

acélok szilárd próbás és nemvezető anyagok oldatos sorozatelemzése esetében. Megvizsgálták, hogy a gyorsívás alkalmazása hogyan befolyásolja a színeképlemez gradációját és a transzformációs állandó értékét. Megállapították az optimális előhívási időt, amelynél legnagyobb a gradáció és legkisebb a szórás értéke. A részletes szórásvizsgálatok azt bizonyították, hogy a hagyományos és a gyorsélemzés pontossága megegyezik egymással. Ugyanezek a megállapítások érvényesek huza-mosabb ideig tárolt lemezekre is.

Die Verwendung der Schnellentwicklung in der Spektralanalyse. K. Zimmer, M. Tóth, L. Pak-sy und E. Gegus

Die Verfasser haben den Zeitbedarf der traditionellen spektrographischen und spektrometrischen Analyse sowie der spektrographischen

Schnellanalyse im Falle der Serienanalyse von Stählen in festem Zustand und von nichtleitenden Materialien in Lösungen verglichen. Es wurde untersucht, wie die Verwendung der Schnellentwicklung den Wert der Gradation der Spektralplatte und der Transformationskonstante beeinflusst. Die optimale Entwicklungszeit, bei welcher die Gradation den höchsten und die Streuung den kleinsten Wert aufweist, wurde festgestellt. Die eingehenden Streuungsuntersuchungen beweisen, daß die Genauigkeit der traditionellen und der Schnellanalyse gleich ist. Die selben Feststellungen sind auch für die Spektralplatten gültig, die längere Zeit gelagert wurden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervet-len- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1970. IV. 23.

Aromás oxigén-glükózidok optikai forgatása különböző oldószerekben

LIPTÁK ANDRÁS és BOGNÁR REZSŐ

Az optikai aktivitás nagysága és iránya az aktív centrum körül elhelyezkedő szubsztituensek egymáshoz viszonyított helyzetétől függ. Minden olyan külső hatás, amely a szubsztituensek térbeli elhelyezkedését módosítja, hatással van a vegyület fajlagos forgatására is. Az optikai forgatás oldószerfüggése azokra az intermolekuláris kölcsönhatásokra vezethető vissza, amelyek az oldószer-molekulák és az aktív molekulák között fellépnek.

Az optikailag aktív alkoholok és savak körében Rule¹ vizsgálatai szerint a fajlagos forgatás csökken az oldószer polaritásának növekedésével. Több kevesebb sikerrel általában az oldószer optikai és dielektromos jellemzőinek segítségével próbálják más kutatók is a fajlagos forgatás változását leírni. Ezen összefüggések közül számos esetben a Beckman és Cohen² által bevezetett redukált forgatóképesség („rotivity”) bizonyult a legalkalmasabbnak a fajlagos forgatás oldószer-től való függésének leírásánál. A „rotivity” értéke a következő kifejezés szerint adható meg:

$$\Omega = \frac{3[\alpha]_{\nu c}^t}{n^2 + 2} = \Omega_0 bF$$

¹ H. G. Rule and A. McLean: J. Chem. Soc., 1931. 674. — H. G. Rule and J. M. Hill: J. Chem. Soc., 1931. 2652. — H. G. Rule and A. McLean: J. Chem. Soc., 1932. 1400. — H. G. Rule and A. McLean: J. Chem. Soc., 1932. 1409. — H. G. Rule and J. T. Ritchie: J. Chem. Soc., 1932. 2332. — H. G. Rule, E. B. Smith and J. Harrower: J. Chem. Soc., 1933. 376. — H. G. Rule, M. M. Barnett and J. P. Cunningham: J. Chem. Soc., 1933. 1217.

² C. O. Beckman and K. Cohen: J. Chem. Phys., 4. 784. 1936.

ahol F az oldott anyag dipólusmomentumának (μ), az oldószer dielektromos állandójának (ϵ), továbbá az oldott anyag és az oldószer-molekula közepes távolságának (d) függvénye:

$$F = \frac{2\mu}{d^3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

Számos esetben a redukált forgatóképesség (Ω) és az $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ között lineáris összefüggést találtak, és ilyen esetekben meghatározható a Ω_0 , amely az egységnyi dielektromos állandójú „oldószerben”, azaz a gőzfázisban mért fajlagos forgatási értéknek felel meg.

