

## Príspevok k štúdiu nitrilov 2-dezoxy-2-aminoderivátov aldónových kyselín infračervenou spektroskopiou

V. BÍLIK, J. ALFÖLDI, I. JEŽO

*Oddelenie monosacharidov Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

V práci sa sleduje absorpcia nitrilovej skupiny niektorých nitrilov 2-dezoxy-2-fenylaminoderivátov, resp. 2-dezoxy-2-benzylaminoderivátov aldónových kyselín v infračervenej oblasti 2230—2250  $\text{cm}^{-1}$ . Zistilo sa, že 2-fenylaminoderiváty vykazujú intenzívnejší absorpčný pás než 2-benzylaminoderiváty. Po prevedení týchto zlúčenín na acetylderiváty sa zachováva acyklická štruktúra a absorpcia skupiny  $-\text{C}\equiv\text{N}$  je pozorovateľná len pri značne zvýšených koncentráciách.

R. Kuhn [1—10] vypracoval prípravu 2-dezoxy-2-aminomonosacharidov za použitia nitrilov 2-dezoxy-2-amino(*N*-aryl-, resp. *N*-benzyl-)derivátov aldónových kyselín ako východiskových látok. Pri tejto syntéze vznikajú vždy epimérne páry a epimér, ktorého aminoskupina je v *trans*-polohe k hydroxylovej skupine na atóme  $\text{C}_3$  sacharidu, vzniká spravidla vo väčšom výťažku [11]. V horúcich alkoholických roztokoch nitrily sacharidov za vytvorenia rovnováhy epimerizujú [12—14]. Vplyvom bázičných katalyzátorov sa v alkoholických roztokoch z nitrilov *N*-fenylhexóزامinových kyselín tvoria iminolaktóny, prípadne prebiehajú ďalšie premeny [14, 15].

Intenzita absorpčného pásu charakterizujúceho nitrilovú skupinu v oblasti infračerveného spektra 2230—2260  $\text{cm}^{-1}$  závisí od vplyvu substituentov, ktoré ju polarizujú, resp. depolarizujú [16—18]. Za účelom prešetrenia vplyvu substituenta (*N*-fenyl- a *N*-benzyl-) na intenzitu absorpčného pásu  $-\text{CN}$  sme pripravili niektoré deriváty nitrilov 2-dezoxy-2-aminoaldónových kyselín.

### Experimentálna časť

Infračervené spektrá skúmaných sacharidov sa merali na Zeissovom spektrofotometri UR-10 v tabletkách z KBr (obr. 1 až 3), špecifická otáčavosť na automatickom polariometri typu 143A Bendix Ericson, body topenia na Koflerovom bloku.

Za účelom zistenia intenzít absorpčného pásu nitrilovej skupiny (tab. 1) sa infračervené spektrá merali na dvojlúčovom spektrofotometri Beckman IR-5A (hranol z NaCl). Vzorky sa pripravili zhomogenizovaním skúmanej látky s bromidom draselným a namerané absorpcie sa prepočítali na konštantné koncentrácie 4,4 mg látky v 1,1 g zmesi. Acetylderiváty sa okrem uvedenej koncentrácie takisto merali pri zvýšených koncentráciách 12 mg látky v 1,1 g zmesi. Merania sa robili bez vákuovania, resp. naplnenia vnútorného priestoru spektrofotometra dusíkom.

Na meranie infračervených spektier sa postupom v [2] pripravil nitril kyseliny 2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukónovej o b. t. = 151 — 152 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +159^\circ$  ( $c = 1,0$ , pyridín), nitril kyseliny 2-dezoxy-2-benzylamino-D-glukónovej s b. t. = 130 — 132 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +18^\circ$  ( $c = 1,0$ , pyridín), nitril kyseliny 2-dezoxy-2-benzylamino-D-galaktótonovej o b. t. = 128 — 132 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -21^\circ$  ( $c = 1,0$ , pyridín) [12], nitril kyseliny

penta-*O,N*-acetyl-2-deoxy-2-benzylamino-*D*-glukónovej s b. t. = 134 – 136 °C,  $[\alpha]_D^{24} = + 72,0^\circ$  ( $c = 2,0$ , chloroform) [19, 20], nitril kyseliny  $\alpha$ -*D*-manoheptónovej o b. t. = 116 °C,  $[\alpha]_D^{24} = + 26,2^\circ$  ( $c = 1,0$ , pyridín) a nitril kyseliny hexa-*O*-acetyl- $\alpha$ -*D*-manoheptónovej s b. t. = 123 – 124 °C,  $[\alpha]_D^{24} = + 30,8^\circ$  ( $c = 1,1$ , chloroform).

Tabuľka 1

Zlúčenina	$A_{kor.}$
<i>nitril kyseliny</i>	
2-deoxy-2-fenylamino- <i>D</i> -glukónovej	0,07
2-deoxy-2-benzylamino- <i>D</i> -glukónovej	0,03
2-deoxy-2-fenylamino- <i>D</i> -glukoheptónovej	0,07
2-deoxy-2-benzylamino- <i>D</i> -glukoheptónovej	0,03
2-deoxy-2-fenylamino- <i>D</i> -galaktoheptónovej	0,04
2-deoxy-2-benzylamino- <i>D</i> -galaktoheptónovej	0,03
$\alpha$ - <i>D</i> -manoheptónovej	0,04

Absorpcia nitrilovej skupiny pri 2230 – 2250  $\text{cm}^{-1}$ .

Ďalej sme pripravili nitril kyseliny 2-deoxy-2-fenylamino-*D*-glukoheptónovej, nitril kyseliny 2-deoxy-2-fenylamino-*D*-galaktoheptónovej a nitril kyseliny 2-deoxy-2-benzylamino-*D*-glukoheptónovej nasledujúcim spôsobom:

10 g *N*-fenyl-*D*-glukozylamínu, pripraveného podľa [21] (b. t. = 143 °C (rozklad),  $[\alpha]_D^{24} = - 52^\circ$  ( $c = 3$ , metanol)), rozpustí sa za tepla v 40 ml absolútneho etanolu, resp. 5 g *N*-fenyl-*D*-galaktozylamínu, pripraveného podľa [22] (b. t. 155 – 157 °C,  $[\alpha]_D^{25} = - 43^\circ$  ( $c = 0,5$ , metanol)), rozpustí sa v 150 ml absolútneho etanolu alebo 11 g *D*-glukózy a 8 ml benzylamínu sa rozpustí v 30 ml absolútneho etanolu a pri teplote miestnosti sa do roztoku pridá 10 ml bezvodého kyanovodíka. Vylúčený surový produkt sa prekrystalizuje z absolútneho etanolu (tab. 2).

Nitril kyseliny tetra-*O*-acetyl-2-deoxy-2-fenylamino-*D*-glukónovej, nitril kyseliny penta-*O*-acetyl-2-deoxy-2-fenylamino-*D*-glukoheptónovej a nitril kyseliny hexa-*O,N*-acetyl-2-deoxy-2-benzylamino-*D*-galaktoheptónovej sa pripravili rozpustením 3 g východiskovej látky (nitril kyseliny 2-deoxy-2-fenylamino-*D*-glukónovej, resp. nitril kyseliny 2-deoxy-2-fenylamino-*D*-glukoheptónovej alebo nitril kyseliny 2-deoxy-2-benzylamino-*D*-galaktoheptónovej) v zmesi 28 ml acetanhydridu a 20 ml pyridínu a nechali sa 24 hodín stáť pri laboratórnej teplote. Potom sa reakčná zmes vliala do 300 ml ľadovej vody a vylúčený produkt sa kryštalizoval a rekryštalizoval z absolútneho etanolu (tab. 2).

Nitril kyseliny penta-*O,N*-acetyl-2-deoxy-2-fenylamino-*D*-glukónovej sa pripravil rozpustením 3,0 g nitrilu kyseliny tetra-*O*-acetyl-2-deoxy-2-fenylamino-*D*-glukónovej v 10 ml acetanhydridu a 6-hodinovým zahrievaním pod spätným chladičom pri teplote kúpeľa 140 °C. Reakčná zmes sa potom zahustila do sucha na vákuovej rotačnej odparke pri 60 °C a destilačný zvyšok sa kryštalizoval z absolútneho metanolu (tab. 2).

Tabuľka 2

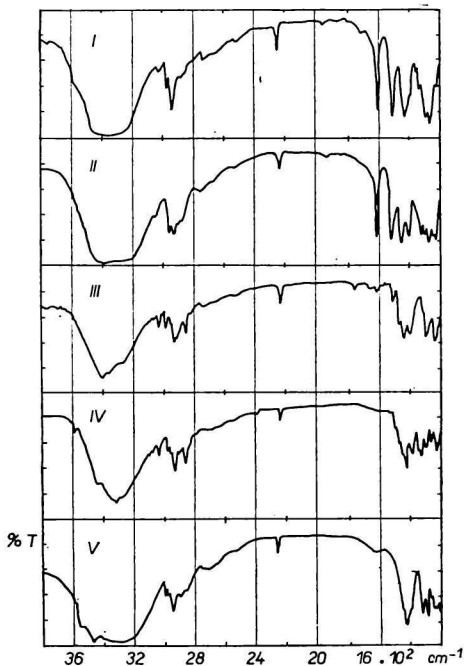
Fyzikáľnochemické konštanty a elementárne analýzy pripravených látok

Zlúčenin	Sumárny vzorec	M	% C % H % N % CH <sub>3</sub> CO				B. t. °C	[α] <sub>D</sub>
			vypočítané zistené					
<i>Nitril kyseliny</i>								
2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukoheptónovej (I)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	282,29	55,31 55,32	6,43 6,56	9,92 9,83	—	162—164 (23 °C, c = 1,0, pyridín)	—106°
2-dezoxy-2-fenylamino-D-galaktoheptónovej (II)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	282,29	55,31 55,22	6,43 6,34	9,92 9,98	—	139—143 (25 °C, c = 1,0, pyridín)	—73,8°
2-dezoxy-2-benzylamino-D-glukoheptónovej (III)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	296,32	56,74 56,81	6,80 6,92	9,45 9,61	—	118—122 (24 °C, c = 1,0, pyridín)	—77,0°
tetra-O-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukónovej (VI)	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	420,41	57,14 57,36	5,76 5,79	6,66 6,48	41,0 41,4	129—130 (24 °C, c = 2,0, chloroform)	+35,6°
penta-O-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukoheptónovej (VII)	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	492,47	56,09 56,30	5,73 5,78	5,69 5,89	43,7 44,1	124 (23 °C, c = 1,1, chloroform)	—43,3°
hexa-O,N-acetyl-2-dezoxy-2-benzylamino-D-galaktoheptónovej (IX)	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	548,53	56,93 56,80	5,88 6,00	5,10 5,05	47,1 46,6	108—109 (23 °C, c = 1,1, chloroform)	—34,3°
penta-O,N-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukónovej (XI)	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	462,44	57,14 57,27	5,76 5,81	6,06 6,25	46,5 46,6	174—176 (24 °C, c = 2,0, chloroform)	+60,9°

## Výsledky a diskusia

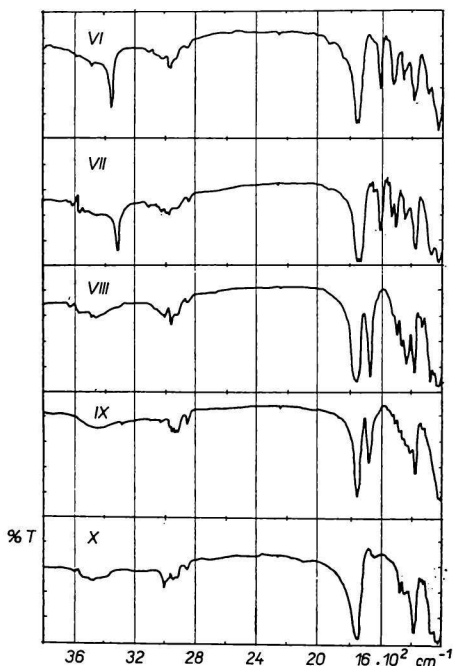
Z optických otáčavostí nitrilu kyseliny 2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukoheptónovej (*I*), nitrilu kyseliny 2-dezoxy-2-fenylamino-D-galaktoheptónovej (*II*), nitrilu kyseliny 2-dezoxy-2-benzylamino-D-glukoheptónovej (*III*), nitrilu kyseliny 2-dezoxy-2-benzylamino-D-galaktoheptónovej (*IV*) a nitrilu kyseliny  $\alpha$ -D-manoheptónovej (*V*) vyplýva *trans*-usporiadanie skupiny —NHR, resp. —OH (*V*) k hydroxylovej skupine na atóme  $C_3$  (tab. 2). Všetky tieto zlúčeniny majú v infračervených spektrách absorpčný pás pri 2230—2250  $\text{cm}^{-1}$ , ktorý prislúcha skupine —C $\equiv$ N (obr. 1).

Nitrily kyselín 2-dezoxy-2-fenylaminoaldónových (*I*, *II*, nitril kyseliny 2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukónovej) majú intenzívnejšie absorpčné pásy pri 2230—2250  $\text{cm}^{-1}$  infračerveného spektra než nitrily kyselín 2-dezoxy-2-benzylaminoaldónových (*III*, *IV*, nitril kyseliny 2-dezoxy-2-benzylamino-D-glukónovej) (tab. 1). Rozdiel



Obr. 1. Infračervené spektrá.

*I.* nitril kyseliny 2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukoheptónovej; *II.* nitril kyseliny 2-dezoxy-2-fenylamino-D-galaktoheptónovej; *III.* nitril kyseliny 2-dezoxy-2-benzylamino-D-glukoheptónovej; *IV.* nitril kyseliny 2-dezoxy-2-benzylamino-D-galaktoheptónovej; *V.* nitril kyseliny  $\alpha$ -D-manoheptónovej.



Obr. 2. Infračervené spektrá.

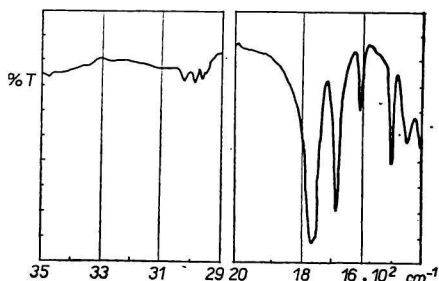
*VI.* nitril kyseliny tetra-*O*-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukónovej; *VII.* nitril kyseliny penta-*O*-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-D-glukoheptónovej; *VIII.* nitril kyseliny penta-*O,N*-acetyl-2-dezoxy-2-benzylamino-D-glukónovej; *IX.* nitril kyseliny hexa-*O,N*-acetyl-2-dezoxy-2-benzylamino-D-galaktoheptónovej; *X.* nitril kyseliny hexa-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-manoheptónovej.

v intenzitách absorpčných pásov skupín  $\text{—C}\equiv\text{N}$  je v prípade 2-dezoxy-2-benzylaminoderivátov spôsobený prítomnosťou skupiny  $\text{—CH}_2\text{—}$ , ktorá mezomérny účinok fenylu zoslabuje a tým aj znižuje polaritu väzby  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

Pri hodnotení intenzity absorpčného pásu nitrilovej skupiny ( $\text{XCH}_2\text{CN}$ ,  $\text{X} = \text{CH}_3$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) P. Sensi a G. G. Gallo zistili, že indukčný efekt substituenta je priamo úmerný intenzite absorpčného pásu nitrilovej skupiny [16]. V prípade derivátov benzonitrilov sú v dôsledku mezomérneho účinku aromatického jadra priemerné hodnoty intenzít absorpčného pásu skupiny  $\text{—CN}$  v porovnaní s alifatickými nitrilmi podstatne vyššie [17].

*N*-fenylderiváty *I*, *II* (obr. 1) majú ďalšie charakteristické absorpčné pásy pri 1610 a 1510  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré patria vibráciám aromatického jadra, kým *N*-benzylderiváty *III*, *IV* majú absorpčné pásy pri 1500  $\text{cm}^{-1}$  a absorpčné maximum slabšej intenzity nad 3030  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}$  — aromat.).

Acetyláciou sa získali tieto produkty: nitril kyseliny tetra-*O*-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-*D*-glukónovej (*VI*), nitril kyseliny penta-*O*-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-*D*-glukoheptónovej (*VII*), nitril kyseliny penta-*O,N*-acetyl-2-dezoxy-2-benzylamino-*D*-glukónovej (*VIII*), nitril kyseliny hexa-*O,N*-acetyl-2-dezoxy-2-benzylamino-*D*-galaktoheptónovej (*IX*), nitril kyseliny hexa-*O*-acetyl- $\alpha$ -*D*-manoheptónovej (*X*) (obr. 2) a nitril kyseliny penta-*O,N*-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-*D*-glukónovej (*XI*) (obr. 3), ktoré v infračervených spektrách pri 2230—2250  $\text{cm}^{-1}$  vykazujú veľmi slabý absorpčný pás, a to iba pri podstatne zvýšených koncentráciách. Túto skutočnosť možno najpriateľnejším spôsobom vysvetliť tak, že nitrilová skupina je v dôsledku prítomných elektronegatívnych skupín  $\text{CH}_3\text{CO—O—}$ , resp. skupín  $\text{CH}_3\text{CO—N—}$  natoliko depolarizovaná, že v spomínanej oblasti dáva len nepatrný absorpčný pás [18]. Eventualitu, že by sa zlúčeniny *VI*, *VII*, *VIII*, *IX*, *X* a *XI* mohli vyskytovať vo forme iminolaktónov, vylučuje pozorovanie, že sa v infračervených spektrách týchto látok nevyskytujú absorpčné pásy v oblasti 1640—1660  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré sú charakteristické pre skupinu  $\text{—N=C—}$  (obr. 2 a 3). Pri týchto látkach sa charakteristické intenzívne absorpčné maximá karbonylovej skupiny  $\text{—O—CO—}$  vyskytujú pri 1740—1760  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré v prípade *VI* a *VII* tvoria dublet. Absorpčný pás pri látkach *VI* a *VII*, ktorý sa vyskytuje pri 3350  $\text{cm}^{-1}$ , prislúcha valenčným vibráciám skupiny  $\text{—NH—}$ . Skupiny  $\text{—N—CO—}$  pri látkach *VIII*, *IX* a *XI* vykazujú absorpčný pás pri 1680  $\text{cm}^{-1}$  [23]. Ďalšie charakteristické absorpčné pásy prislúchajúce acetylovej skupine sú pri 1220—1250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{—CO—O—}$ ) a pri 1380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{—CH}_3$ ).



Obr. 3. Infračervené spektrum nitrilu kyseliny penta-*O,N*-acetyl-2-dezoxy-2-fenylamino-*D*-glukónovej (*XI*).

