

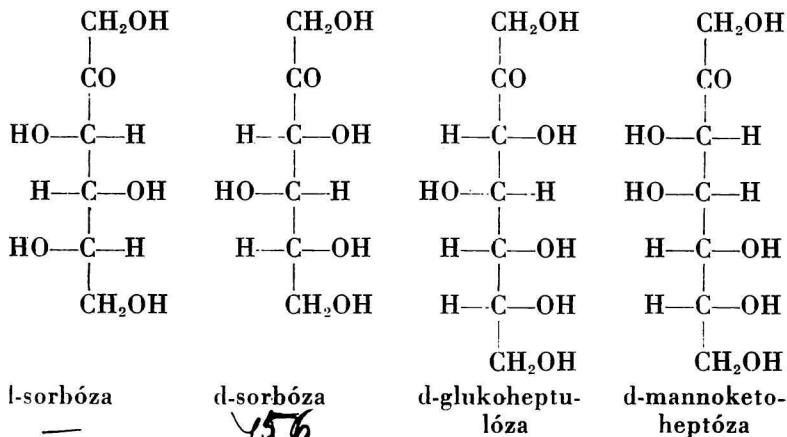
O tritylových derivátoch l-sorbózy

F. VALENTIN

Štúdium chemických vlastností l-sorbózy poskytuje veľmi mnoho zaujímavostí najmä v novej dobe, a to na poli biochemických pochodov, odkedy je objavená jej genetická spojitosť s vitamínom —C.

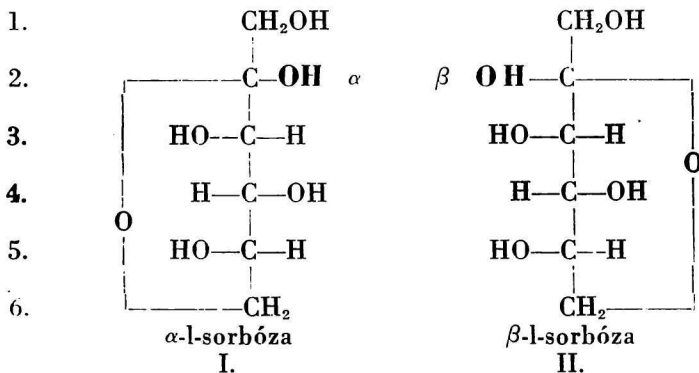
l-sorbózu izoloval prvý P e l o u z e (1) zo skvasenej šťavy plodov jarabín (*Sorbus aucuparia*). Samozrejme, kvasný proces musel byť vyvolaný špeciálnym mikrobom, vegetujúcim na plodoch zreých jarabín. Nemalý záujem budí tiež i L i p p m a n n o m (2) použitá biochemická metóda, ktorý gumovité výrony poranených stromov jarabinových fermentatívne rozkladal enzýmami, pochádzajúcimi z listov a mladých výhonkov tohto stromu. Konečne G. B e r t r a n d (3) objavil spôsob výroby l-sorbózy z d-sorbitu pomocou biochemickej oxydácie mikrobom *Bacterium xylinum* Brown, ktorý v rukách priemyslovej veľkovýroby sprístupnil túto ketózu laboratóriám. Predtým bola l-sorbóza veľmi vzácnym cukrom.

Konštitúcia, konfigurácia a ketonická povaha tejto ketohexózy je už dávno stanovená. Zpomedzi všetkých jej vlastností najnápadnejšia je, že l-sorbóza nejaví mutarotáciu. Je to zjav veľmi zriedkavý v skupine redukujúcich cukrov a vyskytuje sa výlučne u ketóz. Zjav mutarotácie nepreukazujú: l-sorbóza, jej optický antipod d-sorbóza, d-glukoheptulóza a d-mannoketoheptóza. Ich konfiguračné vzorce sú:



Z akéhokoľvek prostredia kryštalovaná l-sorbóza vstupuje vždy len do jedného systému mriežok a preto je sporné, či ju máme nazvať α -l-sorbózou, alebo β -cukrom.

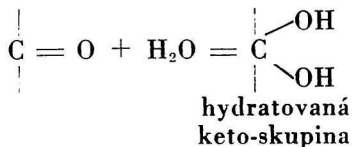
Keďže konštitučné dôkazy viacerých autorov dali jednoznačné výsledky, dnes už niet pochyby o tom, že molekula l-sorbózy uchováva poloacetálový kruh pyránový. Tento amylenoxydový kruh sa v žiadnom rozpustidle neotvára, lebo v prípade, že by sa otvoril, pri nasledujúcom uzatvorení jestvovala by rovnaká pravdepodobnosť tak pre vznik α - ako i pre vznik β -formy. Poloacetálový pyránový kruh má rozpätie medzi uhlíkom č. 2 a č. 6 a v tejto práci dôsledne ho budem zobrazovať na ľavej strane projekčného vzorca, hoci v literatúre v tomto ohľade autori nie sú tak úzkostlivo dôslední práve preto, že l-sorbóza je známa len v jednej forme.



Glykozidický hydroxyl alebo redukujúca funkcia na uhlíku č. 2 je hrubo vytlačená a to vo vzorci I. v polohe α , t. j. vpravo a vo formuli II. v polohe β , t. j. vľavo.

Medzi tu uvedenými dvoma formulami nie je možné dnes ešte rozhodnúť, či pre l-sorbózu platí I. alebo II.