Szénhidrátok körében a fajlagos forgatás oldószerfüggését aránylag kevés vizsgálták. Haworth³ szerint a metilezett aldonsav-laktonok közül a mannóz-sorba tartozók lényegesen érzékenyebbek az oldószer hatására, mint a glükóz- vagy galaktóz-sor tagjai, tehát a 2,3-cisz-hidroxilcsoportok jelenléte esetén lehet a fajlagos forgatás nagymérvű változásával számolni különböző oldószerekben.

Hannaford⁴ változó összetételű dioxán-víz oldószerkegyben vizsgálta a különböző szénhidrát-származékok fajlagos forgatásának változását, és kísérlete meg a törési index és a dielektromos állandó ismeretében a Beckman-féle összefüggés alkalmazását. A vizsgált vegyületek esetében ez az összefüggés nem alkalmazható, és mindössze arra a megállapításra jut, hogy olyan oldószer-

³ W. N. Haworth, E. L. Hirst and J. A. B. Smith: J. Chem. Soc., 1930. 2659.

⁴ A. J. Hannaford: Carbohydrate Res., 3. 295. 1967.

elegyekben kell a fajlagos forgatás jelentős változásával számolni, amelyekben a vizsgált vegyület oldhatósága erősen lecsökkent.

A szénhidrátok körében a forgatási érték oldószerfüggése nemcsak azért jelent problémát, mert a szénhidrátokban több aszimmetriacentrum van, hanem elsősorban azért, mert a laktolgyűrűs forma különböző konformerek formájában szerepelhet oldatban, és ezen konformerek stabilitási viszonyai fogják nagymértékben a fajlagos forgatás oldószerfüggését való függését meghatározni.

1968-ban Lemieux és Pavia⁵ különböző oldószerekben mért fajlagos forgatás és NMR-spektrumok összevetése alapján egzakt módon igazolta, hogy a fajlagos forgatás oldószerfüggése az aktív vegyület konformációjának megváltozásával magyarázható. Két anomer esetében ez a függés eltérő is lehet.

Az N-aril-D-glükozil-amin-származékok és a megfelelő aromás O-glükozid-származékok Hudson szerinti 2B értéke összehasonlítása során megvizsgáltuk a szubsztituált fenil-glükozidok, továbbá ezek cukorrészen acetilezett és metilezett származékainál a fajlagos forgatás oldószerfüggését⁶.

33 vegyületet vizsgáltunk meg. A vizsgálatoknál felhasznált oldószereket az 1. táblázatban soroljuk fel, megadjuk a dielektromos állandó (ϵ) és a törésmutató (n) irodalomból vett értékeit is. Feltüntetjük továbbá, hogy az egyes oldószerekben mely vegyületcsoport tagjainak vizsgálatát végeztük el.

1. táblázat

Az oldószerek dielektromos állandóinak (ϵ) és törésmutatóinak (n) értéke, amelyekben a glükozidszármazékok egyes tagjainak fajlagos forgatását mértük

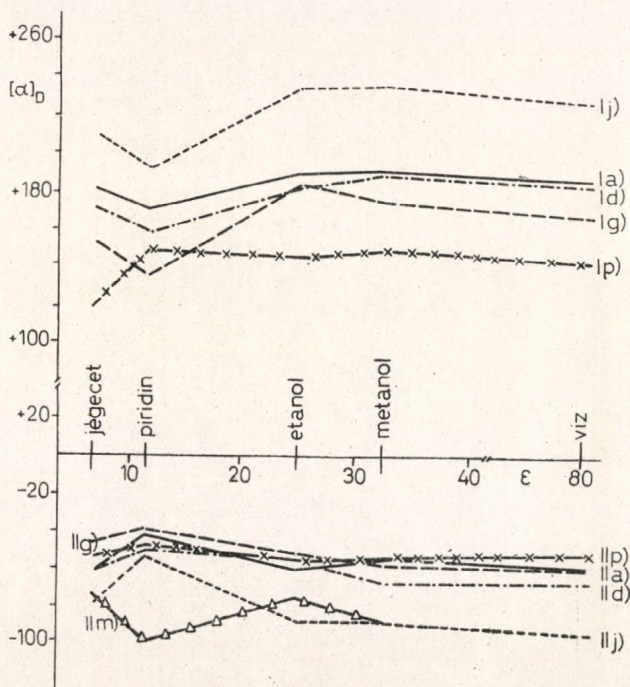
Oldószer	ϵ	n	Glükozidok	Glükozid-tetraacetátok	Glükozid-tetrametiléterek
Benzol	2,28	1,5010	-	+	+
Kloroform	5,05	1,4457	-	+	+
Etil-acetát	6,40	1,3728	-	+	+
Jégecet	7,14	1,3715	+	+	+
Piridin	12,50	1,5090	+	+	+
Aceton	21,40	1,3591	-	+	+
Etanol	25,80	1,3610	+	+	+
Metanol	33,10	1,3288	+	+	+
Víz	80,00	1,3330	+	-	-

