

gal kapcsolatos, feltétlenül az egyenlet fizikailag indokolatlan alkalmazására vezethető vissza. A Langmuir-egyenlet alkalmazásának csak a homogén karakterisztika tartományban van fizikai értelme, s csak itt remélhetjük, hogy az egyenlet  $\varphi_a$  állandója fizikai értelmezésének megfelelő, numerikusan is helyes eredményt adjon. Ha Langmuir egyenletét azonos adszorptívum különböző hőmérsékletű izotermáira nem azonos s nem a homogén karakterisztika borítottság-tartományában alkalmazzuk, akkor a számított  $\varphi_a$ -k szembe-tűnő hőmérsékletfüggést mutatnak, s csupán számolási értéknek s nem fizikai mennyiségeknek tekinthetők.

Az I. táblázat adataival nemcsak a monomolekulás adszorpció tényét kívánjuk bizonyítani, hanem igyekeztünk arra is rámutatni, hogy a Langmuir-egyenlet — a vázolt feltételek mellett — kitűnően alkalmazható a monomolekulás borítottság meghatározására. Ezt a lehetőséget következő közleményünkben fontos adatként fogjuk felhasználni.

### Összefoglalás

Az I. közleményünkben kizárólag matematikai megfontolások alapján alkalmazott

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p} \frac{dp}{da} - 1$$

adszorpciós izoterma differenciálegyenletnek fizikai értelmezést adtunk. Kimutattuk, hogy a

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[ \frac{a_d}{a_a} \frac{1}{p_r} \right]$$

## A szaliciloil-populin és szaliciloil-szalicin szintézisére irányuló kísérletek

### A triacetil-levoglukozán egy új képződéséről

† ZEMPLÉN GÉZA, BOGNÁR REZSŐ és † PONGOR GÁBOR\*

*Charaux* és *Rabaté* 1942-ben<sup>1</sup> a hazánkban is honos rezgőnyárfa (*Populus tremula* L.) leveleinek kloroformos kivonatából az ismert szalicin („szalikozid”) mellett két új kristályos glukozidot állítottak elő, amelyek természetes szalicin-származékoknak bizonyultak. Az egyiket „szalicil-populozid”-nak, a másikat „szalicil-szalikozid”-nak nevezték el, de célszerűbbnek látszik e vegyületeket mint populin, illetve szalicin származékokat *szaliciloil-populin*-nak (I), illetve *szaliciloil-szalicin*-nak (II) nevezni.

\* A dolgozatban közölt kísérleteket 1944-ben a Műegyetem Szerves-Kémiai Tanszékén (Budapest) végeztük és ezek részét képezték *Pongor Gábor* bölcsészdoktori értekezésének.

<sup>1</sup> *C. Charaux, J. Rabaté: J. Pharm. Chim., (9), 2 (133), 289. 1942.; Chem. Zbl., 133. 2599. 1942.*

összefüggéssel az ún.  $\Delta\lambda$  karakterisztikus függvényt lehet meghatározni, mely hasonlóan a Polányi-féle  $\varepsilon$  karakterisztikához, független a hőmérséklettől. A  $\Delta\lambda$  karakterisztika az adszorbens felület valódi szabad entalpia változását tartalmazza, s az ezen alapuló adszorpciós izoterma-egyenletek nagyságrendileg felülmúlják a hagyományos, monomolekulás adszorpcióra érvényes izoterma-egyenletek teljesítőképességét.

### Gasadsorption (Dampfadsorption) auf inhomogen aktiven festen Oberflächen, II. J. Tóth

Es wurde der in der ersten Mitteilung angewandten Differentialgleichung

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1$$

eine physikalische Deutung gegeben. Es wurde bewiesen, daß nach der Gleichung

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[ \frac{a_d}{a_a} \frac{1}{p_r} \right]$$

eine sog. charakteristische Funktion  $\Delta\lambda$  definiert werden kann, welche der Polányischen Funktion  $\varepsilon$  ähnlich von der Temperatur unabhängig ist. Die Funktion  $\Delta\lambda$  enthält die wahre freie Enthalpieänderung der Oberfläche. Die Leistungsfähigkeiten der auf Grund der Funktion  $\Delta\lambda$  abgeleiteten neuen Isothermengleichungen sind gröberordnungsmäßig besser, als die der anderen bisher bekannten Gleichungen.

Nagykanizsa, Kőolajbányászati Tudományos Laboratórium.

Érkezett: 1960. I. 20.