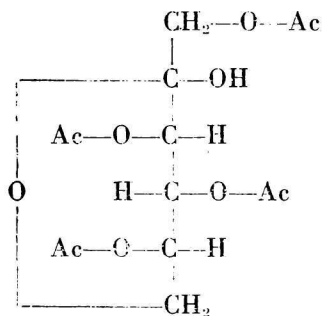
Absorpčné spektrum kryštalickej sorbózy v ultrafialovom pásme nevytvára charakteristické čiary pre voľnú keto-skupinu. A k tomu istému výsledku vedie tiež interpretácia Ramanovho diagramu vo vodnom roztoku. To znamená, že keto-skupina prešla do svojej hydratovanej formy



s dvoma hydroxyly, z ktorých jeden uzavrel poloacetálový kruh a druhý sa stal glykozidickým. To, čo sa tu povedalo o jednej forme l-sorbózy, platí nielen pre voľný cukor, ale aj pre jej ace-

tylované deriváty. Sorbóza totižto pri acetylácii s anhydridom octovým za prítomnosti $ZnCl_2$ dáva normálnu α -tetraacetyl-sorbózu a α -pentaacetylsorbózid. Okrem toho ešte jeden abnormálny produkt, t. j. pentaacetyl-ketosorbózu.

β -Sorbózy sa nevyskytujú pri žiadnej acetylácii. Tieto acetyl-deriváty boli pripravené G. A r r a g o n o m (4) a H. H. S c h l u b a c h o m (5).

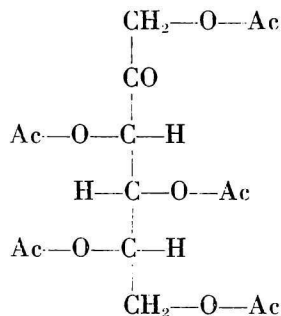


α -tetraacetylsorbóza

$$[\alpha]_{578}^{20} = -22,5^{\circ} \text{ v } CHCl_3$$

$$[\alpha]_{578}^{20} = -9,2^{\circ} \text{ v } CH_3OH$$

$$\text{B. t. } +101,5^{\circ} \text{ C}$$

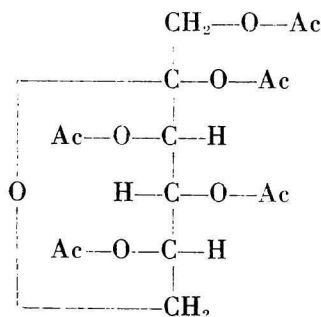


pentaacetylketosorbóza

$$[\alpha]_{578}^{20} = +2,8^{\circ} \text{ v } CHCl_3$$

$$[\alpha]_{578}^{20} = -14,0^{\circ} \text{ v } CH_3OH$$

$$\text{B. t. } +99^{\circ} \text{ C}$$



α -pentaacetylsorbózid

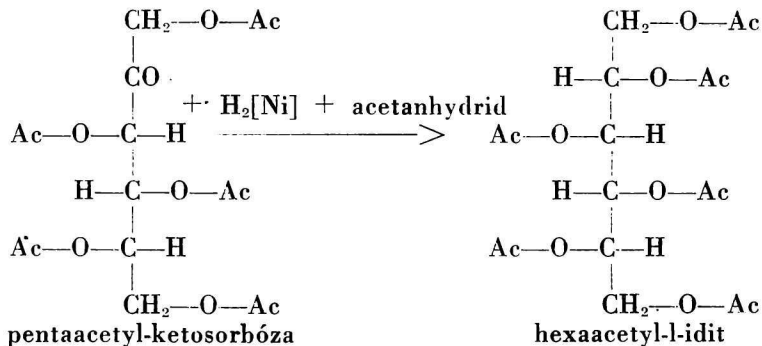
$$[\alpha]_{578}^{20} = -52,4^{\circ} \text{ v } CHCl_3$$

$$[\alpha]_{578}^{20} = -59,7^{\circ} \text{ v } CH_3OH$$

$$\text{B. t. } +97^{\circ} \text{ C}$$

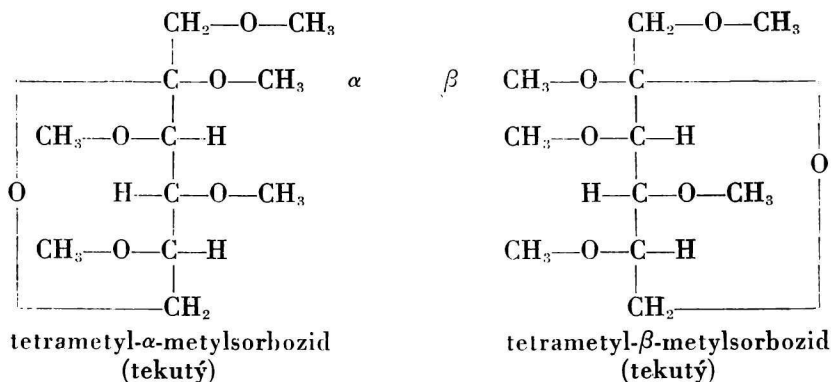
Ketonická forma acetylovanej sorbózy naozaj prevapuje a preto konštatovanie tohto faktu vyžiadalo si náležitej opatrnosti. G. A r r a g o n (l. c.) podrobil pentaacetyl-ketosorbózu výskumu po stránke absorpcie v ultrafialovom pásme a zistil, že tento acetylovaný derivát javí značnú absorpciu v pásme 2750 až 2800 Å čo je práve charakteristické pre pravú keto-skupinu. Okrem toho G. A r r a g o n (l. c.) podrobil pentaacetyl-ketosorbózu katalytic-

kej hydrogenizácii pomocou Raney-niklu. Pri tejto reakcii redukčná schopnosť cukru voči Fehlingovmu roztoku zmizne a vznikne po nasledovnej acetylácii hexaacetyl-l-idit. Keďže iné acetyl-deriváty sorbózy nekonzumujú vodík pri hydrogenizácii, tak i touto chemickou cestou — okrem už uvedenej fyzikálnej metódy — bola dokázaná existencia ketonickej formy acetylovanej sorbózy. To isté vypozerovali i E. P a c s u a F. B. C r a m e r (6) podľa reakcii:



I pri tejto redukcii sa javí určitá anomália, nakoľko by sa očakával podľa klasickej náuky o asymetrickom uhlíku i vznik hexaacetyl-d-sorbitu. Zdá sa, že pentaacetyl-ketosorbóza je medzi všetkými acetylovými derivátmi najstálejšia forma, lebo nielen najľahšie vzniká, ale i výtazok je pozoruhodne vysoký.