A következő három ábrán, sorrendben az általunk vizsgált aromás glükozidok (1. ábra), glükozid-tetraacetátok (2. ábra) és a glükozid-tetrametiléterek (3. ábra) különböző oldószerekben mért fajlagos forgatási értékeit ábrázoltuk, az egyes oldószerek dielektromos állandójának (ϵ) függvényében.

Az aromás α -glükozidokra jellemző a piridinben mért minimum. A β -glükozidoknál itt maxi-

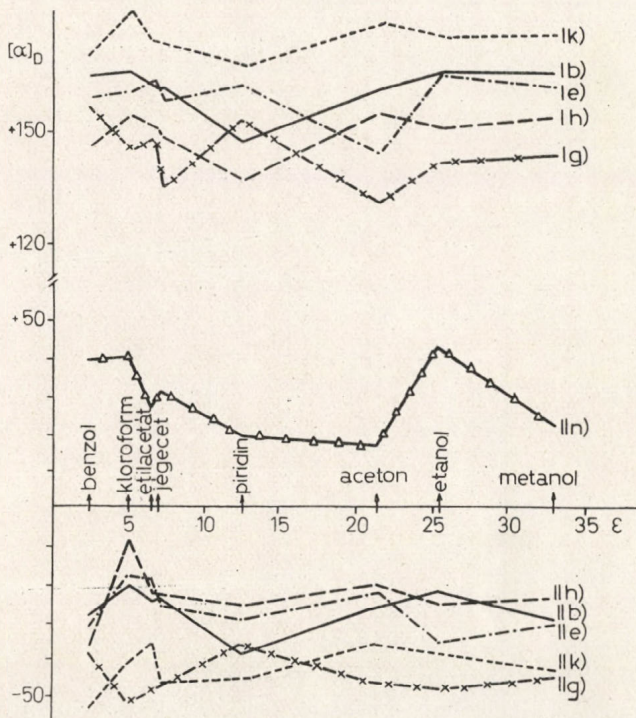
⁵ R. U. Lemieux and A. A. Pavia: Can. J. Chem., 46. 1453. 1968.

⁶ Lipták A. és Bognár R.: N-glükozidok, XV. Megjelenés alatt.



1. ábra

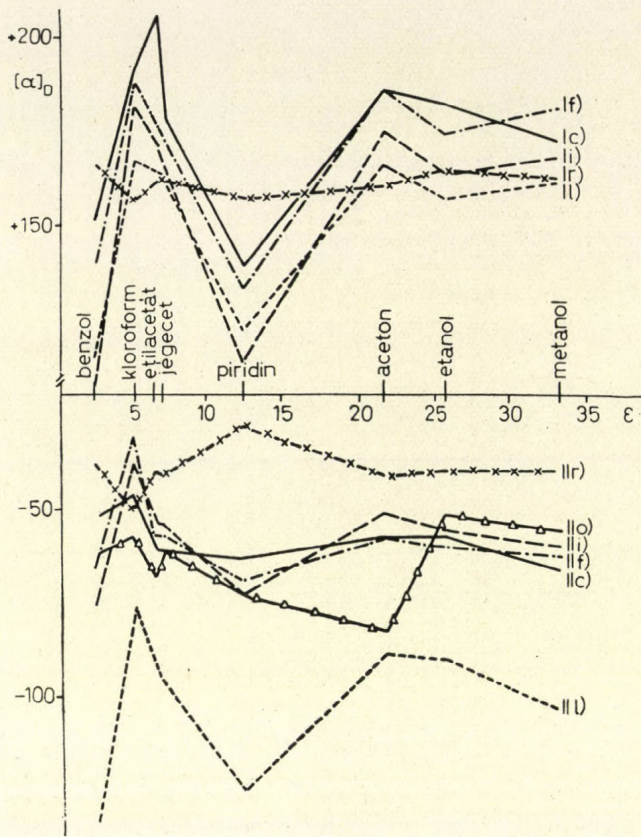
Aromás magon szubsztituált fenil-glükozidok $[\alpha]_D$ értéke különböző oldószerek dielektromos állandójának (ϵ) függvényében