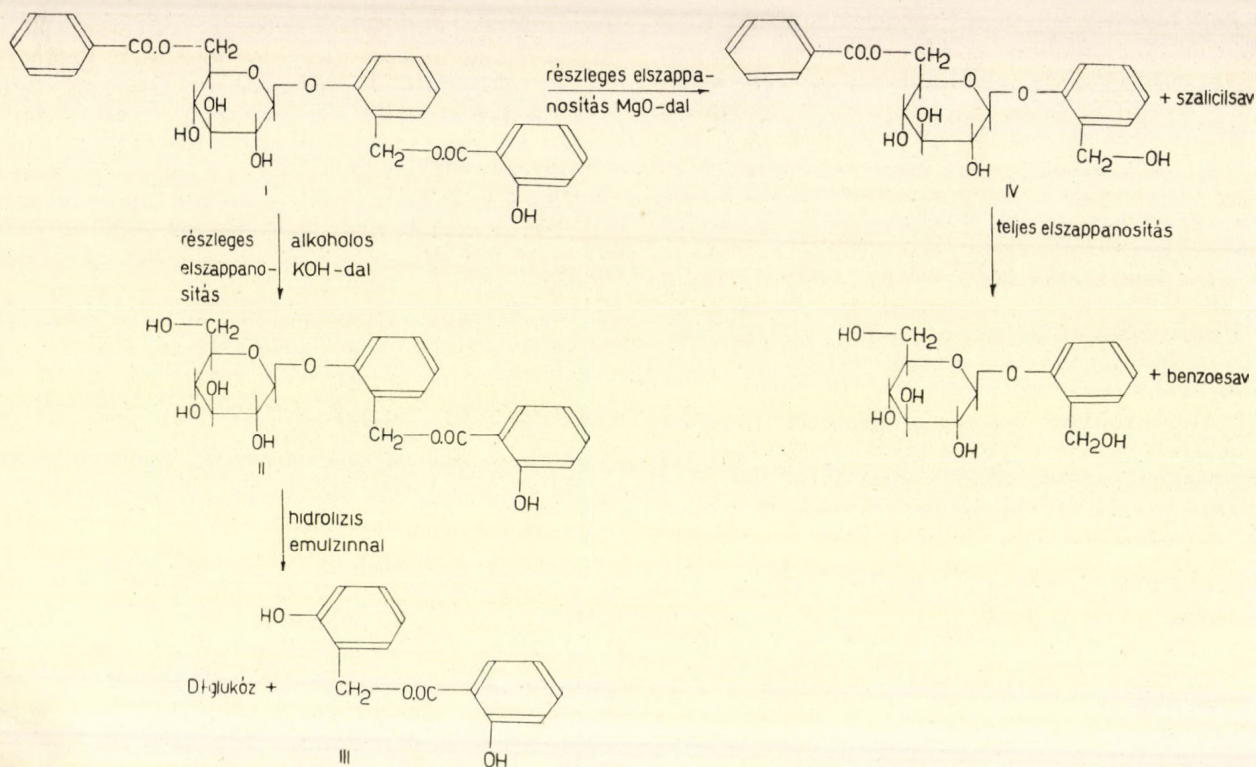
A francia szerzők a vegyületek valószínű szerkezetét az alábbi átalakítások, illetve hidrolitikus lebontások alapján állapították meg:

A levélből először alkoholos kivonatot készítettek, ezt vízre cserélték és a vizes oldatot éteres kirázás után kloroformmal extrahálták. A kloroformos extrakt szabad populint nem tartalmazott, ezért feltehető, hogy a populin tulajdonképpen másodlagos (szekundér) glukozidja a növénynek és a szaliciloil-populinból keletkezik a szalicilsav részleges hidrolízise folytán. A szaliciloil-szalicin ugyancsak másodlagos szekundér glukozid, amely szintén a szaliciloil-populinból keletkezik a benzoil-csoport hidrolízise révén.