Pri metylácii sa chová sorbóza regulérne, lebo dáva tak tetrametyl- α -metylsorbosid ako tetrametyl- β -metylsorbosid týchto vzorcov:



$$N_{+19} = 1,4475$$

$$D_{+19} = 1,1080$$

$$[\alpha]_{578}^{20} = -31,5^0 \text{ v } \text{CH}_3\text{OH}$$

$$[\alpha]_{578}^{20} = -46,2^0 \text{ v } \text{CHCl}_3$$

$$N_{19} = 1,4472$$

$$D_{19} = 1,1090$$

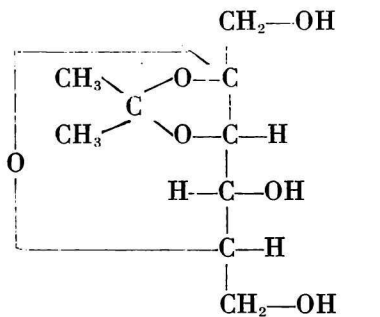
$$[\alpha]_{573}^{20} = -11^08 \text{ v } \text{CH}_3\text{OH}$$

$$[\alpha]_{573}^{20} = -21^08 \text{ v } \text{CHCl}_3$$

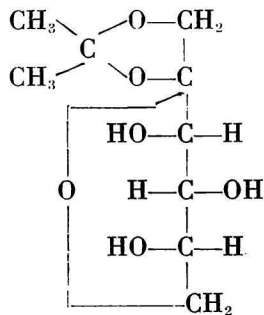
V prítomnej práci podávam niektoré nové deriváty sorbózy, ktoré vznikajú pôsobením trifenylmetylchloridu na primárne-alkoholické skupiny tejto ketohexózy. Trifenylmetylchlorid skrátene sa nazýva **tritylchlorid**. Keďže tritylchlorid je činidlom, ktoré hladko éterifikuje primárne-alkoholické skupiny a dáva s nimi príslušné tritylétery, je preto činidlom často používaným v chémii cukrov. Tritylderiváty slúžia ku charakterizácii takých derivátov cukorných, ktoré veľmi ťažko alebo vôbec nekryštalizujú a pritom majú voľnú aspoň jednu primárnu alkoholickú skupinu a tak tritylovaťelnú. Tento prípad sa dosť často vyskytuje v skupine acetylovaných hexóz. Tritylderiváty konajú znamenitú službu i tam, kde zamýšľané chemické premeny majú prebiehať výlučne na primárne-alkoholických skupinách cukornej molekuly. Tritylový radikál, hoci i v éterickej väzbe, je veľmi ľahko odpútateľný a keď sú sekundárne-alkoholické skupiny vhodným spôsobom blokované, primárne-alkoholické skupiny sprístupňujú sa tak rôznym plánovaným zákrokom.

Zdalo sa mi preto užitočným zaviesť tritylové činidlo do chémie sorbózy, lebo sa dalo očakávať, že budú z toho rezultovať parciálne acetylované deriváty alebo tiež parciálne acetonované sorbóзовé slúčeniny s primárne alkoholickou skupinou voľnou, spôsobilou pre ďalšie spracovanie.

Tiež sa mi zdal ľahko riešiteľným i problém delenia dvoch monoaceton-sorbóz. Ako je totižto známe, pri acetonovaní sorbózy vznikajú dva monoaceton-deriváty: jeden, obsahujúci poloacetálový kruh furanoidný, a druhý s poloacetálovým kruhom pyranoidným podľa vzorcov:



monoaceton-(2. 3.)-l-sorbóza
furanická

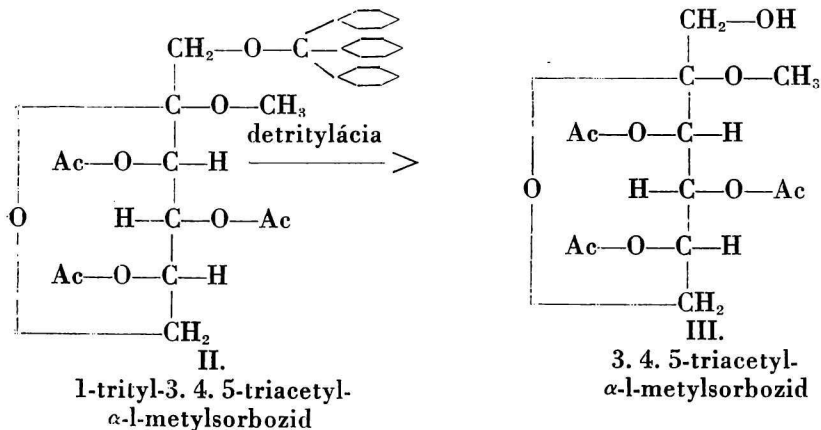
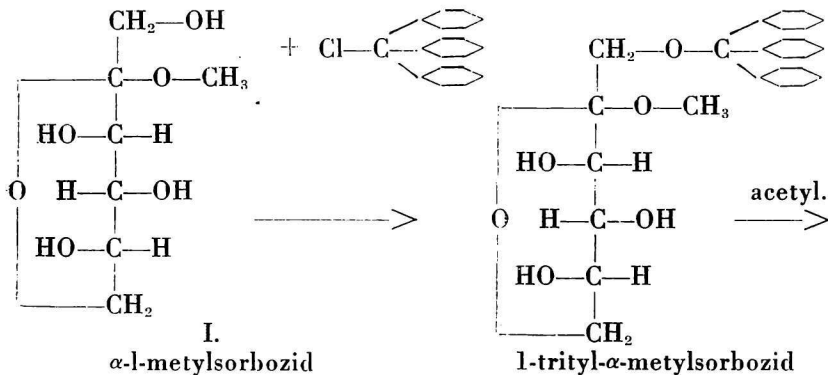