2. ábra

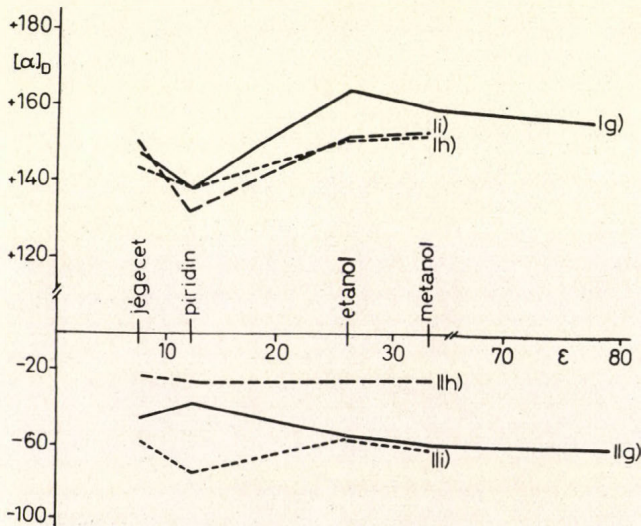
Aromás magon szubsztituált fenil-glükozid-tetraacetátok $[\alpha]_D$ értéke különböző oldószerek dielektromos állandójának (ϵ) függvényében

mum van A görbék közel párhuzamosan futnak egymással, a glükozidoknál közel valamennyi aglikon azonos mértékben befolyásolja a különböző oldószerekben a vegyületek fajlagos forgatásának változását. Az α - és β -anomerek görbéi



3. ábra

Aromás magon szubsztituált fenil-glükózid-tetrametil-éterek $[\alpha]_D$ értéke különböző oldószerek dielektromos állandójának (ϵ) függvényében



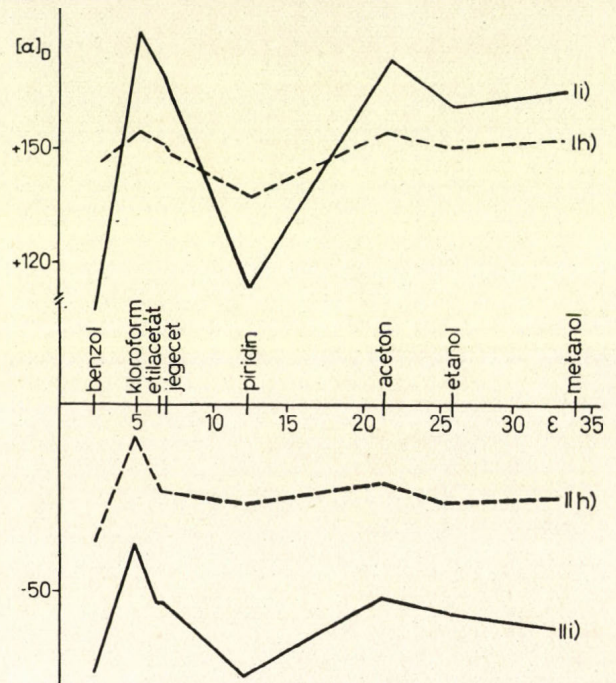
4. ábra

p-Br-fenil-glükózid-származékok $[\alpha]_D$ értéke a vizsgált oldószerek dielektromos állandójának (ϵ) függvényében

egymásnak tükörképe. A vegyületek fajlagos forgatásának oldószerezékenység nem nagy.

Az aromás glükózid-tetraacetátok fajlagos forgatásának oldószerezőségét a 2. ábrán mutatjuk be. Az α -anomer tetraacetátoknál a fenil-, a p-Br-fenil- és a p-NO₂-fenil-D-glükózid-tetraacetát fajlagos forgatásának oldószerezőségése azonos, a görbék lefutása közel párhuzamos, benzolban és piridinben minimuma van. Az α -p-krezil-D-glü-

kozid-tetraacetát fajlagos forgatásának oldószerezőségése az előbbiektől eltérő és az α -benzil-D-glükózid-tetraacetát oldószerezőségéhez hasonló, benzolban és piridinben a görbék maximummal rendelkeznek, míg acetonban erős minimum van. A β -anomer tetraacetátok valamennyi képviselőjének oldószerezőségése közel azonos, legfeljebb olyan kisebb eltérések mutatkoznak, amelyek a görbék jellegzetes lefutását nem zavarják. Szembetűnő a β -o-NO₂-fenil-D-glükózid-tetraacetát [II_n] viszonylag nagy és valamennyi oldószerezében pozitív előjelű fajlagos forgatási értéke. Szemben a glükózidoknál tapasztalt tükörképgörbékkel, a tetraacetátoknál az α - és β -anomerek görbéi párhuzamosak.