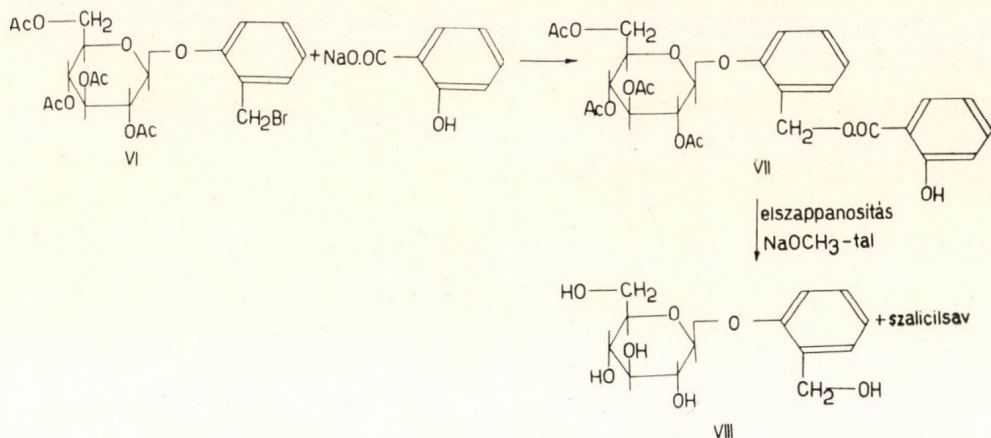
Kísérleteink a szaliciloil-szalicin és szaliciloil-populin szintézisére irányultak.

Sikerült szintetizálni az egyszerűbb szerkezetű





I szaliciloil-populin = [6-benzoil-glukozil]-szaliciloil-szaligenin; II szaliciloil-szalicin; III szaliciloil-szaligenin;  
IV populin = 6-benzoil glukozil-szaligenin; V szalicin



VI tetraacetyl-szalicin bromid; VII szaliciloil-szalicin-tetraacetát; VIII szalicin

szaliciloil-szalicin tetraacetátját az ismert tetraacetil-szalicinbromid (VI)<sup>2</sup> és nátriumszalicilát reakciójával. A kiindulási anyagokat molarányban véve absz. benzolban forraltuk és igen jó (kb. 80%-os) termeléssel kaptuk az alkoholból jól kristályosodó szaliciloil-szalicin-tetraacetátot (VII); op.: 163°; forgatóképesség:  $[a]_D = +46,1^\circ$  (kloroformban,  $c = 0,24$ ). A vegyület nátriummetilátos elszappanosítása szalicinhez (VIII) vezetett.

A szaliciloil-populin, illetve származékai elő-

állítására több lehetőség kínálkozik. Mi ezek közül a következő utat választottuk: A triacetil-populinbromidot akartuk a fenti reakció mintájára nátriumszaliciláttal kondenzálni és így a szaliciloil-populin triacetátjához, továbbacetilezve a tetraacetáthoz jutni.

A triacetil-populin-bromid előállításához szükséges triacetil-dezoxi-populin előállítását két különböző módon próbáltuk megoldani, amelyek közül az alábbi vezetett a kívánt eredményre:

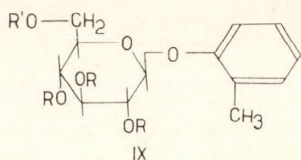
Richtmyer és Yeakel szerint<sup>3</sup> előállítottuk a

<sup>2</sup> A. Kunz: J. Amer. Chem. Soc., 48. 262. 1926.

<sup>3</sup> Richtmyer, Yeakel: J. Amer. Chem. Soc., 56. 2495. 1934.



deoxipopulint (IXb)  $\beta$ -o-krezil-glukozidból (IXa)<sup>4</sup> részleges benzoilezéssel, majd a terméket acetileztük ecetsavanhidriddel vízmentes nátrium-acetát, illetve vízmentes piridin jelenlétében. Megkaptuk a kívánt triacetil-deoxipopulint (1,3,4-triacetil-6-benzoil- $\beta$ -o-krezil-D-glukozid (IXc); op. 159–160°;  $[\alpha]_D = -12,0^\circ$  (kloroformban,  $c = 0,2$ ).



3. ábra

IXa  $\beta$ -o-krezil glukozid: R = R' = H  
 IXb deoxi-populin: R = H; R' = —OC—  
 IXc triacetil-deoxi-populin: R = —CO · CH<sub>3</sub>  
 R' = —OC—

A triacetil-deoxi-populin brómozását triacetil-populin-bromiddá (annak a reakciónak az analógiájára, ahogyan Kunz<sup>2</sup> tetraacetil-o-krezil-glukozidból a tetraacetil-szalicin-bromidot állította elő) és ennek kondenzálását Na-szaliciláttal még nem végeztük el.

A triacetil-deoxi-populin előállítására kipróbált másik út nem vezetett ugyan a kitűzött célhoz, de két érdekes és nem várt eredményt adott. Elképzelésünk az volt, hogy 1-bróm-2,3,4-triacetil-glukózt (X) kapcsoljunk o-krezollal (XI), és az így képződött 2,3,4-triacetil-glukozil-o-krezolt benzoilezzük a cukor-rész szabad 6-os hidroxilján.

