

Aminolýza sacharózy (V) Reakcia sacharózy s vodným roztokom etanolamínu

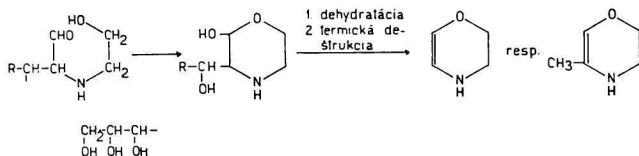
I. JEŽO, I. LUŽÁK

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie chémie monosacharidov,
Bratislava*

Uskutočnili sme aminolýzu sacharózy reakciou s vodnými roztokmi etanolamínu za zvýšených teplôt. Zo zmesi báz sme izolovali a identifikovali etyléndiamín, 1-etylpiperazín, 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-1,4,5,6-tetrahydroypyrazín, 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)-1,4,5,6-tetrahydroypyrazín, 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolín, 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-1,4-dihydroypyrazín a látku sumárneho zloženia $C_{11}H_{21}N_3O_2$. Vznik uvedených zlúčenín sme vysvetlili pomocou reakčného mechanizmu, ktorý sme navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku za zvýšených teplôt.

Na základe doteraz získaných výsledkov pri aminolýze sacharózy [1—4] predpokladáme, že aj v prípade reakcie sacharózy s vodnými roztokmi etanolamínu za zvýšených teplôt dochádza najprv k hydrolýze sacharózy za vzniku D-glukopyranózy a D-fruktofuranózy a potom k reakcii spodín hydrolýzy s etanolamínom za vzniku *N*-(2-hydroxyetyl)-D-glukozamínu, resp. *N*-(2-hydroxyetyl)-D-fruktozylamínu.

S ohľadom na to, že pri *N*-(2-hydroxyetyl)-D-glukozamíne je daná možnosť tvorby 2-hydroxy-3-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)morfolínu, očakávali sme, že sa nám po ukončení reakcie podarí zo zmesi báz izolovať alebo 2,3-dihydro-1,4-oxazín, alebo jeho 5-metylhomológ:



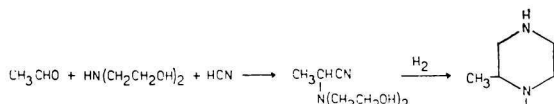
Tento predpoklad sme však nemohli experimentálne potvrdiť, pretože namiesto očakávaných derivátov 1,4-oxazínu sme (okrem iných látok) získali 1-etylpiperazín, 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)-1,4,5,6-tetrahydroypyrazín a 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-1,4,5,6-tetrahydroypyrazín.

Z tejto skutočnosti vyplýva, že už *N*-(2-hydroxyetyl)-D-glukozamín alebo až z neho vzniknutý 2,3-dihydro-1,4-oxazín, resp. jeho 5-metylhomológ zreagujú ihneď s ďalšou molekulou etanolamínu, takže po kondenzácii a termickej deštrukcii bočného reťazca vzniká alebo 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)-1,4,5,6-tetrahydroypyrazín, alebo 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-1,4,5,6-tetrahydroypyrazín. (Pri vzniku 1-etylpiperazínu treba okrem intermolekulovej kondenzácie a termickej deštrukcie bočného reťazca predpokladať aj disproporcionáciu v zmysle nevratnej katalýzy.)

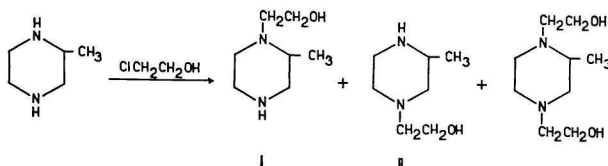
Štruktúru pyrazínových derivátov vzniknutých pri aminolýze sacharózy sme stanovili tak, že sme tieto zlúčeniny najprv previedli katalytickou hydrogenáciou na piperazínové deriváty a potom sme porovnali ich infračervené spektrá s infračervenými spektrami autentických vzoriek.