5. ábra

α - és β -p-Br-fenil-glükózid-tetraacetát és tetrametiléter $[\alpha]_D$ értéke a vizsgált oldószerek dielektromos állandójának (ϵ) függvényében

A glükózid-tetrametiléterek körében (3. ábra) mind az α - mind a β -anomereknél két erősen kiugró minimum van benzolban és piridinben, és ugyancsak két igen határozott maximum kloroformban és acetonban. Az oldószerezékenység e vegyületcsoportnál a legkifejezettebb.

Külön említést érdemelnek a nem aromás jellegű benzil-glükózid-származékok. A szabad glükózidok α - és β -anomerjénél nincs meg az aromás glükózidokra jellemző tükörképgörbe. Az α -benzil-D-glükózid-tetraacetát az α -p-krezil-D-glükózid-tetraacetáthoz hasonlóan viselkedik, a β -anomer pedig az aromás β -glükózid-tetraacetátok forgatásával inverz. Az α -benzil-D-glükózid-tetrametiléter fajlagos forgatása különböző oldószerekben gyakorlatilag nem változik, a β -anomer tetrametiléter görbéje fordított lefutást mutat, mint az aromás β -glükózid-tetrametiléterek fajlagos forgatásának oldószerezőségét leíró görbe.

2. táblázat

Glükózidok, tetraacetátok és tetrametiléterek 2B-értéke és a 2B-értékek %-ban kifejezett eltérése az oldószersorozaton belül

Oldószer	D-glükózid					D-glükózid(OAc) ₄					D-glükózid(OCH ₃) ₄				
	Fenil-	p-Krezil-	p-Br-Fenil-	p-NO ₂ -Fenil-	Benzil-	Fenil-	p-Krezil-	p-Br-Fenil-	p-NO ₂ -Fenil-	Benzil-	Fenil-	p-Krezil-	p-Br-Fenil-	p-NO ₂ -Fenil-	Benzil-
	Δ2B %					Δ2B %					Δ2B %				
2B · 100					2B · 100					2B · 100					
Benzol	—	—	—	—	—	26 585	4 553	0 541	0 575	38 519	29 302	13 238	0 119	0 -75	20 414
Kloroform	—	—	—	—	—	32 610	18 627	27 691	30 747	10 412	102 473	143 512	370 560	534 326	0 343
Etil-acetát	—	—	—	—	—	24 573	19 637	20 650	26 726	16 435	93 456	85 389	282 456	440 258	15 395
Jégecet	3 308	5 310	11 359	19 414	23 275	26 586	9 578	17 636	15 663	2 388	56 367	79 376	258 426	406 236	15 394
Piridin	11 334	1 300	1 327	24 430	21 271	0 462	10 582	3 558	1 580	36 508	0 234	0 210	32 158	88 -9	23 425
Aceton	—	—	—	—	—	24 573	0 528	25 677	34 772	0 373	72 404	104 430	309 487	473 280	13 389
Etanol	15 346	15 349	9 357	33 461	12 250	32 611	7 569	17 634	— —	9 408	68 393	77 372	253 420	418 239	17 404
Metanol	13 339	14 338	27 411	31 455	20 268	25 581	8 573	20 652	20 694	15 431	41 330	80 380	257 425	374 206	16 399
Víz	0 299	0 295	0 323	0 346	0 223	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Az 1–3. ábra görbéi azonos szubsztituátságú cukorkomponens mellett az eltérő aglükonok hatására bekövetkező fajlagos forgatás változását szemléltették. Lehetőség adódik arra is, hogy a cukorrészen bekövetkező szubsztitúció hatását vizsgáljuk ugyanazon aglükon mellett a forgatóképesség oldószerfüggése szempontjából.

