*-(2-hydroxyäthyl)acetamid, *N*-Methyl-*N*-(2-hydroxyäthyl)glykolamid, *N*-Methyl-*N*-(2-hydroxyäthyl)akrylamid und eine Verbindung, deren Summenformel $C_{12}H_{22}N_2O_3$ ist.

Der Entstehungsmechanismus der obengenannten Verbindungen wurde mit Hilfe der Hypothesen erklärt, wie diese für die Reaktion der Saccharose mit wässrigen Am-

moniaklösungen resp. Dimethylaminolösungen bei erhöhten Temperaturen von den Autoren vorgeschlagen wurden.

Preložil I. Ježo

LITERATÚRA

1. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **19**, 908 (1965).
2. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
3. Kazimirova V. F., Danilov S. N., *Ž. obšč. chim.* **33**, 1424 (1963).
4. Danilov S. N., Venus-Danilova E., *Ž. russ. fiz.-chim. obšč.* **59**, 1108 (1927).
5. Knorr L., *Ber.* **37**, 3516 (1904).
6. Forsec W. T., Jr., Pollard C. B., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1788 (1935).
7. Ovakimian G., Christman C. C., Kuna M., Levene P. A., *J. Biol. Chem.* **134**, 151 (1940).
8. Makajima K., *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 651 (1961); *Chem. Abstr.* **56**, 10143 g (1962).
9. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z., *Chem. zvesti* **12**, 461 (1958).
10. Knorr L., Matthes H., *Ber.* **31**, 1071 (1898).
11. Nem. pat. 635 904 (*Zbl.* **1936**, II, 4255).
12. Ishidate M., Sakurai Y., Maruyama K., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **6**, 164 (1958); *Chem. Abstr.* **53**, 215 f (1959).

Do redakcie došlo 9. 7. 1965
V revidovanej podobe 6. 7. 1966

Adresa autorov:

Doc. inž. dr. Ivan Ježo, CSc., inž. Ivan Lužák, Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.