monoaceton-(1. 2.)-l-sorbóza
pyranoidná

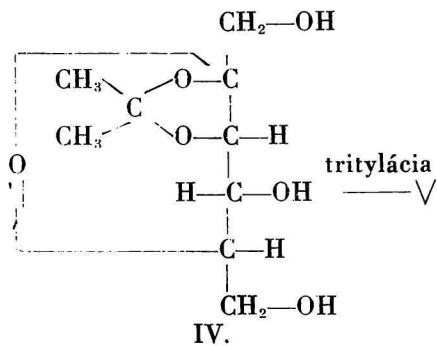
Keďže furanoidný derivát obsahuje dve primárne-alkoholické skupiny voľné, bude viazať dva tritylové radikály. Naproti tomu pyranoidný derivát nemá primárne-alkoholických skupín voľných a preto s tritylchloridom nebude reagovať. Oba produkty sa budú značne líšiť, pokiaľ ide o rozpustnosť vo vode a budú preto izolovateľné.

Všetky tu uvedené predpoklady sa splnily a boli verifikované experimentom. Postup jednotlivých prác bol tento:

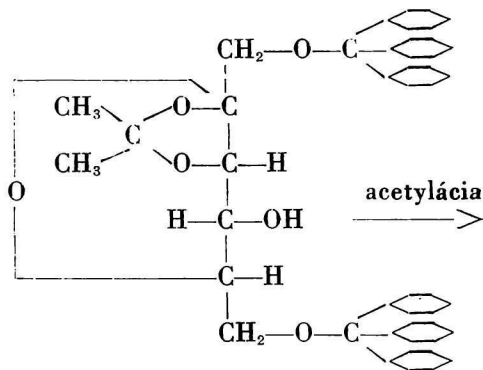
A. Podrobil som tritylácii a hneď na to acetylácii v jednej operácii tak, že l-trityl- α -l-metylsorbozid nebol izolovaný. α -l-metylsorbozid (I), ktorý dal l-trityl-3, 4, 5-triacetyl- α -l-metylsorbozid (II) a tento po odtritylovaní poskytol 3, 4, 5-triacetyl- α -l-metylsorbozid (III) s voľnou primárne-alkoholickou skupinou podľa reakcii:



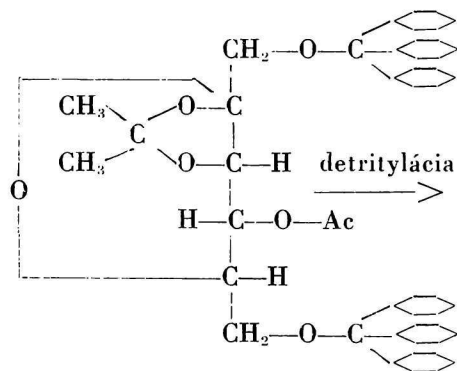
B. Podrobil som ďalej tritylovej reakcii 2, 3-monoacetonsorbózu furanoidnú (IV) čo dalo 2, 3-monoaceton-1, 6-ditryl-l-sorbofuranózu. A hneď nato v jednej operácii vzniklý produkt som acetyloval, z čoho rezultovala 2, 3-monoaceton-4-acetyl-1, 6-ditryl-sorbofuranóza. Po detritylácii táto slúčenina poskytla 2, 3-monoaceton-4-acetyl-1-sorbofuranózu (V) s voľnými primárne alkoholickými skupinami na uhlíkoch č. 1 a č. 6, podľa reakčnej schémy:



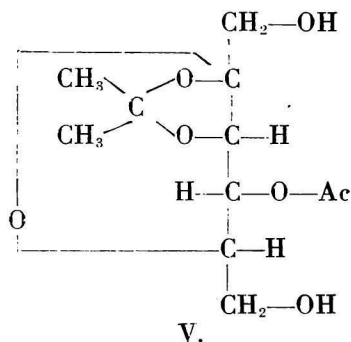
2. 3-monoaceton-sorbóza
furanoidná



2. 3-monoaceton-1,6-ditryl-
l-sorbofuranóza



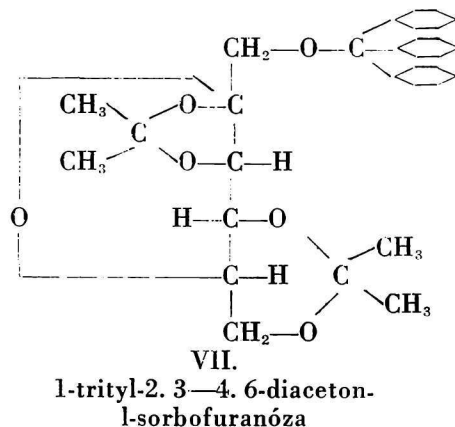
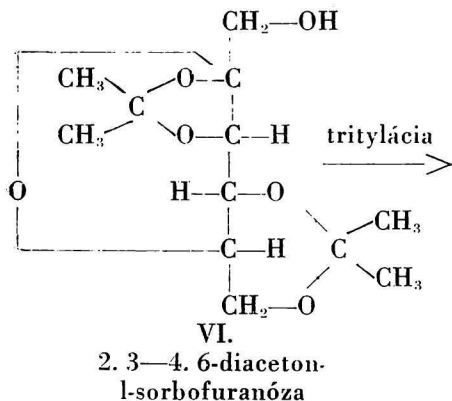
2. 3-monoaceton-4-acetyl-
1,6-ditrylsorbófa



2. 3-monoaceton-4-acetyl-
l-sorbofuranóza

2,3-Monoaceton-4-acetyl-l-sorbofuranózu skoro súčasne pripravil i H. Ohle (7). Fyzikálne konštanty boli v úplnej shode, takže tu uvedený preparát je identický s Ohleho preparátom.