A 4. ábrán a p-Br-fenil-glükózid, glükózid-tetraacetát és glükózid-tetrametiléter mindkét anomerjének $[\alpha]_D$ -érték-változását tüntettük fel jegecet, piridin, etanol, metanol oldószersorozatban.

Különösen az α -anomerek esetében látható az oldószerfüggés azonossága, változatos, a cukorrészen meglévő szubsztitúció mellett is. A β -anomer p-Br-fenil-D-glükózid tükörképét adja a megfelelő tetraacetátnak és tetrametiléternek.

Az oldószerfüggés azonos jellege még szembe-tűnőbb az 5. ábrán, amelyen az α - és β -p-Br-fenil-D-glükózidtetraacetát és -tetrametiléter forgatásának oldószerfüggését tüntettük fel benzol, kloroform, etil-acetát, jegecet, piridin, aceton, etanol és metanol összeállítású oldószersorozatban.

A vizsgált vegyületek optikai tulajdonságainak oldószerfüggésére a Hudson-szabály⁷ szerinti 2B-értékek vizsgálata nyújt további felvilágosítást.

⁷ C. S. Hudson: J. Amer. Chem. Soc., 31. 66. 1909.

A 2B-értékek a glükózidos C-atom nélküli molekularész moláris forgatásában való részesezésnek a kétszeresét adja. Ennek értéke pedig az adott hőmérsékleten és adott hullámhossznál mérve a vizsgálati körülmények között stabil konformertől függ. A konformer stabilitását pedig három tényező, három polarizáló hatás eredőjeként létrejövő energiaállapot szabja meg. Ezek első közelítésben pedig a következők lehetnek:

- a) a glükopirán gyűrűn levő szubsztituensek,
- b) a C₁-atom szubsztituense, azaz az aglükon,
- c) a vizsgálatnál alkalmazott oldószer.

A gyűrű szubsztituensei és az aglükon egy ideális — a külső környezet hatását elhanyagolva — konformert eredményeznek, amely azonban oldatban az oldószer polarizáló hatására változást szenved. Az oldószer polarizáló hatására bekövetkező változás nagysága függ a konformer stabilitásától. Legnagyobb a konformer stabilitása a szabad glükózidoknál, csökken a tetraacetátoknál, és legkisebb a tetrametilétereknél.

A 2B-érték oldószer-érzékenysége egyben mértéke az oldószer-molekula és az aktív, oldott molekula kölcsönhatásának is. Ez a kölcsönhatás legerősebb a glükózid-tetrametilétereknél.

A 2. táblázatban a vizsgált vegyületek különböző oldószerekben mért fajlagos forgatásából számított 2B-értékeket, illetve az egyes vegyületek

3. táblázat

Aromás O-glükózidok fajlagos forgatása különböző oldószerekben

Jele	Oldószer:	Jégecet		Piridin		Etanol		Metanol		Víz	
	Anomer: -D-glükózid	[α]									
		α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ia és IIa	Fenil-	+181,4	-61,0	+172,1	-41,8	+192,0	-56,9	+191,6	-59,4	+180,0	-63,3
Id és IIId	p-Krezil-	+175,2	-60,4	+161,5	-49,8	+187,0	-57,9	+192,3	-67,3	+176,5	-67,2
Ig és IIg	p-Br-Fenil-	+157,3	-45,9	+137,3	-39,7	+187,3	-51,0	+179,8	-57,2	+158,3	-62,0
Ij és IIj	p-NO ₂ -Fenil-	+216,3	-79,1	+196,9	-54,0	+238,8	-86,0	+240,7	-89,5	+217,0	-102,4
Ip és IIp	Benzil-	+119,4	-54,5	+148,3	-47,8	+150,3	-57,6	+153,4	-54,3	+133,8	-51,4

teknél az oldószer-sorozatban belül fellépő 2B különbségek %-ban kifejezett értékeit tüntettük fel.

Valamennyi glükózidnál a vizes oldatban mért 2B-érték a legalacsonyabb (100%), és az ehhez viszonyított 2B-értékek különbsége maximálisan 30%. A glükózid-tetraacetátoknál egyetlen oldószernek sincs ilyen kitüntetett szerepe, mint a glükózidoknál a víznek volt, de a 2B-értékek legnagyobb különbsége itt is 30–40% körül ingadozik.