## ИЗУЧЕНИЕ НИТРИЛОВ 2-ДЕЗОКСИ-2-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ АЛЬДОНОВЫХ КИСЛОТ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

В. Билик, Ю. Алфелди, И. Ежо

Химический институт Словацкой академии наук, лаборатория моносахаридов,  
Братислава

В работе изучалось поглощение нитриловой группы некоторых нитрилов 2-дезоксид-2-фениламино- или же 2-бензиламинопроизводных альдоновых кислот в инфракрасной области 2230—2250  $\text{cm}^{-1}$ . Было найдено, что 2-фениламинопроизводные имеют более интенсивную полосу поглощения, чем 2-бензиламинопроизводные. После превращения этих соединений на ацетилпроизводные сохраняется ациклическая структура и поглощение  $-\text{C}\equiv\text{N}$  группы наблюдается только при значительно повышенных концентрациях.

*Перевела Т. Диллингерова*

## A CONTRIBUTION TO THE STUDY ON DERIVATIVES OF 2-DEOXY-2-AMINOALDONIC ACID NITRILES BY MEANS OF INFRA-RED SPECTROSCOPY

V. Bílik, J. Alföldi, I. Ježo

Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Department of  
Monosaccharides, Bratislava

This paper deals with the absorption of the nitrile group of some 2-deoxy-2-phenylamino- and 2-benzylaminoaldonic acid nitrile derivatives, respectively, in the 2230 — 2250  $\text{cm}^{-1}$  range. It has been found that 2-phenylamino derivatives exhibit a more intense absorption than the 2-benzylamino derivatives do. These compounds having been converted to the proper acetyl derivatives, their structure remains unchanged and the absorption of the  $-\text{C}\equiv\text{N}$  group could be observed at remarkable higher concentrations only.

*Translated by Z. Votický*

### LITERATÚRA

1. Kuhn R., Kirschenlohr W., *Angew. Chem.* **67**, 786 (1955).
2. Kuhn R., Kirschenlohr W., *Ann.* **600**, 115 (1956).
3. Kuhn R., Kirschenlohr W., *Ann.* **600**, 126 (1956).
4. Kuhn R., Kirschenlohr W., Bister W., *Angew. Chem.* **69**, 60 (1957).
5. Kuhn R., Fischer H., *Ann.* **612**, 65 (1958).
6. Kuhn R., Fischer H., *Ann.* **617**, 88 (1958).
7. Kuhn R., Bister W., *Ann.* **617**, 92 (1958).
8. Kuhn R., Jochims C. J., *Ann.* **641**, 143 (1961).
9. Kuhn R., Baschang G., *Ann.* **628**, 193 (1959).
10. Kuhn R., Fischer H., *Ann.* **641**, 152 (1961).
11. Kuhn R., Bister W., Fischer H., *Ann.* **617**, 109 (1958).

12. Kuhn R., Jochims C. J., *Ann.* **628**, 172 (1959).
13. Kuhn R., Bister W., *Ann.* **602**, 217 (1959).
14. Kuhn R., Jochims C. J., *Ber.* **96**, 983 (1963).
15. Kuhn R., Weiser D., Fischer H., *Ann.* **628**, 206 (1959).
16. Sensi P., Gallo G. G., *Gaz. chim. ital.* **85**, 224 (1955).
17. Sensi P., Gallo G. G., *Gaz. chim. ital.* **85**, 235 (1955).
18. Kitson R. E., Griffith N. E., *Anal. Chem.* **24**, 334 (1952).
19. Allan Z. J., *Chem. listy* **48**, 873 (1954).
20. Allan Z. J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **19**, 1242 (1954).
21. Honeyman J., Tachtell A. R., *J. Chem. Soc.* **1950**, 967.
22. Butler K., Smith F., Stacey M., *J. Chem. Soc.* **1949**, 3371.
23. Sokolowski J., Szafranek J., *Roczniki chem.* **40**, 29 (1966).

Do redakcie došlo 1. 2. 1967

V revidovanej podobe 17. 6. 1967

*Adresa autorov:*

*RNDr. Vojtech Bilik, CSc., Ing. Juraj Alföldi, doc. Dr. Ing. Ivan Ježo, CSc.,  
Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.*