A kísérletek eredménye a következő volt: az 1-bróm-triacetil-glukózt (X)<sup>5</sup> vizes-acetonos közegben lúg jelenlétében kapcsoljuk o-krezollal (XI). Kristályos o-krezil-glukozid triacetátot kaptunk (op.: 157–158°;  $[\alpha]_D = -21,9^\circ$ , kloroformban,  $c = 0,2$ ), amely elszappanosítva az ismert  $\beta$ -o-krezil-glukozidot, továbbacetilezve pedig az ugyancsak ismeretes és más úton is előállított tetraacetil- $\beta$ -o-krezil-glukozidot adta. A triacetil-o-krezil-glukozid benzoilezésekor azonban nem a várt 6-benzoil-2,3,4-triacetilglukozil-o-krezolt, vagyis az előbb leírt reakcióval kapott, igazolt szerkezetű triacetil-deoxi-populint kaptuk, hanem annak izomerjét. Az acetilmeghatározások igazolták, hogy mind a kiindulási anyagunkban, mind annak benzoilezett származékában három acetyl-csoport van. Feltehető, hogy a vizes-acetonos lúgos közegben végzett kapcsoláskor acetilvándorlás megy végbe úgy, mint ahogy az 1,2,3,4-tetraacetilglukóz gyenge alkáliák jelenlétében 1,2,3,6-tetraacetil-glukózzá rendeződik át<sup>6</sup>. Valószínű, hogy ennek analógiájára az 1-bróm-triacetil-glukóz és o-krezol kapcsolásakor 2,3,6-triacetil-o-krezil-glukozidot (XII) ad, ami benzoilezve 2,3,6-triacetil-4-benzoil-glukozil-o-krezolhoz (XIII) vezet.

<sup>4</sup> B. Helferich, Schmitz-Hillebrecht: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 66. 378. 1933.

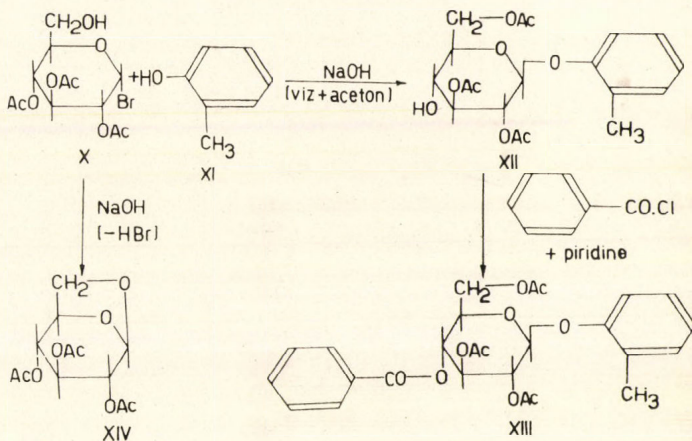
<sup>5</sup> G. Zemplén, A. Gerecs: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 64. 1545. 1931.

<sup>6</sup> B. Helferich, W. Klein: Ann., 450. 219. 1926.; 455. 173. 1927.

A másik figyelemre méltó eredménye a fenti glukozid-kapcsolásnak az volt, hogy a glukozid-képződés mellett triacetil-levoglukozán (XIV) — a glukozid kiperparálása után — aránylag kis kitermeléssel ugyan, de reprodukálhatóan azonos mennyiségben tudtuk a tiszta triacetil-levoglukozánt elkülöníteni.

A levoglukozán képződést úgy értelmezzük, hogy a glukozid-képzési reakcióhoz használt lúgos közegben az 1-brom-2,3,4-triacetilglukóz hidrogénbromidot veszít. A HBr kihasadás (elimináció) a vegyület 6-os helyzetű szabad hidroxiljának hidrogénje és az 1-es anomer szénatomon levő bróm között megy végbe.

Ez a reakció az 1–6 belső anhidrid-képzésnek, illetve a  $\beta$ -triacetil-levoglukozán keletkezésének és előállításának egyik új, eddig ismeretlen módja.