A glükózid-tetrametilétereknél a 2B-értékek minimuma a két aromás oldószer (benzol, piridin) egyikében van, és az ingadozás az oldószer-sorozatban belül több száz százalékos. A konformert stabilizáló erők az apoláris szubsztituensek révén itt a legkisebbek, és az oldószer hatására e vegyületsoportoknál következik be a legnagyobb változás a konformer térszerkezetében. A 2B-értékek oldószer hatására bekövetkező változása a konformerek stabilitásának mértékéül tekinthető.

A glükózid-tetrametiléterek csoportján belül is lehetőség van bizonyos törvényszerűségek megállapítására. Így a fenil \rightarrow p-krezil \rightarrow p-Br-fenil \rightarrow p-NO₂-fenil irányban a 2B-értékek növekszenek. Ez a 2B-érték-változás a konformer stabilizálására az aglikon által kifejtett polarizáló hatásnak az eredménye. E megállapítást támasztja alá az a megfigyelés is, hogy a nem aromás jellegű benzil-D-glükózid-tetrametiléter 2B-értékei a különböző oldószerekben teljesen azonosak.

Vizsgáltuk vegyületeink Beckman és Cohen szerinti redukált forgatóképességének az oldószer dielektromos állandójából képzett $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ hányadostól való függését is. A szabályt csak a β -glükózid-tetraacetátok és β -glükózid-tetrametiléterek körében találtuk érvényesnek. Úgy tűnik, hogy az α -anomereknél a nagy térkitöltésű aglikon olyan konformertorzulást okoz, amelynek

következtében a Beckman–Cohen-szabály már nem alkalmazható. A vizsgálatok egyértelműen azt tanúsítják, hogy az α -anomerek fajlagos forgatásának oldószer-érzékenysége lényegesen nagyobb, mint a β -anomereké.

A vegyületek fajlagos forgatásának az oldószer törésmutatójától (n) való függését vizsgálva, arra a megállapításra jutottunk, hogy a törésmutató növekedésével a fajlagos forgatás csökken. Így valamennyi vegyület fajlagos forgatása minimumot mutat benzolban, illetve piridinben.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a szénhidrátok körében azok az empirikus szabályok, amelyek egyszerűbb optikailag aktív vegyületek esetében a fajlagos forgatás és az oldószer dielektromos vagy optikai jellemzői között fennállnak, itt csak korlátozott mértékben vagy egyáltalán nem érvényesek. A flexibilis laktolgyűrű révén az optikai tulajdonságok nem elsősorban az aktív centrumhoz kapcsolódó szubsztituensek jellege, hanem a molekula térszerkezetét stabilizáló tényezők határozzák meg. A különböző oldószerekben az optikai aktivitás értékében bekövetkező nagymértékű változások elsősorban a vegyületek konformációjának változására vezethetők vissza.

Kísérleti rész

A vizsgálatokra felhasznált vegyületek közül valamennyi glükózid és glükózid-tetraacetát szintézise ismert. A glükózid-tetrametiléterek közül csak az α - és β -fenil-D-glükózid-tetrametilétert állították elő⁸.

Valamennyi glükózid-tetrametilétert a megfelelő anomer glükózidok Kuhn⁹ szerinti metilezésével dimetil-formamidban metil-jodiddal ezüst-oxid jelenlétében nyertük.

⁸ W. Voss und W. Wachs: Ann., 522. 240. 1936.

⁹ R. Kuhn, A. Trischmann and I. Löw: Angew. Chem., 67. 32. 1955.

4. táblázat

Aromás O-glükózid-tetraacetátok fajlagos forgatása különböző oldószerekben

Jele	Oldószer:	Benzol		Kloroform		Etil-acetát		Jégecet	
	Anomer -D-glükózid-tetra- acetát	[α] _D							
		α	β	α	β	α	β	α	β
Ib és IIb	Fenil	164,2	-29,7	167,5	-20,6	162,2	-25,0	160,1	-24,0
Ie és IIe	p-Krezil	158,8	-32,7	161,5	-18,6	164,8	-19,4	158,1	-26,3
Ih és IIh	p-Br-Fenil	145,8	-38,8	155,4	-18,1	151,4	-22,3	149,8	-23,4
Ik és IIk	p-NO ₂ -Fenil	177,3	-54,7	200,9	-41,0	190,7	-36,0	188,1	-46,6
Iq és IIq	Benzil	157,2	-38,2	145,6	-51,2	147,9	-48,3	135,5	-46,6

