

## Aminolýza sacharózy (VI)

### Reakcia sacharózy s vodnými roztokmi $\beta$ -aminopropionitrilu za zvýšených teplôt

I. JEŽO, I. LUŽÁK

*Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu Slovenskej akadémie  
vied, Bratislava*

Pri reakcii sacharózy s  $\beta$ -aminopropionitrilom vo vodných roztokoch a za zvýšených teplôt vzniká zmes heterocyklických zlúčenín, z ktorých sme izolovali a identifikovali 2-metylpyrazín, 2,5-dimetylpyrazín, 2-metyl-1,4(?) -dihidropyrazín, 4(5)-metylimidazol a 2-metyl-4-( $\beta$ -kyanoetyl)-1,4-dihidropyrazín.

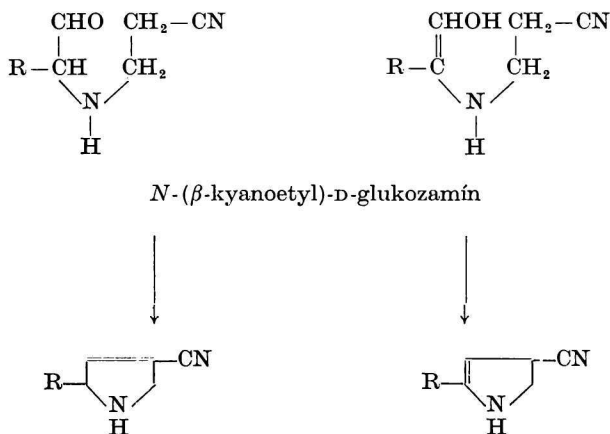
Súčasne s tvorbou týchto zlúčenín dochádza v značnej miere k dismutácii východiskového  $\beta$ -aminopropionitrilu a tým k tvorbe bis (2-kyanoetyl) amínu.

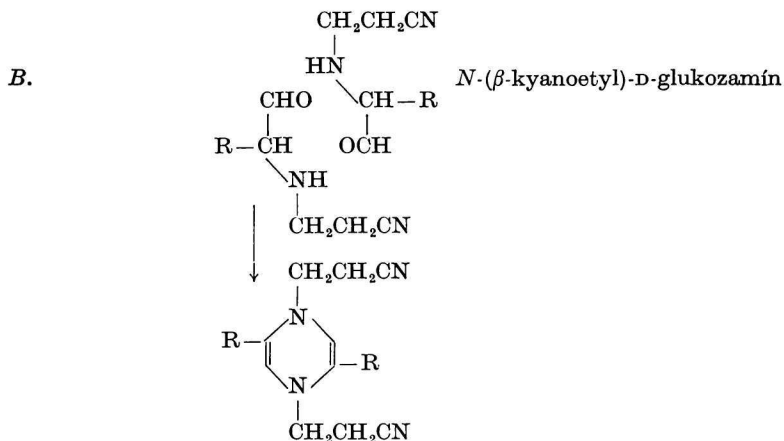
Vznik uvedených zlúčenín sme vysvetlili pomocou reakčného mechanizmu, ktorý sme navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku za zvýšených teplôt.

Vychádzajúc z predstáv reakčného mechanizmu [1], výsledkom reakcie sacharózy s  $\beta$ -aminopropionitrilom mala byť zmes derivátov  $\Delta_2$ -pyrolínu, resp.  $\Delta_3$ -pyrolínu a derivátov čiastočne hydrogenovaných pyrazínov.

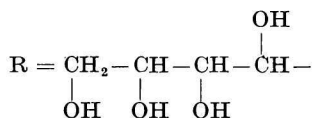
Hydrolýza sacharózy na príslušné monosacharidy a ich kondenzácia s  $\beta$ -aminopropionitrilom zrejme vedie najprv k tvorbe *N*-( $\beta$ -kyanoetyl)substituovaných derivátov aminohexóz. V ďalšom reakčnom stupni možno pri týchto zlúčeninách očakávať buď intramolekulovú kondenzáciu a tým vznik derivátov  $\Delta_2$ -pyrolínu, resp.  $\Delta_3$ -pyrolínu, alebo intermolekulovú kondenzáciu a potom v zmysle [1] tvorbu derivátov 1,4-dihidropyrazínu:

A.





kde



(Analogický priebeh reakcií možno predpokladať aj pri *N*-(β-kyanoetyl)-D-fruktozamíne.)