4. ábra

X 1-bromo-2,3,4-triacetil-D-glukóz; XI o-krezol; XII 2,3,6(?)-triacetil-glukozil-o-krezol; XIII 2,3,6-triacetil-4-benzoil-glukozil-o-krezol; XIV triacetil-levoglukozán = glukozán  $\alpha(1,5)$   $\beta(1,6)$  triacetát

## Kísérleti rész

Szalicilol-szalicil-tetraacetát (VII) ( $C_{28}H_{30}O_{13} = 574,52$ )

CaCl<sub>2</sub>-os csővel ellátott visszafolyó hűtőjű 100 ml-es gömblombikban 2,5 g tetraacetil-szalicin-bromidot (1 mol) és 0,78 g vízmentes nátriumszalicilátot (1 mol) oldottunk 60 ml absz. benzolban és 4 óra hosszat vízfürdőn forraltuk az elegyet. A forralás közben NaBr vált ki. A forralás végén a megsűrített oldatot vákuumban bepárooltuk, majd még kétszer alkoholt is lehajtottunk a maradékról. Az így kapott nyersteget (2,45 g) kb. 100 ml etilalkoholból kristályosítottuk. Kétszeri átkristályosítás után a fehér tűkben kristályosodó tiszta anyag súlya 2,2 g. Op.: 163 C°.

Redukálóképesség Bertrand szerint: Hidrolízis előtt nem fogyaszt KMnO<sub>4</sub>-ot. — Hidrolízis után 0,1600 g anyagra fogy 14,9 ml n/10 KMnO<sub>4</sub>. Ez 0,0488 g glukóznak felel meg (30,6%). Számított érték: 0,0501 g (31,3%) glukóz. Forgatóképesség:

$$[\alpha]_D^9 = \frac{1,11 \cdot 5}{0,1207} = +46,1^\circ \text{ (kloroformban)}$$

Acetyl-meghatározás: 4,0028 g bemérésre fogy 14,0 ml n/5 NaOH. Ez megfelel 0,1205 g = 29,9% acetylnek. Számított érték: 29,9%.



**Tetraacetyl-szalicilol-szalicin elszappanosítása szalicinná (VIII)**

0,5 g tetraacetyl-szalicilol-szalicinhez 8 ml absz. metanolt, s a keverék n/10 Na-metiláttal való semlegesítése után még további 1,0 ml Na-metilátot adtunk. 4 órai rázógépen való rázatás után az anyag oldatba ment; ekkor kis próbája vízben oldódik, ami arra mutat, hogy az elszappanosítás eredménye nem szalicilol-szalicin, mert az vízben nem oldódik. Jégeccel gyengén megsavanyítva 40 °C hőmérsékletű vízfürdőről vákuumban lehajtottuk a metanolt, a maradékot 2 ml meleg vízben oldottuk; két napi állás után a kivált fehér színű tús kristályokat leszivattuk (0,2 g). Op.: 195–196 °C. — A szalicinnal kevert anyag olvadáspontja depressziót nem mutatott.

**6-Benzoil-2,3,4-triacetyl-β-o-krezil-glukozid; dezoxi-populin triacetát (IX c) (C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> = 500,48)**

A dezoxi-populint (IX b) β-o-krezil-glukozidból (IX a) Richtmyer és Yeakel<sup>3</sup> szerint állítottuk elő. 1,0 g dezoxi-populinhoz 1 g vízmentes Na-acetátot és 5 ml ecetsavanhidridet adtunk és 1 óra hosszat vízfürdőn melegítettük az elegyet, majd 200 ml vízbe öntöttük. Másnap a fehér, szilárd terméket leszivattuk, vízzel mostuk, s CaCl<sub>2</sub>-os exsikkátorban megszáritva 17 ml alkoholból kristályosítottuk. 1,2 g anyagot kaptunk, olvadáspontja 156–157 °C. 20 ml alkoholból átkristályosítva az anyag (1,15 g) olvadáspontja 159–160 °C, ami további átkristályosítás után sem változik.

Előállítottuk a triacetyl-dezoxi-populint piridinben acetilezve is:

0,2 g dezoxi-populinhoz 1 ml absz. piridint és 1,5 ml ecetsavanhidridet adtunk és 24 óráig állni hagytuk a keveréket, majd az acetilező elegyet vákuumban ledesztilláltuk. A kapott száraz maradékot (0,28 g) 6 ml etilalkoholból kristályosítottuk (0,25 g). Olvadáspontja 159–160 °C, mely további átkristályosítással sem emelkedett.

A két úton előállított triacetyl-dezoxi-populint 1 : 1 arányban összekeverve olvadáspont-depressziót nem észleltünk.

Forgatóképessége:

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{0,24 \cdot 5}{0,1000} = -12,0^\circ \text{ (kloroformban).}$$

Redukálóképesség Bertrand szerint:

Hidrolízis előtt az anyag KMnO<sub>4</sub>-ot nem fogyaszt. — Hidrolízis után 0,1022 g bemért anyagra 11,0 ml n/10 KMnO<sub>4</sub> fogyott. Ennek megfelel 0,0359 g (35,1%) glukóz. Számított érték 0,0368 g (36,0%) glukóz.