Autentické piperazínové deriváty sme pripravili takto:

a) Streckerovou reakciou z dietanolamínu, kyanovodíka a acetaldehydu sme získali *N*-bis(2-hydroxyetyl)- α -aminopropionitril, ktorý katalytickou hydrogenáciou poskytol 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín (*I*):

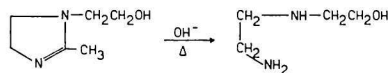


b) Reakciou 2-metyl-piperazínu s etylénechlórhydrínom vzniká zmes báz z ktorej možno opatrnou frakčnou destiláciou získať 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín (*I*), 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)piperazín (*II*) a 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín (*III*):

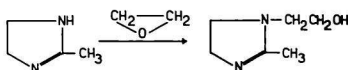


Štruktúru 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolínu sme stanovili takto:

i) Alkalicou hydrolýzou bázy izolovanej zo zmesi produktov aminolýzy sacharózy sme získali *N*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamín (*IV*):



ii) Reakciou 2-metyl-2-imidazolínu s etylénoxidom vzniká 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolín (*V*), ktorého infračervené spektrum bolo totožné s infračerveným spektrom skúmanej látky:



Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Pracovný postup

Do roztoku 50 g (0,146 mólu) sacharózy v 100 ml vody sa prileje roztok 61 g (1 mól) etanolamínu v 150 ml vody a reakčná zmes sa 18 hodín zahrieva v autokláve na požadovanú teplotu. Po skončení reakcie sa vychladnutá reakčná zmes vyberie z autoklávu, doplní sa vodou na objem 500 ml a nasýti sa pridaním 350 g bezvodkej potaše. Vylúčený produkt sa vyextrahuje chloroformom, extrakt sa vysuší bezvodou potašou, rozpúšťadlo sa oddestiluje a destilačný zvyšok sa podrobí frakčnej destilácii, pričom sa chytajú frakcie:

I. frakcia s b. v.₁₂₋₂₀ do 100 °C,

II. frakcia s b. v.₁₀ nad 100 °C.

Výsledky frakčnej destilácie sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1

Teplota °C	% váh.	
	b. v. ₁₂₋₂₀ do 100 °C	b. v. ₁₀ nad 100 °C
120	52,80	3,90
140	19,30	6,20
160	19,30	8,70
180	14,00	12,10
200	13,40	16,20
220	9,30	21,50
240	6,80	31,70
260	6,36	29,40
280	6,36	15,20

Frakčná destilácia a zloženie I. frakcie

Spojené destiláty s bodom varu do 100 °C/12 — 20 torr sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely zhrnuté v tab. 2.

a) Etyléndiamín

Po redestilácii sme získaný produkt charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami: b. v.₇₄₅ = 116 — 118 °C; b. t._{2pikrát} = 239 — 240 °C (r) (voda); b. t._{H₂PtCl₆} = 252 — 253 °C (r) (voda + etanol); b. t._{diacetyl} = 171 — 172 °C (benzén).

Pre $C_2H_8N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 518,31$)

vypočítané: 32,44 % C, 2,72 % H, 21,62 % N;
zistené: 32,56 % C, 2,81 % H, 21,44 % N.

Tabuľka 2

Bod varu °C/torr	Výťažok		Zloženie frakcie (charakteristika)
	g	%	
78—85	3,88	4,27	nebázický podiel
85—110	4,89	5,38	medzifrakcia
110—163/745	14,42	15,87	etyléndiamín ^a
163—170/745	7,55	8,30	zmes etyléndiamínu a etanolamínu ^b
170—173/745	39,74	43,73	etanolamín ^c
173—180/745	3,70	4,07	medzifrakcia
nad 180/745	16,70	18,37	pridané do II. frakčnej destilácie

Pre $C_2H_8N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ($M = 487,95$)

vypočítané: 39,98 % Pt;
zistené: 39,80 % Pt.

Zmesný bod topenia 1,2-diacetylderivátu s autentickým 1,2-diacetylderivátom [5; nedával nijakú depresiú. Literatúra [5] udáva b. v. = 116,5 °C; b. v. hydrát = 118 °C] b. t._{pikrát} = 233 — 235 °C (r); b. t._{diacetyl} = 172 — 173 °C (r).

b) Zmes etyléndiamínu a etanolamínu

Zmes etyléndiamínu a etanolamínu sme vo forme pikrátov rozdelili frakčnou kryštalizáciou v pomere asi 1 : 5 na dipikrát etyléndiamínu a na pikrát etanolamínu.

Obidva pikráty sme charakterizovali stanovením zmesných bodov topenia, pričom dipikrát etyléndiamínu nedával nijakú depresiú s autentickým pikrátom [5] podobne ako pikrát etanolamínu s autentickým pikrátom etanolamínu [6].

c) Etanolamín

Redestiláciou prečistený produkt mal tieto fyzikálnochemické konštanty: b. v.₇₄₅ = 170 — 172 °C; $n_D^{22} = 1,4588$; $d_4^{22} = 1,017$; b. t._{pikrát} = 159 — 160 °C (etanol).