C. Trityloval som tiež 2, 3—4, 6-diaceton-l-sorbofuranózu (VI) za účelom podať ďalší a novší dôkaz o tom, že táto diacetonsorbóza obsahuje jednu primárne-alkoholickú skupinu voľnú. Z tritylácie vznikla l-trityl-2, 3—4, 6-diaceton-l-sorbofuranóza (VII) podľa reakcie:



D. A konečne podrobil som tritylovej reakcii amorfnú nekryštalujúcu smiešaninu dvoch monoacetonsorbóz. Smiešanina obsahovala 2, 3-monoaceton-sorbózu furanoidnú a 1, 2-monoaceton-sorbózu pyranoidnú. Z tejto reakcie vznikla podľa obvyklého postupu po acetylácii 1, 6-ditryl-2, 3-monoaceton-l-sorbofuranóza a od tejto bolo možno separovať kryštalickú 1, 2-monoaceton-l-sorbopyranózu vo výťažkoch skoro kvantitatívnych.

Časť experimentálna

1-Trityl-3, 4, 5-triacetyl- α -l-metylsorbopyranozid.



10 g α -l-metylsorbosidu sa rozpustilo v minimálnom množstve suchého pyridínu a roztok bol schladený až pod 0°. K roztoku sa pridalo 16 g (1 mol) tritylchloridu, ktorý sa po dôkladnom pretrpaní úplne rozpustil. Roztok bol odložený za obvyčajnej teploty a za neprístupu vzdušnej vlhkosti za dva dni.

Po uplynutí tejto doby zpravidla vylúči sa menšie množstvo kryštalickej hmoty, čo je addičná splodina tritylchloridu s pyridínom. Táto sa filtráciou odstráni a filtrát schladí znova pod 0°. K schladenému filtrátu pridáme dvojnásobné až trojnásobné množstvo, vyžadované teóriou tiež až pod 0° schladeného acetanhydridu. Reakčnú smiešaninu odložíme na jeden deň do ľadničky. Roztok potom držíme ešte jeden deň za obvyčajnej teploty. Konec reakcie sa pozná podľa zmeny farby do ružova.

Po dvoch dňoch roztok vylejeme na roztlčený ľad. Produkt zo začiatku je syropovitý, ale za krátky čas zrnovatie, začne sa rozpadávať a kryštalizuje. Keď nenastáva kryštalizácia hneď, treba hustý bezfarebný syrop usilovne roztrieť s čerstvou vodou

a vodu často meniť, lebo odnáša pyridín, brzdiacu súčiastku kryštalizácie.

Suchý surový produkt sa prekryštalizuje s absolútneho alkoholu, do ktorého sme pridali niekoľko cm³ benzénu.

Látka je pekne kryštalická, bezfarebná a rozpustná vo všetkých organických rozpúšťadlách. Vo vode vôbec nie je rozpustná. Po kyslej hydrolyze, prirodzene redukuje Fehlingov roztok. Výťažok je 50% teórie. Bod topenia je +185° C.

Elementárna analýza (mikro):

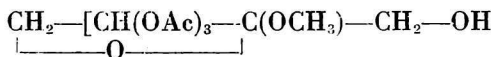
Látka 3,692 mg CO₂ 9,31 mg, H₂O 2,115 mg.

C₃₂H₃₄O₈; teória: C 68,29%, H 6,09%.

(Mol 562,272); nález: C 67,8%, H 6,41%.

Špecifická otáčivosť v benzéne $[\alpha]_{578}^{20} = +76,85^{\circ}$ (c = 2%, l = 4) a v chloroforme $[\alpha]_{578}^{20} = +56,2^{\circ}$ (c = 1,33%, l = 4)

3, 4, 5-Triacetyl- α -metyl-l-sorbopyranozid.



5,62 g l-trityl-3, 4, 5-triacetyl- α -l-metylpyranozidu jemne rozotreného rozpustíme v 35 g ľadovej kyseliny octovej a roztok schladíme do počínajúcej kryštalizácie kyseliny octovej. Pridáme potom 3 cm³ ľadovej kyseliny octovej tým istým spôsobom schladenej, ktorá bola úplne nasýtená plynným suchým bromovodíkom. Ľadová kyselina octová je vtedy úplne nasýtená plynným suchým bromovodíkom, keď 260 g kyseliny ľadovej octovej obsahuje 109 g HBr. Okamžite sa začne vylučovať tritylbromid, ktorý treba čo najrýchlejšie odfiltrovať a treba sa všemožne postarať, aby vylúčený tritylbromid čím menej bol vo styku so vzdušnou vlhkosťou a s reakčnou smiešankou súčasne. Filtrát potom vylejeme na roztlčený ľad. Prípadne menšie kvantum vylúčeného trifenylnkarbinolu odstránime tiež filtráciou. Filtrát je kyslý od bromovodíka. Očakávaný produkt vytrepeme chloroformom. Vytrepávanie treba opakovať štyrikrát. Chloroformový extrakt musí byť zneutralizovaný práškovitým NaHCO₃ a potom vysušený bezvodým, práškovitým Na₂SO₄. Po odohnaní chloroformu vo vakuu, zvyšný bezfarebný sirup sa rozpustil v éteri. Éterický roztok voľným odparením na plochej miske za obvyčajnej teploty zanechal bezfarebný sirup, ktorý za niekoľko dní skryštaloval. V prípade, že by tu uvedené operácie nenasledovali hodne rýchle za sebou a keď sa nepracuje podľa možnosti až k 0° schladenými roztokmi, výťažok na kryštalickej hmote klesne pod 30% teórie a produkt slabo redukuje Fehlingov roztok, čo je znamenie, že nastalo odhydralyzovanie metylovej skupiny, viazanej na glykozidickým hydroxyle. Je to možné jedine tým, že pôvodne suchý HBr trocha zvlhol. Surový produkt som vykryl smiešankou butylalkoholu a éteru a prekryštaloval z petroléteru a éteru tak, že rozpúšťadlo obsahovalo na

jeden diel éteru 4 diely petroléteru. Látka je bezfarebná, pekne kryštalická, rozpustná okrem petroléteru a ligroínu vo všetkých organických rozpúšťadlách a tiež i vo vode.