Acetyl-meghatározás: 0,3949 g bemért anyagra fogy 11,7 n/5 NaOH. Ez megfelel 0,1007 g (25,5%) acetylnek. Számított érték: 25,8%.

Triacetyl-dezoxi-populin — és ugyanígy a dezoxi-populin is — Na-metiláttal elszappanosítva β-o-krezil-glukozidot ad.

**β-o-krezil-glukozid-triacetát (C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> = 396,38) (XII)**

24 g 1-bróm-2,3,4-triacetyl-glukózi és 7,0 g o-krezolt oldottunk 120 ml acetoneban és 23,8 ml 9%-os NaOH-ot adagoltunk hozzá. Éjjelen át rázógépen ráztuk az elegyet. Kb. 16 óras rázatás után a homogén, sárgás oldatot 700 ml jégeccel megsavanyított vízbe öntöttük. A kivált sárgás, pelyhes csapadékot másnap leszivattuk, a vizes anyalúgot a melléktermék későbbi feldolgozására félretettük, a kiszűrt anyagot pedig 10 ml etilalkoholból kristályosítottuk. A nyers-terméket — mely kb. 130 °C körül igen elmosódottan olvad — újra átkristályosítva, fehér tús halmazokban kristályosodó terméket kaptunk (1,3 g). Op.: 157–158 °C.

Keverék-olvadáspont β-o-krezil-glukoziddal jelentős olvadáspontcsökkenést mutat (143–144 °C).

Forgatóképessége:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0,21 \cdot 10}{0,0956} = -21,9^\circ \text{ (kloroformban).}$$

Redukálóképesség Bertrand szerint: Hidrolízis előtt KMnO<sub>4</sub>-ot nem fogyasztott. — Hidrolízis után 0,1057 g bemért anyagra fogy 14,1 ml n/10 KMnO<sub>4</sub>. Ez 0,0468 g (44,2%) glukóznak felel meg. Számított érték 0,0480 g (45,4%) glukóz.

Acetyl-meghatározás: 0,3522 g bemérésre fogy 1,3 ml n/5 NaOH; ez megfelel 0,1143 g, azaz 32,4% acetylnek. Számított érték 32,56%.

**Triacetyl-β-krezil-glukozid elszappanosítása**

A brómtiacetylglukóz és o-krezol kapcsolásával kapott 0,3 g triacetyl-β-o-krezil-glukozidhoz 4 ml absz. metanolt adtunk. Az anyag nem oldódott fel teljesen. Az elegyet n/10 Na-metiláttal neutralizáltuk, majd további 1,0 ml n/10 Na-metilátot adtunk hozzá. 1 órai rázógépen való rázatás után a triacetyl-β-o-krezil-glukozid teljesen oldatba ment, s tiszta oldatot kevés jégeccel megsavanyítva vákuumban bepároltuk, kétszer absz. alkoholt hajtottunk le róla, s a száraz maradékot 1,5 ml vízből kristályosítottuk.

Az anyag (0,15 g) olvadáspontja 161–162 °C. Másodszori átkristályosítás után az olvadáspont 162–163 °C. Az anyag β-o-krezil-glukoziddal olvadáspont-csökkenést nem mutat.

**Triacetyl-β-o-krezil-glukozid acetilezése**

0,2 g triacetyl-β-o-krezil-glukozidot 0,2 g vízmentes Na-acetáttal és 0,8 g ecetsavanhidriddel 1 óra hosszat melegítettük vízfürdőn, majd 80 ml vízbe öntöttük, s a pelyhes csapadékot másnap megszürtük. CaCl<sub>2</sub>-os exsikkátorban megszáritottuk és 4 ml etilalkoholból kristályosítottuk. 0,15 g anyagot kaptunk, melynek olvadáspontja 143–144 °C. A keverék-olvadáspont meghatározás más úton előállított tetraacetyl-β-o-krezil-glukoziddal depressziót nem mutatott.

Az általunk előállított tiszta tetraacetyl-β-o-krezil-glukozid olvadáspontját 145 °C-nak találtuk (irodalmi adat: 141 °C<sup>4</sup>).

**Monobenzoil-triacetyl-β-o-krezil-glukozid (C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> = 500,48) (XIII)**

Az 1-bróm-2,3,4-triacetyl-glukóz és o-krezol lúgos kapcsolásával kapott 0,4 g triacetyl-β-o-krezil-glukozidot 2 ml absz. piridinben oldottuk; az oldathoz jégűtés mellett apránként 0,28 g benzoilkloridot adtunk. Egy napig szobahőmérsékleten állt az elegy, majd 20 ml jeges vizet adtunk hozzá. Másnapra a benzoilezett termék megszilárdult. Leszivattva s exsikkátorban CaCl<sub>2</sub> felett megszáritva 4 ml etilalkoholból kristályosítottuk. Kaptunk 0,5 g kristályos terméket, mely 141–142 °C-on olvadt. Átkristályosításra selymes fényű, hosszú tűkből álló kristály-csomókat kaptunk (0,48 g).

Op.: 142–143 °C.

Keverék-olvadáspont meghatározások: Az anyag a kiindulási anyaggal, hasonlóképpen az előzőleg leírt 6-benzoil-2,3,4-triacetyl-β-o-krezil-glukoziddal (más néven: triacetyl-dezoxi-populin, — előállítását l. előbb) jelentős olvadáspont-csökkenést mutatott.

Forgatóképessége:

$$[\alpha]_D^{24} = + \frac{0,60 \cdot 5}{0,1039} = +28,8^\circ \text{, kloroformban.}$$

Redukálóképesség Bertrand szerint: Hidrolízis előtt KMnO<sub>4</sub>-ot nem fogyaszt. — Hidrolízis után 0,1083 g anyag 11,6 ml n/10 KMnO<sub>4</sub>-ot fogyaszt. Ez megfelel 0,0380 g (35,1%) glukóznak. A bemérésre számított érték 0,0390 g (36,0%) glukóz.

Acetyl-meghatározás: 0,3944 g bemért anyagra fogy 11,87 ml n/5 NaOH, ami 0,1021 g acetylnek felel meg. Így a mért acetyl-tartalom 25,9%; számított eredmény: 25,8%. — Az acetyl-meghatározást Freudenberg szerint<sup>7</sup> végeztük. Pentabenzoil-glukózból és oktacetil-cellobiózból előállított megfelelő arányú keverékek analízisével ellenőriztük, hogy az ennél a kísérletnél szereplő acetyl : benzoil arány esetén az acetyl-tartalomban mutatkozó többlet 0,2 relatív %-nál nem nagyobb, így az eljárás triacetyl-monobenzoil-vegyületekre alkalmazható.

**Monobenzoil-triacetyl-β-o-krezil-glukozid elszappanosítása**

0,4 g monobenzoil-triacetyl-β-o-krezil-glukozidhoz 6 ml absz. metanolt adtunk. Az anyag nem oldódott fel. Hozzáadtunk 1,0 ml n/10 Na-metilátot, és 1 óra hosszat rázógépen

<sup>7</sup> K. Freudenberg: Ann., 433. 230. 1923,



rázattuk az elegyet. Ezután jégcettel megsavanyítottuk és vákuumban szárazra pároltuk, kétszer alkoholt is lehajtottunk róla, s a maradékot 2 ml vízből kristályosítottuk. A termék (0,2 g) olvadáspontja 161–162 °C.  $\beta$ -o-krezil-glukoziddal olvadáspont-depressziót nem tapasztaltunk.

Forgatóképesség:

$$[\alpha]_D^{19} = -\frac{0,65 \cdot 5}{0,0875} = 37,1^\circ \text{ piridinben.}$$

Ez egyezik a más úton előállított  $\beta$ -o-krezil-glukozid

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{1,57 \cdot 5}{0,2135} = 36,8^\circ \text{ piridinben mért forgató-}$$

képességével.

A kapcsolási melléktermék előállítása; triacetil-levoglukozán ( $C_{12}H_{16}O_8 = 388$ ) (XIV)

A glukozid-kapcsolásnál kapott jégceetes vizet háromszor kiráztuk 20–20 ml benzollal, majd az egyesített benzolfrakciókat háromszor kiráztuk 3%-os NaOH-dal, végül neutrálisra mostuk vízzel.  $CaCl_2$ -os szárítás és csontszenes ráztatás után a benzolos oldatot vákuumban bepároltuk. A maradékról háromszor alkoholt hajtottunk le. A száraz anyag (2,0 g) olvadáspontja 107 °C. 5 ml etilalkoholból kétszer átkristályosítva 1,8 g fehér színű hasábok alakjában kristályosodó anyagot kaptunk, melynek olvadáspontja 109 °C volt.

Forgatóképesség:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{0,71 \cdot 10}{0,1530} = -46,2^\circ \text{ etilalkoholban.}$$

Az így kapott kapcsolási melléktermék nem acetilezhető sem Na-acetát + ecetsavanhidriddel, sem piridin + ecetsavanhidriddel. Elszappanosítva a Fehling-oldatot nem redukálja, míg elszappanosítás után 2,5%-os HCl-val 2 óráig hidrolizálva erősen redukál.

Keverék-olvadáspont meghatározása:

Az anyagot triacetil-levoglukozánnal 1:1 arányban összekevertük; az olvadáspont 108–109 °C, tehát olvadáspont-csökkenés nem volt.

A triacetil-levoglukozán irodalmi forgatása:  $[\alpha]_D^{20} = -45,5^\circ$  etilalkoholban.

Acetil-meghatározás: Bemértünk 0,4120 g anyagot. Fogyott 21,25 ml n/5 NaOH; ez megfelel 0,1820 g acetilnek. (44,0%). A triacetil-levoglukozánra számított érték: 44,6% acetyl.

A termék elemzési adatai és tulajdonságai alapján tehát azonosnak bizonyult a triacetil-levoglukozánnal.

A kísérletet többször megismételve triacetil-levoglukozánra nézve ugyanekkora termelést kaptunk.

### Összefoglalás

Szerzők a *Populus tremula L.* leveleinek kloroformos kivonatából előállított<sup>1</sup> szalicilol-populin és szalicilol-szalicin szintézisére végeztek kísérleteket. Tetraacetil-szalicin-bromid és Na-szalicilát reakciójával előállították a szalicilol-szalicin tetraacetátját.

Előállították továbbá a dezoxipopulinból<sup>3</sup> acetilezéssel a 2,3,4-triacetil-6-benzoil- $\beta$ -o-krezil-D-glukozidot. E vegyület előállítására kipróbált másik út: az 1-brom-2,3,4-triacetil-glukóz és

o-krezol kapcsolása lúgos közegben, majd a kapott triacetil-o-krezil-glukozid benzoilezése egy triacetil-benzoil-o-krezil-glukozid izomerhez vezetett. Feltehető, hogy a lúgos közegben acil-vándorlás történt és a kapott termékek szerkezete: 2,3,6-triacetil-glukozil-o-krezol, illetve 2,3,6-triacetil-6-benzoil-glukozil-o-krezol.

Megállapították továbbá, hogy a brómtriacetilglukózból a lúgos közegben végzett glikozid kapcsoláskor triacetil-levoglukozán is képződött, ami minden esetben elkülöníthető és kipreparálható volt. Ezzel egy, a  $\beta$ -levoglukozán-képződésnek új módszerét ismerték fel, 1-brom-2,3,4-triacetil-glukózból lúg hatására bekövetkező hidrogénbromid elimináció révén.

### Über Versuche zur Synthese des Salicyl-Populins und Salicyl-Salicins. †Zemplén, R. Bognár und †G. Pongor

Es wurden Versuche durch die Verfasser mit der Zielsetzung durchgeführt, die aus dem Chloroform-Auszug der Blätter von *Populus Tremula L.*<sup>1</sup> isolierten Verbindungen Salicyl-Populin und Salicyl-Salicin synthetisch darzustellen. Das Tetraacetat des Salicyl-Salicins wurde durch die Reaktion des Tetraacetil-salicinbromids mit Natrium-salicylat hergestellt.

Es wurde ferner das 2,3,4-Triacetil-6-benzoyl- $\beta$ -o-cresyl-D-glucosid aus Desoxypopulin<sup>3</sup> durch Acetylieren hergestellt. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde auch ein anderer Weg versucht, wobei 1-Brom-2,3,4-triacetyl- $\beta$ -D-glucose mit o-Cresol in einem alkalischen Medium kondensiert wurde. Die nachfolgende Benzoylierung des entstandenen Triacetil-o-cresylglucosids führte zu einem Isomer des Triacetil-benzoyl-o-cresylglucosids. Im alkalischen Medium fand annehmbar eine Acylwanderung statt. Den erhaltenen Produkten wird die Struktur 2,3,6-Triacetil-glucosyl-o-cresol, bzw. 2,3,6-Triacetil-6-benzoyl-o-cresol zugeschrieben.

Es wurde überdies festgestellt, daß bei der Glykosidkondensation der Bromtriacetil-glucose in alkalischem Medium auch Triacetil-lävoglucosan entsteht. Diese Verbindung war bei jedem Versuch isolierbar. Damit wurde eine neue Methode für die Bildung von Triacetil-lävoglucosan gefunden, indem aus 1-Brom-2,3,4-triacetylglucose durch die auf Einwirkung von Lauge stattfindende Abspaltung von Bromwasserstoff ein  $\beta(1,6)$  Anhydroring entstand

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Erkezett: 1960. I. 21.