Pre $C_2H_7NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 290,19$)

vypočítané: 33,12 % C, 3,47 % H, 19,31 % N;
zistené: 33,16 % C, 3,56 % H, 19,40 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom [6] nevykazoval nijakú depresiu. Literatúra [6] udáva b. t._{pikrát} = 159,5 °C. Literatúra [7] udáva b. v.₇₅₇ = 171 °C; d^{20} = 1,022. Literatúra [8] udáva n_D^{20} = 1,4539.

Frakčná destilácia a zloženie II. frakcie

Spojené destiláty s bodom varu nad 100 °C/10 torr sme vákuovou frakčnou destiláciou rozdelili na podiely zhrnuté v tab. 3.

Tabuľka 3

Bod varu °C/torr	Výťažok		Zloženie frakcie (charakteristika)
	g	%	
60—76/15	1,52	1,33	medzifrakcia
77—87/15	5,81	5,08	1-etylpipezazín ^a
88—106/15	2,07	1,81	medzifrakcia
76—90/0,01	22,87	20,01	2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)- -1,4,5,6-tetrahydropyrazín ^b
90—95/0,01	3,00	2,62	medzifrakcia
95—115/0,01	8,10	7,08	1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl- -1,4,5,6-tetrahydropyrazín a 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2- -imidazolín ^c
115—120/0,01	3,05	2,66	medzifrakcia
120—125/0,01	23,86	20,88	1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imi- -dazolín ^d
125—140/0,01	4,12	3,60	1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl- -1,4-dihydropyrazín ^e
140—145/0,01	1,05	0,91	medzifrakcia
145—160/0,05	18,70	16,36	1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl- -1,4-dihydropyrazín a C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ ^f
	20,10	17,59	destilačný zvyšok

a) 1-Etylpipezazín

Produkt prečistený cez pikrát sme charakterizovali takto: b. v.₇₄₇ = 156 °C; n_D^{20} = 1,4605; d_4^{20} = 1,0059; b. t._{2pikrát} = 255 — 257 °C (r) (voda); b. t._{tartarát} = 229 až 230 °C (r) (voda).

Pre $C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 572,40$)

vypočítané: 37,77 % C, 3,52 % H, 19,58 % N;
zistené: 37,62 % C, 3,53 % H, 19,70 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom [9] nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [9] udáva b. t._{pikrát} = 257 °C.

Literatúra [10] udáva b. v. = 155 — 158 °C.

б) 2-Metyl-4-(2-hydroxyetyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrazín

Po prečistení látky cez pikrát sme získali produkt, ktorý sme definovali týmito fyzikálnochemickými konštantami: b. v.₁₄ = 116 — 118 °C; $n_D^{21} = 1,5039$; $d_4^{20} = 1,0319$; b. t._{2pikrát} = 253 °C (r) (voda); b. t._{H₂PtCl₆} = 226 — 227 °C (r) (zriedený etanol).

Pre $C_7H_{14}N_2O$ ($M = 142,19$)

vypočítané: 59,13 % C, 9,92 % H, 19,70 % N;
zistené: 59,20 % C, 10,04 % H, 19,57 % N.

Pre $C_7H_{14}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 600,42$)

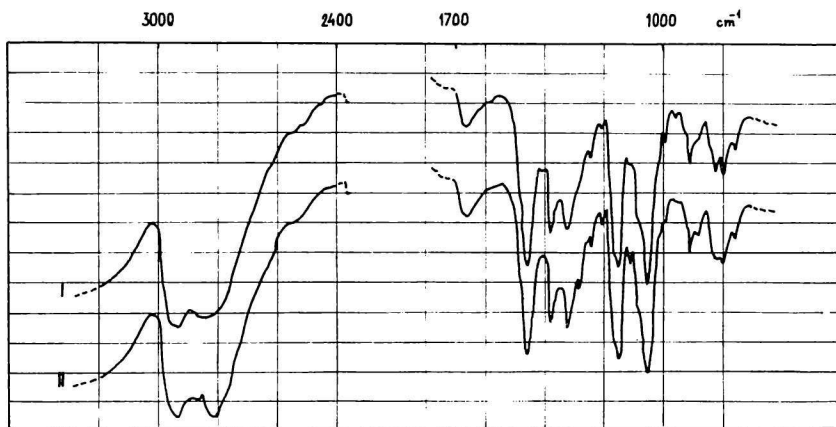
vypočítané: 38,01 % C, 3,36 % H, 18,66 % N;
zistené: 38,12 % C, 3,30 % H, 18,50 % N.

Pre $C_7H_{14}N_2O \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ ($M = 570,05$)

vypočítané: 34,22 % Pt;
zistené: 34,36 % Pt.

Hydrogenácia produktu

Roztok 6,5 g východiskovej bázy v 100 ml absolútneho etanolu sme za prítomnosti Raneyovho niklu 5 hodín hydrogenovali pri teplote 140 — 150 °C a počiatočnom tlaku



Obr. 1.

I. 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)piperazín z aminolýzy sacharózy (náter na KBr);
II. 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)piperazín — kontrolná vzorka (náter na KBr).

140 atm. Po skončení reakcie a obvyklom spracovaní reakčnej zmesi sme získali 4,1 g produktu s b. v.₁₀ = 113 — 114 °C; $n_D^{20} = 1,4944$; b. t._{2pikrát} = 237 — 239 °C (r) (voda).

Pre $C_7H_{16}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 602,42$)

vypočítané: 37,88 % C, 3,68 % H, 18,60 % N;
zistené: 37,80 % C, 3,76 % H, 18,52 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie) nevykazoval nijakú depresiu (obr. 1).

Príprava kontrolnej vzorky

1-(2-Hydroxyetyl)-2-metylpiperazín (I)

Do roztoku 52, 5 g (0,5 mólu) dietanolamínu v 150 ml dioxánu sa za chladenia a miešania 14,85 g (0,505 mólu) absolútneho kyanovodíka a po 1 hodinovom státi do reakčnej zmesi opatrne pridá 23,10 g (0,5025 mólu) čerstvo predestilovaného acetaldehydu tak, aby teplota neprekročila 15 °C. Po skončení reakcie sa získaný roztok vleje do autoklávu a po pridaní 10 g Raneyovho niklu sa 5 hodín hydrogenuje pri 200 °C a 100 atm počiatočného tlaku. Po vychladnutí reakčnej zmesi a odfiltrovaní katalyzátora sa filtrát podrobí vakuovej frakčnej destilácii, pričom sa chytajú frakcie:

I. frakcia s b. v.₁₀ = 60 — 80 °C,

II. frakcia s b. v.₁₀ = 110 — 150 °C.

Získané produkty sa podrobia redestilácii, čím sa získa:

a) z I. frakcie 4,2 g 1-etyl-2-metylpiperazínu s b. v.₇₅₈ = 163 — 165 °C; $n_D^{20} = 1,4608$; $d_4^{20} = 0,9554$; b. t._{2pikrát} = 245 — 247 °C (r) (etanol); b. t._{H₂PtCl₆} = 273 — 274 °C (r) (etanol + voda).

Pre $C_7H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 586,42$)

vypočítané: 38,91 % C, 3,78 % H, 19,11 % N;
zistené: 39,00 % C, 3,82 % H, 19,03 % N.

b) z II. frakcie 35,1 g, t. j. 48,8 % 1-(2-hydroxyetyl)-2-metylpiperazínu s b. v.₁₀ = 121 — 123 °C; $n_D^{20} = 1,4918$; $d_4^{30} = 1,0337$; b. t._{2pikrát} = 206 — 207 °C (r) (zriedený etanol).

Pre $C_7H_{16}N_2O$ ($M = 144,20$)

vypočítané: 58,30 % C, 11,18 % H, 19,43 % N;
zistené: 58,36 % C, 11,24 % H, 19,40 % N.

Pre $C_7H_{16}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 602,42$)

vypočítané: 37,88 % C, 3,68 % H, 18,60 % N;
zistené: 37,91 % C, 3,75 % H, 18,64 % N.

2-Metyl-4-(2-hydroxyetyl)piperazín (II)

a 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metylpiperazín (III)

Do roztoku 50 g (0,5 mólu) 2-metylpiperazínu v 100 ml 96 % etanolu sa pridá 20,93 g (0,26 mólu) etylénchlórhydrínu a reakčná zmes sa spracuje spôsobom uvedeným v [11] (metóda B). Z prefiltrovaného benzénového roztoku zmesi báz sa rozpúšťadlo oddestiluje a destilačný zvyšok sa frakciuje vo vákuu, pričom sa chytajú frakcie:

I. frakcia s b. v.₈ = 110 — 155 °C,

II. frakcia s b. v.₈ = 155 — 185 °C.

Opatrnou redestiláciou *I.* frakcie možno získať tieto podiely:

a) 17,70 g, t. j. 24,5 % 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)piperazínu (*II*) s b. v.₈ = 112 až 113 °C; $n_D^{19} = 1,4930$; b. t._{2pikrát} = 238 — 239 °C (r) (voda); b. t._{H₂PtCl₆} = 230 až 231 °C (r) (voda + etanol).

Pre C₇H₁₆N₂O (*M* = 144,20)

vypočítané: 58,30 % C, 11,18 % H, 19,43 % N;

zistené: 58,42 % C, 11,24 % H, 19,37 % N.