Bod tavenia leží pri + 81° C.

Elementárna analýza (mikro):

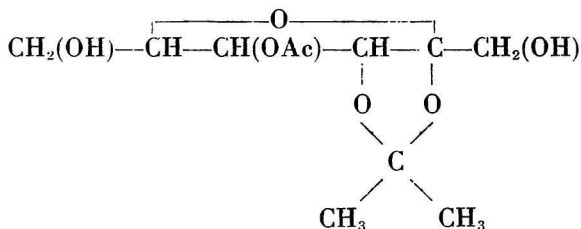
Látka: 2,09 mg, CO₂ 5,18 mg, H₂O 1,65 mg.

C₁₃H₂₀O₉; teória: C 48,72%, H 6,29%.

(Mol 320,16): nález: C 48,56%, H 6,35%.

Špecifická otáčivosť: $[\alpha]_{578}^{20} = -70,9^{\circ}$ v benzéne (C = 1,33%, l = 4) a v metylalkohole $[\alpha]_{578}^{20} = -56,25^{\circ}$ (C = 1,33%, l = 4).

2, 3-Monoaceton-4-acetyl-1-sorbofuranóza.



7,3 g 1, 6-ditryl-4-acetyl-1-sorbofuranózy, pripravenej podľa O l l e h o (l. c.) rozpustil som v 70 cm³ ľadovej kyseliny octovej a k roztoku pridal 5,4 g ľadovej kyseliny octovej, úplne nasýtenej suchým HBr, čo v tomto prípade znamenalo 1,6 g bromovodíka. Vylúčený tritylbromid som ihneď odsal a premyl malým množstvom ľadovej kyseliny octovej. Filtrát som vyliat na roztlčený ľad. Pri tejto operácii sa vlastne rozpúšťa vo vode kyselina octová a HBr. Okrem toho vylúči sa tu ešte malé percento nezmeneného produktu a nejaký trifenylkarbinol pochádzajúci z tritylbromidu. Tieto sadliny musia sa odstrániť filtráciou. Takto získaný čirý filtrát som vytrepal štyrikrát chloroformom. Chloroformový roztok bol zneutralizovaný pomocou NaHCO₃ a konečne vysušený práškovitým, suchým Na₂SO₄. I tu musia nasledovať jednotlivé zákroky rýchle za sebou a podľa možnosti pri nízkej teplote kvôli výťažku. Po odohnaní chloroformu vo vakuu zvyšok ihneď kryštalicky ztuhol. Kryštály som rozpustil v množstve vody práve pre tento účel potrebnom a filtráciou zbavil roztok všetkého vo vode nerozpustného. Po oddestilovaní vody vo vakuu zvyšok kryštalicky stuhol za tepla ešte vo vodnom kúpeli.

Surový produkt bol premytý na filtri smiešaninou octanu etyl-natého a petroléteru (1:1) a prekryštalovaný z tej istej smiešaniny. Látka tvorí krásne vyvinuté prizmatické kryštály, rozpustné okrem ligroínu a petroléteru vo všetkých organických rozpúšťadlách a vo vode. Výťažok je 70% ný.

Bod tavenia leží pri $+100^{\circ}\text{C}$.

Elementárna analýza (mikro):

Látka: 3,429 mg, CO_2 6,355 mg, H_2O 2,185 mg.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_7$; teória: C 50,35%, H 6,92%.

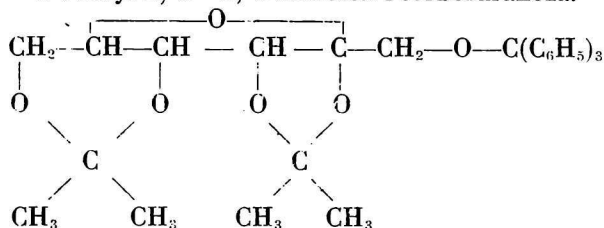
(Mol 262,144): nález: C 50,50%, H 7,13%.

Špecifická otáčivosť bola stanovená vo vodnom roztoku. 0,2 g látky sa rozpustilo v malom množstve vody a roztok sa doplnil na 15 cm^3 . S touto koncentráciou sa previedla polarizácia v 4 decimetrovej polarizačnej rúrke. Na začiatku bolo $\alpha = \pm 0^{\circ}$ a preto i $[\alpha]_{578}^{20} = \pm 0^{\circ}$. Výsledok, prirodzene, prekvapil. Roztok som sledoval v polarizovanom svetle ešte tri dni. Na tretí deň som odčítal $\alpha = +0,03$, z čoho by vyšlo $[\alpha]_{578}^{20} = +0,56^{\circ}$. Toto stanovenie každopádne leží v medziach pozorovacích chýb, a preto pre mňa subjektívne nedosahuje hranice presvedčivej istoty. Je to prípad podobný ako u manitu. Látku vo vodnom roztoku by bolo treba polarizovať najmenej v dvojmetrovej trúbke. Lenže takúto som práve v tom čase nemal k dispozícii. Preto polarizácia bola prevedená v chloroformovom roztoku — teda v rozpúšťadle s väčším indexom lomu, kde sa preto právom dala očakávať elevácia rotačného efektu. Špecifická otáčivosť v tomto rozpúšťadle je $[\alpha]_{578}^{20} = +23,0^{\circ}$ pri koncentrácii $C = 1,33\%$ a za použitia štvordecimetrovej polarizačnej trúbky.