S ohľadom na skutočnosť, že sme prítomnosť nijakých derivátov pyrolu nemohli v reakčnej zmesi dokázať, domnievame sa, že nepatrná bazicita východiskového β-aminopropionitrilu ( $K_B = 5 \cdot 10^{-7}$ ;  $pK = 6,3$  pri 25 °C) je príčinou toho, že k intramolekulovej kondenzácii pravdepodobne vôbec nedochádza.

Z doterajších pozorovaní je známe, že β-aminopropionitril môže podľahnúť dismutácii vplyvom vlhkosti [2], ako aj vplyvom teploty [3], a to v zmysle reakcie



prípadne

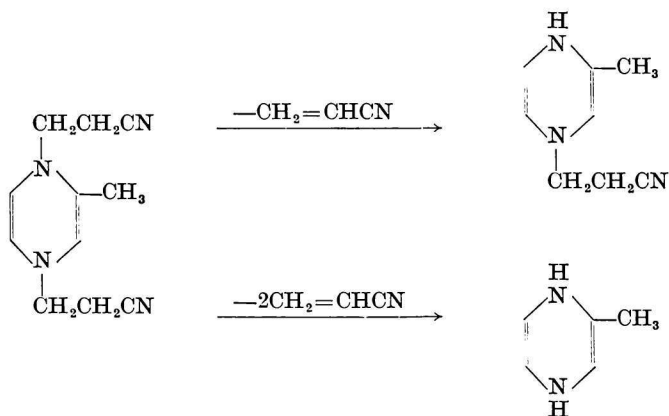


Túto skutočnosť sa nám podarilo izoláciou bis(2-kyanoetyl)amínu z reakčnej zmesi experimentálne potvrdiť.

V amoniaku, ktorý sa touto dismutáciou uvoľňuje, vidíme potom jednu z látok, ktorá má podľa [1] genetický súvis s 2-metylpyrazínom, 2,5-dimetylpyrazínom a 4(5)-metylimidazolom.

S ohľadom na to, že reakciou vodných roztokov amoniaku so sacharózou vznikajú prakticky len úplne nenasýtené heterocyklické zlúčeniny [1], vysvetľujeme si prítomnosť 2-metyl-1,4(?)-dihdropyrazínu a 2-metyl-4-(β-

-kynoetyl)-1,4-dihydropyrazínu v reakčnej zmesi tak, že pôvodne vzniknutý 2-metyl-1,4-bis( $\beta$ -kynoetyl)-1,4-dihydropyrazín je termolabilný a za uvoľnenia akrylonitrilu poskytuje uvedené 1,4-dihydropyrazínové deriváty:



Štruktúru 2-metyl-1,4(?)-dihydropyrazínu sme dokázali tak, že sme skúmanú látku previedli katalytickou hydrogenáciou na príslušný piperazínový derivát, ktorý sme jednoznačne definovali.

Reakciou akrylonitrilu s 2-metyl-piperazínom vzniká zmes látok, v ktorej analogicky so [4] je najnižšie vrúcim produktom 2-metyl-4-( $\beta$ -kynoetyl)-piperazín. Fyzikálnochemické konštanty tejto zlúčeniny sme porovnali s produktom hydrogenácie skúmaného 2-metyl-4-( $\beta$ -kynoetyl)-1,4-dihydropyrazínu a potvrdili sme identitu oboch zlúčenín.

### Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

#### Pracovný postup

Do roztoku 50 g (0,146 mólu) sacharózy v 250 ml vody sa pridá 70 g (1 mól)  $\beta$ -aminopropionitrilu [5] a reakčná zmes sa 18 hodín varí pod spätným chladičom. Po skončení reakcie a nasýtení reakčnej zmesi bezvodou potašou sa vylúčený produkt vyextrahuje chloroformom, extrakt sa vysuší bezvodou potašou, rozpúšťadlo sa oddestiluje a destiláčny zvyšok sa frakciuje, pričom sa chytajú frakcie:

- I. frakcia s b. v.<sub>10</sub> = do 80 °C (6,40 g),
- II. frakcia s b. v.<sub>10</sub> = nad 80 °C (10,67 g).

#### Frakčná destilácia a zloženie frakcie I

Destiláty s bodom varu do 80 °C/10 torr (27,0 g) sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely, zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1  
Frakčná destilácia a zloženie frakcie I

B. v./10 torr °C	Výťažok		Zloženie frakcie
	g	%	
do 45	2,00	7,57	zmes 2-metylpyrazínu a 2,5-dimetylpyrazínu <sup>a)</sup>
45—60	12,75	48,30	2-metyl-1,4(?)-dihydropyrazín <sup>b)</sup>
60—75	3,20	12,12	medzifrakcia
75—77	8,45	32,01	$\beta$ -aminopropionitril <sup>c)</sup>

V súhlase s experimentálnou časťou označujú *a*–*c* jednotlivé frakcie.

*a)* Zmes 2-metylpyrazínu a 2,5-dimetylpyrazínu

Zmes báz sme previedli na pikráty, ktoré sme frakčnou kryštalizáciou rozdelili v pomere asi 3 : 1 na pikrát 2-metylpyrazínu a na pikrát 2,5-dimetylpyrazínu.

*i)* 2-Metylpyrazín

B. v.<sub>751</sub> = 132 – 134 °C;  $n_D^{20}$  = 1,5056; b. t.<sub>pikrát</sub> = 132 – 133 °C (etanol).

Pre  $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  ( $M = 323,22$ )

vypočítané: 40,87 % C, 2,80 % H, 21,67 % N;  
zistené: 40,79 % C, 2,86 % H, 21,73 % N.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom [1] nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [6] udáva b. v.<sub>761</sub> = 135 – 137 °C (korr);  $n_D^{18,7}$  = 1,5067; b. t.<sub>pikrát</sub> = 133 °C.

*ii)* 2,5-Dimetylpyrazín

B. v.<sub>751</sub> = 152 – 154 °C;  $n_D^{20}$  = 1,5040; b. t.<sub>pikrát</sub> = 155 – 156 °C (voda).

Pre  $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  ( $M = 337,25$ )

vypočítané: 42,74 % C, 3,29 % H, 20,77 % N;  
zistené: 42,71 % C, 3,30 % H, 20,79 % N.

Pri stanovení zmesného bodu topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom [1] sme nepozorovali nijakú depresiu.

Literatúra [7] udáva b. v.<sub>760</sub> = 154 °C;  $n_D^{23,6}$  = 1,4992; b. t.<sub>pikrát</sub> = 157 °C.

*b)* 2-Metyl-1,4(?)-dihydropyrazín

Redestiláciou prečistený produkt má b. v.<sub>10</sub> = 45 – 48 °C;  $n_D^{20}$  = 1,5000;  $d_4^{20}$  = 1,0042; b. t.<sub>pikrát</sub> = 172 °C (etanol); b. t.<sub>1/2H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub></sub> = do 300 °C sa netopí (r) (zriedený etanol).

Pre  $C_5H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  ( $M = 325,24$ )

vypočítané: 40,62 % C, 3,41 % H, 21,54 % N;  
zistené: 40,60 % C, 3,60 % H, 21,43 % N.

Pre  $C_3H_8N_2 \cdot 1/2H_2PtCl_6$  ( $M = 301,05$ )

vypočítané: 32,63 % Pt;

zistené: 32,86 % Pt.

Katalytickou hydrogenáciou skúmanej bázy v absolútnom etanole za použitia Adamsovho katalyzátora sa získa v 82 % výťažkoch 2-metylpiperazín o b.  $v_{749} = 152$  až  $153$  °C; b.  $t_{báza} = 62$  °C; b.  $t_{2HCl} = 248$  °C (etanol); b.  $t_{2pikrát} = 277 - 278$  °C (r) (etanol); b.  $t_{H_2PtCl_6} = 263 - 264$  °C (r) (zriedený etanol).

Pre  $C_5H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$  ( $M = 558,37$ )

vypočítané: 36,56 % C, 3,25 % H, 20,07 % N;

zistené: 36,72 % C, 3,47 % H, 19,95 % N.

Literatúra [8] udáva b.  $v. = 155 - 155,5$  °C; b.  $t_{2HCl} = 248 - 249$  °C; b.  $t_{2pikrát} = 276 - 278$  °C.

Literatúra [9] udáva b.  $v_{758} = 151$  °C; b.  $t. = 62$  °C.

### c) $\beta$ -Aminopropionitril

Redestiláciou prečistený produkt má b.  $v_{10} = 73 - 74$  °C;  $n_D^{27} = 1,4367$ ; b.  $t_{pikrát} = 181 - 182$  °C (etanol).

Pre  $C_3H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  ( $M = 299,20$ )

vypočítané: 36,13 % C, 3,03 % H, 23,41 % N;

zistené: 36,21 % C, 3,01 % H, 23,29 % N.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s autentickým pikrátom  $\beta$ -aminopropionitrilu [10] nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [5] udáva b.  $v_{16} = 79 - 81$  °C.

Literatúra [10] udáva b.  $t_{pikrát} = 178$  °C;  $n_D^{20} = 1,4396$ .

## Frakčná destilácia a zloženie frakcie II

Destiláty s bodom varu nad  $80$  °C/10 torr (54 g) sme podrobili frakčnej destilácii a získané podiely sme zhrnuli do tab. 2.

### d) Zmes 2-metyl-4-( $\beta$ -kyanoetyl)-1,4-dihydropyrazínu a 4(5)-metylimidazolu

Zmes látok o b.  $v_{0,1} = 90 - 125$  °C sme frakčnou destiláciou rozdelili na 2-metyl-4-( $\beta$ -kyanoetyl)-1,4-dihydropyrazín (3,9 g) a 4(5)-metylimidazol (0,8 g).

#### i) 2-Metyl-4-( $\beta$ -kyanoetyl)-1,4-dihydropyrazín

B.  $v_{e,v1} = 103 - 105$  °C;  $n_D^{20} = 1,5016$ ; b.  $t_{pikrát} =$  olej; b.  $t_{H_2PtCl_6} =$  olej.

Pre  $C_8H_{11}N_3$  ( $M = 149,19$ )

vypočítané: 64,40 % C, 7,43 % H, 28,17 % N;

zistené: 64,53 % C, 7,37 % H, 28,25 % N.

Katalytickou hydrogenáciou východiskovej bázy v absolútnom etanole za použitia Adamsovho katalyzátora sa získa v 81 % výťažkoch 2-metyl-4-( $\beta$ -kyanoetyl)piperazín o b.  $v_{10} = 136 - 138$  °C; b.  $t_{2pikrát} = 216 - 218$  °C (r) (voda);  $n_D^{20} = 1,4857$ .

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

Tabuľka 2  
Frakčná destilácia a zloženie frakcie II

B. v./0,1 torr °C	Výťažok		Zloženie frakcie
	g	%	
do 90	2,00	3,71	medzifrakcia
90—125	5,25	9,73	zmes 2-metyl-4-( $\beta$ -kyanoetyl)-1,4-dihydropyrazínu a 4(5)-metylimidazolu <sup>d)</sup>
125—130	2,70	5,00	medzifrakcia
130—140	31,49	58,38	bis(2-kyanoetyl)amín <sup>e)</sup>
	12,50	23,17	destilačný zvyšok

V súhlase s experimentálnou časťou označujú *d*–*e* jednotlivé frakcie.

*Príprava kontrolnej vzorky 2-metyl-4-( $\beta$ -kyanoetyl)piperazínu*

Do roztoku 26 g (0,26 mólu) 2-metylpiperazínu v 50 ml 96 % etanolu sa pomaly pridá 10,6 g (0,2 mólu) akrylonitrilu. Po 12 hodinovom státi pri laboratórnej teplote sa reakčná zmes podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa 14,7 g, t. j. 48 % produktu o b. v.<sub>10</sub> = 136 – 137 °C;  $n_D^{19}$  = 1,4854; b. t.<sub>2pikrát</sub> = 217 – 218 °C (r) (voda); b. t.<sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></sub> = 263 – 264 °C (r) (80 % etanol).

Pre C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (*M* = 611,44)

vypočítané: 39,28 % C, 3,46 % H, 20,62 % N;

zistené: 39,31 % C, 3,42 % H, 20,57 % N.

Pre C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O (*M* = 599,10)

vypočítané: 32,55 % Pt;

zistené: 32,42 % Pt.

*ii) 4(5)-Metylimidazol*

B. v.<sub>0,01</sub> = 120 – 122 °C; b. t. = 56 °C; b. t.<sub>pikrát</sub> = 159 – 160 °C (voda); b. t.<sub>1/2H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></sub> = 205 – 206 °C (r) (zriedený etanol).

Pre C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (*M* = 311,21)

vypočítané: 38,59 % C, 2,91 % H, 22,51 % N;

zistené: 38,64 % C, 3,04 % H, 22,47 % N.

Literatúra [11] udáva b. v.<sub>0,01</sub> = 263 °C, resp. b. v.<sub>0,01</sub> = 120 – 125 °C.

Literatúra [12] udáva b. t. = 56 °C.

Literatúra [13, 14] udáva b. t.<sub>pikrát</sub> = 161 – 162 °C; b. t.<sub>1/2H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></sub> = 206 °C.

*e) Bis(2-kyanoetyl)amín*

Redestiláciou prečistený produkt má b. v.<sub>0,1</sub> = 130 – 131 °C;  $n_D^{20}$  = 1,4635; b. t.<sub>HCl</sub> = 146 – 148 °C (etanol).

Pre  $C_8H_9N_3$  ( $M = 123,15$ )

vypočítané:	58,51 % C,	7,36 % H,	34,12 % N;
zistené:	58,59 % C,	7,50 % H,	34,05 % N.

Literatúra [15] udáva b. v.<sub>22</sub> = 209 — 211 °C;  $n_D^{20} = 1,4630$ ; b. t.<sub>HCl</sub> = 147 — 148 °C.

*Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Juríkovej za elementárne analýzy, A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštant skúmaných látok. Na experimentálnej časti spolupracovali Z. Matka a P. Gregor.*

## АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (VI)

### РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ $\beta$ -АМИНОПРОПИОНИТРИЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Ежо, И. Лужак

Отдел химии моносахаридов и олигосахаридов Химического института Словацкой академии наук, Братислава

При реакции сахарозы с  $\beta$ -аминопропионитрилом в водных растворах при повышенных температурах образуется смесь гетероциклических соединений, из которой мы изолировали и идентифицировали 2-метилпиразин, 2,5-диметилпиразин, 2-метил-1,4(?)-дигидропиразин, 4(5)-метилимидазол и 2-метил-4-( $\beta$ -цианоэтил)-1,4-дигидропиразин.

Одновременно с образованием этих соединений происходит в значительной степени дисмутация исходного  $\beta$ -аминопропионитрила и тем самым образуется бис(2-цианоэтил)-амин.

Образование выше приведенных соединений мы объяснили с помощью реакционного механизма, предложенного нами для реакции сахарозы с водными растворами аммиака при повышенных температурах.

*Preložil M. Fedoroňko*

## AMINOLYSE DER SACCHAROSE (VI)

### REAKTION DER SACCHAROSE MIT EINER WÄSSERIGEN $\beta$ -AMINOPROPIONITRILLÖSUNG BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN

I. Ježo, I. Lužák

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung für Chemie der Monosaccharide und Oligosaccharide, Bratislava

Bei der Reaktion der Saccharose mit  $\beta$ -Aminopropionitril in wässrigen Lösungen und bei erhöhten Temperaturen entsteht ein Gemisch heterozyklischer Verbindungen, von denen 2-Methylpyrazin, 2,5-Dimethylpyrazin, 2-Methyl-1,4(?)-dihydropyrazin, 4(5)-Methylimidazol und 2-Methyl-4-( $\beta$ -cyanoäthyl)-1,4-dihydropyrazin isoliert und identifiziert wurden.

Gleichzeitig mit der Bildung dieser Verbindungen erfolgt in hohem Maße die Dismutation des Ausgangs- $\beta$ -aminopropionitrils und dadurch die Bildung des Bis(2-cyanoäthyl)-amins.

Die Bildung der obenangeführten Verbindungen wird mit Hilfe eines Reaktionsmechanismus erklärt, wie dieser für die Reaktion der Saccharose mit wässrigen Ammoniaklösungen bei erhöhten Temperaturen vorgeschlagen wurde.

Preložil M. Liška

#### LITERATÚRA

1. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
2. Adkins H., Caffrey J. M., *Organic Syntheses*, Coll. Vol. **3**, 94 (1955).
3. Buson H. A., *Organic Reactions* **5**, 83 (1949). J. Wiley & Sons, New York.
4. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **18**, 837 (1964).
5. Buck S. R., Ford J. H., Wise E. C., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 93 (1945).
6. Brandes P., Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **54**, 486 (1896).
7. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **39—40**, 461 (1889).
8. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **51**, 472 (1895).
9. Esch W., Marckwald W., *Ber.* **33**, 762 (1900).
10. Whitmore F. C., Mosher H. S., Adams R. R., Taylor R. B., Chapin E. C., Weisel Ch., Yanko W., *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 725 (1944).
11. Gabriel S., Pinkus G., *Ber.* **26**, 2205 (1893).
12. Dedichen G., *Ber.* **39**, 1842 (1906).
13. Inouye K., *Ber.* **40**, 1892 (1907).
14. Windaus A., Knoop F., *Ber.* **38**, 1166 (1905); D. R. pat. 183 588 (1905); *Frdl.* **8**, 57 (1905—1907).
15. Terentiev A. P., Chursina K. J., Kost A. N., *Ž. obšč. chim.* **20**, 1073 (1950).

Do redakcie došlo 22. 2. 1965  
V revidovanej podobe 12. 7. 1965

*Adresa autorov:*

*Doc. dr. inž. Ivan Ježo, CSc., inž. Ivan Lužák, Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu SAV, Bratislava, Mlynské nivy 37.*