Jele	Oldószer	Piridin		Aceton		Etanol		Metanol	
	Anomer -D-glükózid-tetra- acetát	[α] _D							
		α	β	α	β	α	β	α	β
Ib és IIb	Fenil	147,7	-38,8	161,1	-26,0	166,0	-22,2	166,3	-29,4
Ie és IIe	p-Krezil	163,6	-30,8	144,0	-23,4	165,4	-35,6	161,9	-31,4
Ih és IIh	p-Br-Fenil	137,0	-26,2	155,2	-20,6	151,4	-25,4	154,4	-25,4
Ik és IIk	p-NO ₂ -Fenil	170,5	-47,0	199,8	-36,4	183,7		190,6	-42,9
Iq és IIq	Benzil	153,5	-37,1	131,9	-46,5	142,5	-48,9	144,1	-45,2

Az optikai aktivitás meghatározását Schmidt—Haensch-polariméteren, szobahőmérsékleten (20—22 C°), 1 dm-es csövekben végeztük. A különböző oldószerekben mért [α]_D-értékeket a 3—5. táblázatban foglaltuk össze.

Összefoglalás

Aromás magon szubsztituált fenil-glükózidok, glükózid-tetraacetátok és glükózid-tetrametiléterek anomerpárjainál a fajlagos forgatás oldószerfüggését vizsgáltuk. Legkisebb az oldószer-érzé-

kenység a glükózidoknál, s itt az α - β -anomerek tükröképgörbét adnak. Legnagyobb az oldószer-érzékenység a glükózid-tetrametilétereknél, kisebb a glükózid-tetraacetátoknál. Mindkét vegyületcsoportnál az anomerpárok görbéi párhuzamosan futnak.

A Hudson szerinti 2B-értékek oldószer-érzékenysége a metilétereknél a legnagyobb, ezt a flexibilis laktolgyűrű könnyű deformálódásával értelmezzük, amely az oldószer-molekulák polarizáló hatására következik be.

5. táblázat

Aromás O-glükozid-tetrametiléterek fajlagos forgatása különböző oldószerekben

Jele	Oldószer:	Benzol		Kloroform		Etil-acetát		Jégecet	
	Anomer: -D-glükozid-tetrametiléter	[α] _D							
		α	β	α	β	α	β	α	β
Ic és IIc	Fenil	150,2	-53,4	197,4	-45,8	207,0	-60,9	178,1	-60,4
If és IIIf	p-Krezil	138,7	-65,8	188,0	-31,3	176,3	-56,9	172,2	-57,0
Ii és IIi	p-Br-Fenil	106,1	-75,7	180,7	-37,5	170,5	-54,0	163,5	-54,7
II és III	p-NO ₂ -Fenil	113,9	-134,8	167,0	-75,9	163,8	-91,8	161,0	-95,9
Ir és IIr	Benzil	165,2	-38,3	156,5	-51,4	161,3	-40,1	161,5	-40,6

Jele	Oldószer	Piridin		Aceton		Etanol		Metanol	
	Anomer: -D-glükozid-tetrametiléter	[α] _D							
		α	β	α	β	α	β	α	β
Ic és IIc	Fenil	138,9	-64,1	186,3	-57,2	172,6	-57,0	171,6	-66,0
If és IIIf	p-Krezil	133,7	-69,3	188,6	-57,0	174,7	-60,6	180,1	-61,9
Ii és IIi	p-Br-Fenil	114,0	-73,7	175,3	-51,0	163,0	-55,8	167,7	-59,2
II és III	p-NO ₂ -Fenil	122,5	-125,1	166,4	-88,2	157,0	-90,0	160,8	-103,4
Ir és IIr	Benzil	158,7	-28,4	160,5	-41,5	164,4	-40,8	162,7	-40,5

The optical activity of aromatic O-glucosides in different solvents. A. Lipták and R. Bognár

We have investigated dependence of specific optical activity of anomeric pairs of phenyl glucosides, glucoside tetraacetates, and glucoside tetramethyl ethers substituted on aromatic ring upon solvent. The least solventsensitivity was found for the glucosides and in this case the curves of α - and β -anomers were almost parallel. The greatest solventsensitivity was found for the glucoside tetramethyl ethers while that of

glucoside tetraacetates was smaller. Curves of anomeric pairs for both groups of compounds are almost parallel.

The solventsensitivity of $2B$ values according to Hudson is greatest for methyl ethers which is explained by easy deformation of flexible lactol ring caused by polarizing effect of molecules of solvent.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1970. IV. 28.