Zaujímavé je konštatovať, že táto látka v stave kompletne tritylovanom, kde obe primárne-alkoholické skupiny sú tritylovými radikály blokované, v chloroforme podľa *O h l e h o* javí $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +23,0^{\circ}$ pri koncentrácii $C = 2,04$. To je skoro tá istá špecifická otáčivosť. Výraz „skoro tá istá“ chce povedať, že špecifická otáčivosť prvého derivátu bola stanovená pri svetelnej vlne 5780 \AA a *O h l e* pracoval s D čiarou sodíkového svetla. Teda v jednakých rozpúšťadlách musel by sa javiť primeraný rozdiel v číselných údajoch.

Z toho by nasledovalo poučenie, že sa rotačný prínos dvoch tritylových radikálov na primárne-alkoholických skupinách vzájomne, intramolekulárne kompenzuje. Alebo v širšej formulácii: jednaké radikály viazané na symetrických uhlíkoch nemajú vplyv na rotačný efekt asymetrických uhlíkov v molekule sa nachádzajúcich.

1-Trityl-2, 3—4, 6-diaceton-l-sorbofuranóza.



5 g 2, 3—4, 6-diaceton-l-sorbofuranózy sa rozpustilo v minimálnom množstve suchého pyridínu a roztok bol schladený pod 0°. Tu sa pridalo do pyridínového roztoku 6 g tritylchloridu. Mechanickým, usilovným pohybovaním a trepaním tritylchlorid vnikol do roztoku. Reakčná tekutina sa ponechala v pokoji za tri dni pri obvyčajnej teplote — samozrejme, ako vždy — tak, aby vzdušná vlhkosť nemala prístup k reagujúcej smiešanine. Po troch dňoch roztok sa vylial na roztlčený ľad. Tu pôvodne amorfná hmota rozotieraním vždy menenou vodou pomaly strácala pyridínový zápach a postupne kryštalicky stuhla. Surový produkt bol viackrát premytý vodou. Látka sa prekryštalizovala dvakrát z ligroínu. Tento derivát tvorí bezfarebné, nádherné vyvinuté hranolky, je rozpustný vo všetkých organických rozpúšťadlách okrem vody. Výťažok je asi 70 % ný.

Bod tavenia leží pri + 182° C.

Elementárna analýza (mikro):

Látka: 3,826 mg, CO₂ 10,505 mg, H₂O 2,365 mg.

C₃₁H₃₄O₆: teória: C 74,07 %, H 6,82 %.

(Mol 502,272): nález: (C 74,88 %, H 6,92 %).

Špecifická otáčivosť bola určená v chloroforme a je $[\alpha]_{578}^{20} = -29,6^{\circ}$ (c = 1,33 %, l = 4).

Delenie 1, 2-monoaceton-l-sorbopyranózy od 2, 3-monoaceton-l-sorbofuranózy.

Nekryštalizujúca, amorfná smiešanina dvoch monoaceton-sorbóz vzniklá z acetonizácie sorbózy tak prevedenej ako to literatúra udáva pre prípravu monoaceton-sorbózy, javí zpravidla špecifickú otáčivosť $[\alpha]_{578}^{20} = -40^{\circ}$, z čoho vyplýva, že je normálne složená z polovice monoaceton-sorbózy pyranoidnej a ca z 50 % monoaceton-sorbózy furanoidnej. Keď uvážime, že špecifická otáčivosť 1, 2-monoaceton-l-sorbopyranózy je $[\alpha]_{D}^{20} = -85^{\circ}$ a špecifická otáčivosť 2, 3-monoaceton-l-sorbofuranózy $[\alpha]_{D}^{20} = +7^{\circ}$, výpočet $\frac{-85^{\circ} + 7^{\circ}}{2} = -39^{\circ}$ by vyžadoval $[\alpha]_{D}^{20} = -39^{\circ}$ špecifickú

otáčivosť pre amorfnú monoacetonsorbózu z rovnakých podielov obidvoch komponent.

Prakticky sa vyskytuje $[\alpha]_{D}^{20} = -40^{\circ}$, čo nie je veľká odchýlka, keď uvažujeme o medziach rozlišovacej schopnosti polarimetru a ľudského oka.

Predpoklad ohľadne percentuálneho složenía amorfnej monoacetonsorbózy bol verifikovaný tu uvedeným experimentom aspoň pokiaľ ide o pyranoidnú složku.

10 g dve monoaceton-sorbózy obsahujúceho až na sklovitú konzistenciu vo vakuu vysušeného sirupu rozpustíme v minimálnom množstve suchého pyridínu a schladíme pod 0°. Nato pridáme 28 g (0,1 Mol) tritylchloridu. Po rozpustení tejto složky re-

agujúci roztok ponecháme za neprístupu vzdušnej vlhkosti za dva dni pri obyčajnej teplote. Po uplynutí tohto času roztok znova schladíme pod 0° a pridáme dvoj až trojnásobné množstvo teórie pod 0° schladeného acetanhydridu a necháme roztok pokojne stáť, chrániac ho starostlivo pred akoukoľvek vlhkosťou zo vzduchu a to cez tri dni. I tritylchlorid i acetanhydrid počítame tak ako by išlo o čistú monoaceton-sorbózu.