Pre C₇H₁₆N₂O · 2C₆H₃N₃O₇ (*M* = 602,42)

vypočítané: 37,88 % C, 3,68 % H, 18,60 % N;

zistené: 37,94 % C, 3,72 % H, 18,53 % N.

b) 6,10 g, t. j. 8,4 % zmesi 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazínu a 2-metyl-4-(2-hydroxyetyl)piperazínu s b. v.₈ = 113 — 119 °C.

c) 3,55 g, t. j. 4,9 % 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazínu (*I*) s b. v.₈ = 119 — 121 °C; $n_D^{21} = 1,4910$; b. t._{2pikrát} = 205 — 207 °C (r) (zriedený etanol).

Zmesný bod topenia pikrátu s pikrátom bázy pripravenej Streckerovou reakciou (pozri vyššie) nevykazoval nijakú depresiu.

Redestiláciou *II.* frakcie sa získa 10,6 g, t. j. 11,26 % 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazínu (*III*) s b. v.₉ = 178 — 183 °C; b. v._{0,001} = 120 — 122 °C; $n_D^{20} = 1,5035$; b. t._{2pikrát} = 219 — 220 °C (r) (voda).

Pre C₉H₂₀N₂O₂ (*M* = 188,26)

vypočítané: 57,42 % C, 10,71 % H, 14,88 % N;

zistené: 57,43 % C, 10,67 % H, 14,76 % N.

Pre C₉H₂₀N₂O₂ · 2C₆H₃N₃O₇ (*M* = 646,48)

vypočítané: 39,02 % C, 4,05 % H, 17,33 % N;

zistené: 39,15 % C, 4,09 % H, 17,30 % N.

c) Zmes 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-1,4,5,6-tetrahydropyrazínu a 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolínu

8,10 g surového produktu (b. v._{0,01} = 95 — 115 °C) v 750 ml absolútneho etanolu sme redukovali pridaním 60 g kovového sodíka. Po obvyklom spracovaní reakčnej zmesi sme získali 6,3 g produktu s b. v._{0,01} = 91 — 114 °C; b. t._{pikrát} = 200 — 226 °C (r) (zriedený etanol); $n_D^{21,5} = 1,5059$.

Zmes pikrátov sme frakčnou kryštalizáciou rozdelili v pomere asi 1 : 5 na pikrát 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazínu a na pikrát 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolínu.

1-(2-Hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín

Po obvyklom spracovaní pikrátu a opätovnom prečistení bázy vákuovou destiláciou sme bázu charakterizovali s b. v.₈ = 118 — 119 °C; $n_D^{20} = 1,4920$; b. t._{2pikrát} = 206 až 207 °C (r) (zriedený etanol).

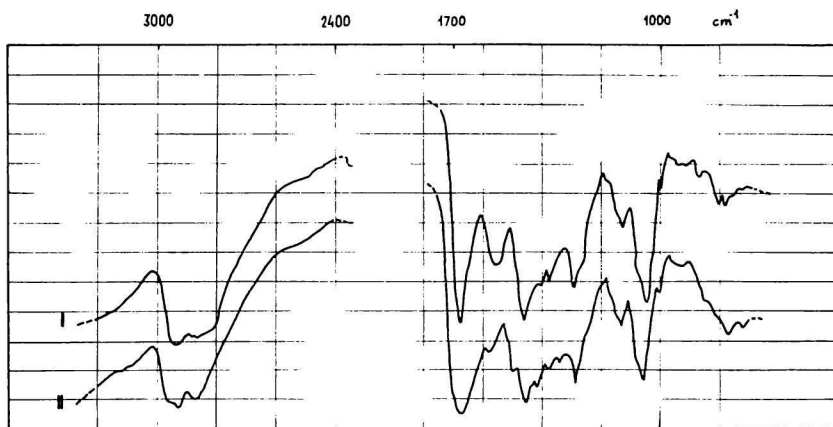
Pre $C_7H_{16}N_2O$ ($M = 144,20$)

vypočítané: 58,30 % C, 11,18 % H, 19,43 % N;
zistené: 58,17 % C, 11,23 % H, 19,28 % N.

Pre $C_7H_{16}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ ($M = 602,42$)

vypočítané: 37,88 % C, 3,68 % H, 18,60 % N;
zistené: 37,96 % C, 3,63 % H, 18,67 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri vyššie ad *b*) nevykazoval nijakú depresiu (obr. 2).



Obr. 2.

I. 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín — kontrolná vzorka (náter na KBr);
II. 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín z aminolýzy sacharózy (náter na KBr).

1-(2-Hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolín

Produkt získaný rozložením pikrátu sme charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami: b. $v_{0,01} = 116 - 119$ °C; b. $t_{\text{pikrát}} = 230 - 231$ °C (r) (voda).

Pre $C_6H_{12}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7 \cdot H_2O$ ($M = 375,29$)

vypočítané: 38,40 % C, 4,56 % H, 18,67 % N;
zistené: 38,56 % C, 4,50 % H, 18,58 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri nižšie ad *d*) potvrdil identitu oboch látok.

d) 1-(2-Hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolín

Produkt získaný dvojnásobnou redistiláciou mal b. $v_{0,01} = 117 - 119$ °C; b. $t_{\text{pikrát}} = 231 - 232$ °C (r) (voda); b. $t_{1/2H_2PtCl_6} = 166$ °C (r) (zriedený metanol).

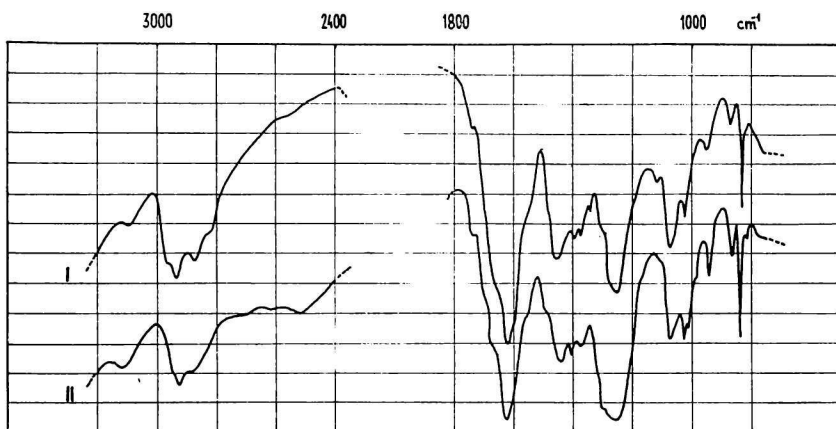
Pre $C_6H_{12}N_2O$ ($M = 128,16$)

vypočítané: 56,23 % C, 9,43 % H, 21,86 % N;
zistené: 56,18 % C, 9,46 % H, 21,91 % N.

Pre $C_6H_{12}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7 \cdot H_2O$ ($M = 375,29$)

vypočítané: 38,40 % C, 4,56 % H, 18,67 % N;
zistené: 38,28 % C, 4,65 % H, 18,56 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s pikrátom kontrolnej vzorky (pozri nižšie) nevykazoval nijakú depresiu (obr. 3).



Obr. 3.

- I. 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolín z aminolýzy sacharózy (náter na KBr);
II. 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolín — kontrolná vzorka (náter na KBr).

Hydrolyza produktu

Zmes 5,12 g (0,04 mólu) východiskovej bázy sa 20 hodín varí pod spätným chladičom s 20 ml 30 % vodného roztoku NaOH. Po skončení reakcie a vychladnutí reakčnej zmesi sa vylúčená báza vyextrahuje chloroformom, extrakt sa vysuší bezvodou potašou, prefiltruje sa a filtrát sa vákuove frakciuje.

Výťažok je 2,83 g, t. j. 68 % *N*-(2-hydroxyetyl)etyléndiamínu (IV) s b. v.₁₀ = 120 až 125 °C; $n_D^{20,5} = 1,4869$; b. t._{pikrát} = 218 — 219 °C (r) (voda).

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom [12] nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [12] udáva b. v.₁₀ = 123 °C (kor.); $n_D^{25} = 1,4851$; b. t._{pikrát} = 224 °C (r) (kor.).

Príprava kontrolnej vzorky

Do roztoku 14,60 g (0,174 mólu) 2-metyl-2-imidazolínu [13] v 100 ml 96 % etanolu sa pridá 8,4 g (0,191 mólu) etylénoxidu a reakčná zmes sa nechá cez noc stáť pri laboratórnej teplote. Po skončení reakcie sa etanol oddestiluje a destilačný zvyšok sa vákuove frakciuje.

Výťažok je 14,38 g, t. j. 64,5 % 1-(2-hydroxyetyl)-2-metyl-2-imidazolínu (V) s b. v.₁₀ =

= 162 — 166 °C (mierny rozklad); b. v._{0,001} = 109 — 110 °C; b. t._{pikrát} = 232 — 233 °C (r) (voda); b. t._{1/2H₂PtCl₆} = 165 — 166 °C (r) (zriedený etanol).

Pre C₆H₁₂N₂O (*M* = 128,16)

vypočítané: 56,23 % C, 9,43 % H, 21,86 % N;
zistené: 56,20 % C, 9,46 % H, 21,78 % N.

Pre C₆H₁₂N₂O · C₆H₃N₃O₇ · H₂O (*M* = 375,29)

vypočítané: 38,40 % C, 4,56 % H, 18,67 % N;
zistené: 38,35 % C, 4,62 % H, 18,69 % N.

Pre C₆H₁₂N₂O 1/2H₂PtCl₆ (*M* = 333,09)

vypočítané: 29,29 % Pt;
zistené: 29,47 % Pt.

e) 1,4-bis(2-Hydroxyetyl)-2-metyl-1,4-dihydropyrazín

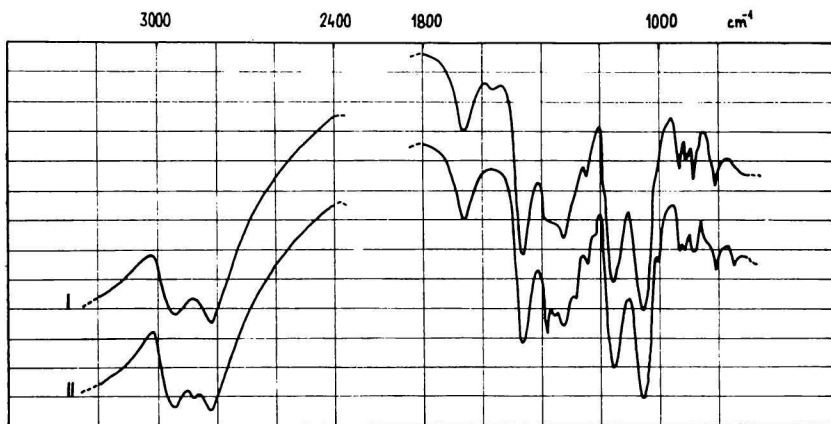
Redestiláciou prečistený produkt má b. v._{0,001} = 116 — 122 °C; *n*_D²⁰ = 1,5214; b. t._{pikrát} = 219 — 221 °C (r) (voda).

Pre C₈H₁₆N₂O₂ (*M* = 184,23)

vypočítané: 58,67 % C, 8,75 % H, 15,21 % N;
zistené: 58,42 % C, 8,98 % H, 15,12 % N.

Hydrogenácia produktu

Roztok 3,7 g východiskovej bázy v 100 ml absolútneho dioxánu sme za prítomnosti Raneyovho niklu hydrogenovali pri teplote 180 °C a počiatocnom tlaku 125 atm. Po obvyklom spracovaní reakčnej zmesi sme získali 2,6 g produktu s b. v._{0,001} = 119 — 121 °C; *n*_D²⁰ = 1,5041; b. t._{2pikrát} = 219 — 220 °C (r) (voda).



Obr. 4.

I. 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín z aminolýzy sacharózy (náter na KBr);
II. 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazín — kontrolná vzorka (náter na KBr).

Pre $C_9H_{20}N_2O_2$ ($M = 188,26$)

vypočítané: 57,42 % C, 10,71 % H, 14,88 % N;
zistené: 57,56 % C, 10,72 % H, 14,81 % N.

Pre $C_9H_{20}N_2O_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ ($M = 646,48$)

vypočítané: 39,02 % C, 4,05 % H, 17,33 % N;
zistené: 39,11 % C, 4,09 % H, 17,27 % N.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom (pozri vyššie ad *b*) nevykazoval nijakú depresiu (obr. 4).

f) Zmes 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-1,4-dihydropyrazínu
a látky zloženia $C_{11}H_{21}N_3O_2$

Frakciu s b. v._{0,05} = 145 — 160 °C sme najprv opatrnou frakčnou destiláciou rozdelili v pomere asi 1 : 5 na

I. frakciu s b. v._{0,1} = 148 — 153 °C,

II. frakciu s b. v._{0,1} = 163 — 168 °C.

1,4-bis(2-Hydroxyetyl)-2-metyl-1,4-dihydropyrazín

Redestiláciou I. frakcie sme získali produkt s b. v._{0,001} = 119 — 120 °C; $n_D^{20} = 1,5206$;
b. t._{pikrát} = 220 — 221 °C (r) (voda).

Zmesný bod topenia získaného pikrátu s pikrátom 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-1,4-dihydropyrazínu získaného ad *e*) potvrdil identitu oboch zlúčenín.

Hydrogenáciou bázy, obdobne uskutočnenej ako v prípade ad *e*), sme získali produkt s b. v._{0,001} = 120 — 122 °C; $n_D^{20} = 1,5035$; b. t._{2pikrát} = 220 — 221 °C (r) (voda), ktorého zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom 1,4-bis(2-hydroxyetyl)-2-metyl-piperazínu (pozri ad *e*) nevykazoval nijakú depresiu.

Látka zloženia $C_{11}H_{21}N_3O_2$

Redestiláciou II. frakcie sme získali produkt, ktorý sme charakterizovali týmito fyzikálnochemickými konštantami: b. v._{0,001} = 125 — 127 °C; $n_D^{20} = 1,5327$; b. t._{3pikrát} = = 240 — 241 °C (r) (voda).

Pre $C_{11}H_{21}N_3O_2$ ($M = 227,30$)

vypočítané: 58,12 % C, 9,31 % H, 18,49 % N;
zistené: 57,95 % C, 9,21 % H, 18,66 % N.

Pre $C_{11}H_{21}N_3O_2 \cdot 3C_6H_5N_3O_7$ ($M = 914,62$)

vypočítané: 38,08 % C, 3,31 % H, 18,38 % N;
zistené: 38,17 % C, 3,24 % H, 18,53 % N.

Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Rauovej za elementárne analýzy, R. Justhovej za premeranie infračervených spektier a A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštant skúmaných látok. Na experimentálnej časti spolupracoval Z. Matrka.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (V)
РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЭТАНОЛАМИНА

И. Ежо, И. Лужак

Химический институт Словацкой академии наук, Лаборатория химии моносахаридов,
Братислава

При повышенных температурах был проведен аминолит сахарозы с водным раствором этаноламина. Из смеси оснований выделили и идентифицировали этилендиамин, 1-этилпиперазин, 1-(2-гидроксиэтил)-2-метил-1,4,5,6-тетрагидропиперазин, 2-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,4,5,6-тетрагидропиперазин, 1-(2-гидроксиэтил)-2-метил-2-имидазолин, 1,4-бис(2-гидроксиэтил)-2-метил-1,4-дигидропиперазин и вещества с общей формулой $C_{11}H_{21}N_3O_2$. Образование вышеприведенных веществ мы объяснили с помощью реакционного механизма, который был предложен для реакции сахарозы с водным раствором аммиака при повышенных температурах.

Preložila T. Dillingerová

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (V)
REAKTION DER SACCHAROSE MIT WÄSSERIGER ÄTHANOLAMINLÖSUNG

I. Ježo, I. Lužák

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Abteilung der Chemie der Monosaccharide, Bratislava

Es wurde die Aminolyse der Saccharose mit wässriger Äthanolaminlösung bei erhöhten Temperaturen durchgeführt.

Aus dem Basengemisch wurden folgende Verbindungen isoliert und identifiziert: Äthylendiamin, 1-Äthylpiperazin, 1-(2-Hydroxyäthyl)-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrazin, 2-Methyl-4-(2-hydroxyäthyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrazin, 1-(2-Hydroxyäthyl)-2-methyl-2-imidazolin, 1,4-Bis(2-hydroxyäthyl)-2-methyl-1,4-dihydropyrazin und eine Verbindung, deren Zusammensetzung der Summenformel $C_{11}H_{21}N_3O_2$ entspricht. Die Entstehung der obengenannten Verbindungen wurde mit Hilfe des Reaktionsmechanismus erklärt, wie dieser für die Reaktion der Saccharose mit wässriger Ammoniaklösungen bei erhöhten Temperaturen von den Autoren vorgeschlagen wurde.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
2. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **17**, 255 (1963).
3. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **17**, 865 (1963).
4. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **18**, 186 (1964).
5. Bailar J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 955 (1934).
6. Gabriel S., *Ber.* **21**, 570 (1888).
7. Knorr L., *Ber.* **30**, 912 (1897).
8. Knorr L., *Ber.* **30**, 1492 (1897).

9. Prelog V., Štěpán V., *Collection Czech. Chem. Commun.* **7**, 93 (1935).
10. Moore T. S., Boyle M., Thorn V. M., *J. Chem. Soc.* **1929**, 39.
11. McElvain S. M., Bannister L. W., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1129 (1954).
12. Kitchen L. J., Pollard C. B., *J. Org. Chem.* **8**, 342 (1943).
13. Hill A. J., Aspinall S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 822, 3195 (1939).

Do redakcie došlo 15. 6. 1964

Adresa autorov:

Dr. inž. Ivan Ježo, C. Sc., inž. Ivan Lužák, Chemický ústav SAV, Oddelenie chémie monosacharidov, Bratislava, Mlynské nivy 37.