V čase, kým pyridínový roztok stojí, kryštalicke sa vylúči 1, 6-ditrityl-2,3-monoaceton-l-sorbofuranóza. Tento derivát odfiltrujeme a z filtrátu odoženieme až do sucha pyridín a všetko destilovateľné vo vakuu. K zvyšku pridáme primerané množstvo 20 %ného roztoku K_2CO_3 a roztierame ho so spomenutým zvyškom, pokým sa všetko nezmení na roztok. Prípadný nerozpustný zvyšok odstránime filtráciou. Číry filtrát zahrievame mierne vo vodnom kúpeli za účelom odmydelniť acetylové komponenty asi hodinu a necháme roztok stáť do druhého dňa za obyčajnej teploty. Na druhý deň voda sa oddestiluje vo vakuu a zvyšok vezmeme do absolútneho alkoholu. Sražanie absolútnym alkoholom opakujeme dva-tri razy, čím sa roztok v alkohole zhruba zbaví nerozpustných súčiastok. Konečne alkohol tiež odoženieme vo vakuu a zvyšok rozpustíme v acetone.

Keď sa acetonový roztok dlhším ustáťím vyčeri, roztok dekantujeme a aceton oddestilujeme vo vakuu. Riedky syrpopitý produkt vylejeme na misku, kde po kratšom čase kryštalicke stuhne. Čistého, z octanu etylnatého prekrystalovaného produktu som dostal 4 g. Podľa teórie by malo byť ca 5 g.

Bod tavenia látky bol $+142^{\circ}$ a špecifická otáčivosť $[\alpha]_{578}^{20} = -88,2^{\circ}$ vo vode, keď bolo v objeme 15 cm^3 rozpustené 0,1364 g látky a použila sa 40centimetrová polarizačná trúbka. Špecifická otáčivosť hore uvedená $[\alpha]_D^{21} = -85^{\circ}$ dobre súhlasí s tu uvedenou špecifickou otáčivosťou, lebo táto posledná bola robená pri žltozelenom svetle ortuťovej lampy, kde vlnová dĺžka je $\lambda = 5780 \text{ \AA}$, kdežto špecifická otáčivosť $[\alpha] = -85^{\circ}$ je stanovená pri žltom svetle (D čiara) sodíkovej lampy.

Týmto pokusom sa dokázalo, že izolovaná monoaceton-sorbóza je 1, 2-monoaceton-l-sorbopyranózou netritylovateľnou.

Z pyridínového roztoku po acetylácii filtráciou získaný derivát, 1, 6-ditrityl-2, 3-monoaceton-4-acetyl-l-sorbofuranóza, vážil po prekrystalovaní 2 g. Identifikácia tejto látky bola prevedená jej vysokým bodom tavenia, ktorý je pri $+225^{\circ}$, čo súhlasilo tiež s údajom Ohleovým.

RESUMÉ.

Resumé prítomnej práce bolo publikované vo francúzskej reči pod titulom „Tritylation de al-sorbose par Mme Yvonne Khonvine et M. François Valentin“ ako Extrait des Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, séance du 10 octobre 1938. Vydané: Gauthier-Villars, imprimeur-libraire des Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences.

1. J. Pelouze, Ann. chim. phys. (3) 35, 222 (1852); C. r. 34, 377 (1852),
2. E. O. V. Lippmann, B. 53, 2069 (1920).
3. G. Bertrand, Bull. (3) 15, 627 (1896).
Ann. chim. phys. (8) 3, 230 (1940).
4. Georges Arragon, Étude sur la constitution des dérivés du sorbose. Paris, Imprimerie F. Deshayes, 1938. Disertačná práca.
5. Hans Heinrich Schlubach a Gerd. Graefe, A. I. 532, seria 3, 211-227, v novembri 1937: „Untersuchungen über l-Sorbose, II. Mitteil. Neu Acetyl- und Methyl-derivate der Sorbose. Numerische Beziehungen in der l-Sorbose-Reihe.
6. E. Pacsu a F. B. Cramer; Studies in the ketose sugar series. VIII: The structure of l-sorbose-pentaacetate. I. Am. Chem. Soc. 59, 1467 (1937).
7. H. Ohle; B. 71, 568 (1938).

Konfigurácia digitalózy

F. VALENTIN

Dlho trvajúci spor ohľadne konfigurácie vzácneho cukru digitalózy sa v najnovšej dobe skončil. Túto metylpentózu izoloval Kiliáni z cukorného podielu vzniklého z kyslej hydrolýzy glykozidu *Digitalinum verum*. Už Kiliáni zistil, že táto metylpentóza prechováva vo svojej molekule metoxyl. Jeho pokusy vyznievaly v tom smere, že metoxylovú skupinu predpokladal viazanú na hydroxyle sekundárne-alkoholickom pri uhlíku č. 2, lebo cukor podľa neho nedával osazon, čo sa stáva výlučne v prípadoch, keď je hydroxylová skupina na uhlíku č. 2 blokována.

Kiliáni podrobil digitalózu brómovej oxydácii a pri analýze vzniklej digitalónovej kyseliny, samozrejme, zistil, že metoxylová skupina, keďže je v pravej éterickej väzbe, pri oxydácii nezmlzla. Ale zato digitalónová kyselina dávala krásne kryštalujúci, stály, teda γ -laktón ľavotočivý $[\alpha]_D = -79.4^\circ$; treba teda umiestiť hydroxyl na uhlíku č. 4 vľavo, projekčného vzorca molekuly a to v smysle Hudsonovho pravidla o γ -laktónoch, lebo pravidlo toto — ako je dosiaľ známe — výnimky nemá. Naproti tomu z digitalónovej kyseliny pripravený fenyl-hydrazid javil špecifickú otáčivosť so znamienkom do ľava $[\alpha]_D = -16^\circ$. To by znamenalo, že podľa Hudsonovho pravidla o amidoch a hydrazidoch aldonových kyselín hydroxylová skupina na uhlíku č. 2 digitalózy by mala byť umiestená na ľavej strane projekčného vzorca. Kiliáni tu prijal platnosť Hudsonovho pravidla a umiestil tento kritický hydroxyl naozaj do ľava. Tým boly konfiguračne určené aspoň dva uhlíky v molekule digitalózy takto: