

Acetonderiváty xylitu a ich konštitúcia.

FRANTIŠEK VALENTIN a DEZIDER TOMKULJAK.

Xylit je alkoholickým cukrom. Pripravuje sa zpravidla z d-xylózy redukciou amalgámou sodíkovou alebo novšie katalytickou hydrogenáciou plyným vodíkom pomocou Raney-niklu. Aj vo svojej načistejšej forme je to hustý bezfarebný sirup. Rovinu polarizovaného svetla neotáča, lebo je inaktívny pre vnútornú optickú vykompenzovanosť asymetrických uhlíkových atomov vo svojej molekule. Táto okolnosť iste sťažuje rozpoznávaciu a identifikačnú prácu jednotlivých jeho derivátov v postupe chemických zmien, lebo použitie takej znamenitej pracovnej pomôcky, ako je polarimeter odpadá. Deriváty xylitu sú síce v najlepšom prípade racemáty a z teoretického hľadiska sú deliteľné, ale ich delenie na jednotlivé optické antipody naráža vo skutočnosti na sotva prekonateľné izolačné ťažkosti.

Pretože literatúra o derivátoch xylitu je nápadne skromná, podujali sme sa podrobiť štúdiu tento alkoholický cukor. Výsledky podávame v tejto práci. Sú to acetonderiváty a niektoré parciálne metylované a benzojované produkty xylitu so stanovením ich konštitúcie.

Vo všeobecnosti pri kondenzácii alkoholických cukrov s acetonom vznikajú cyklické acetály, ktoré ako všetky acetály, sú stále voči alkáliám a ľahko sa hydrolyzujú kyselinami. Utvorené kruhy bývajú päťčlenné a šesťčlenné.

Xylit dáva mono- i diacetonderivát, čo je v dôsledku piatich alkoholických hydroxylových skupín v molekule vlastne predom určené. Monoacetonderivát sa pripravuje skrátením kondenzačnej doby, alebo pohodlnejšie z diacetonderivátu xylitu parciálnou hydrolýzou. Naproti tomu diacetónxylit je bežne prístupným derivátom pochádzajúcim z tejto kondenzácie.

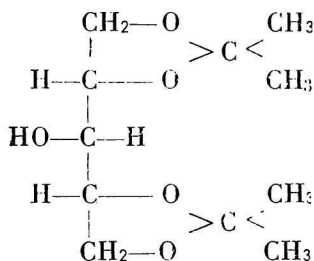
Pre kondenzáciu xylitu s acetonom sa najlepšie osvedčuje ako kondenzačné činidlo koncentrovaná kyselina sírová, lebo s acetonom vytvorí homogenný roztok; okrem toho dá sa dobre dózovať a po skončení reakcie sa dá bežnými spôsobmi dokonale odstrániť. Pevné vodu odnímajúce činidlá sa nedajú s úspechom použiť, pretože tieto so xylitom vytvárajú polopevnú, lepkavú hmotu, ku ktorej aceton nemá prístup.

Ako hlavný a regulérny produkt kondenzácie xylitu s acetonom po dostatočne dlhej reakčnej dobe vzniká diacetónxylit.

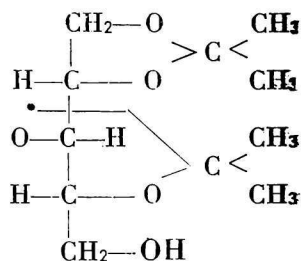
So stránky konštitučnej záležalo nám v prvom rade na tom, zistiť, na ktorých hydroxyloch sú naviazané acetanové zbytky v tomto deriváte. Tým by bolo, prirodzene, stanovené aj rozpätie acetálových kruhov.

Uvažovali sme takto: Apriori s najväčšou pravdepodobnosťou

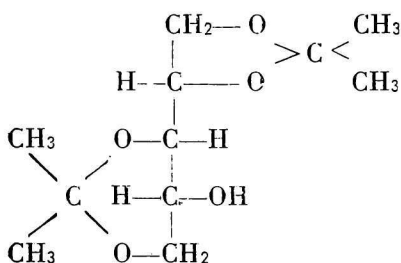
je možné z úvah vylúčiť tvorbu väčších ako šesťčlenných a menších ako päťčlenných heterocyklov, lebo podobné útvary sa pri acetonových kondenzáciách dosiaľ nepozorovali. Ostatné možné diaceton-xylity s kruhmi päťčlennými a šesťčlennými môžu mať z teoretického a stereochemického hľadiska tieto konštitúcie; 1,2-4,5-diaceton-xylit (I), 1,2-3,4-diacetonxylit (II), 1,2-3,5-diaceton-xylit (III) a 2,4-3,5-diaceton-xylit (IV).



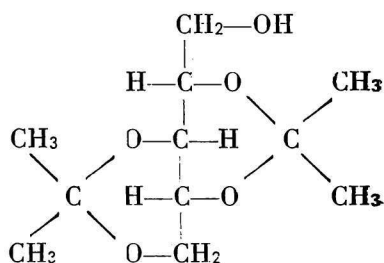
I.



II.



III.



IV.

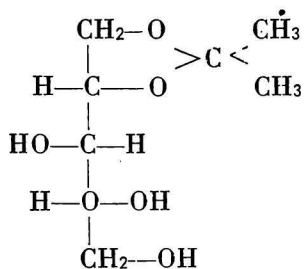
Diacetonxylit nedáva tritylový derivát a preto formulácie II a IV neprichádzajú do úvahy, čo je prijateľné už i preto, lebo do molekuly vstupujúci aceton nenecháva obyčajne primárnu alkoholickú skupinu voľnú. Ostáva nám rozhodnúť medzi formuláciou I a III. Oba tieto deriváty obsahujú vo svojej molekule jednu sekundárnu alkoholickú skupinu voľnú, o čom svedčí aj pozitívna reakcia s p-toluen-sulfochloridom. S týmto reagensom totiž vzniká z diacetonxylitu príslušný kryštalický tosylderivát.

Rozhodovanie medzi formulou I. a III. nebolo ľahké; až úplnou acetonizáciou, respektíve parciálnou hydrolyzou z diaceton-derivátu vzniklý monoacetonderivát osvetlil nám náležite celý komplex otázok, čo viedlo k riešeniu nastoleného problému.

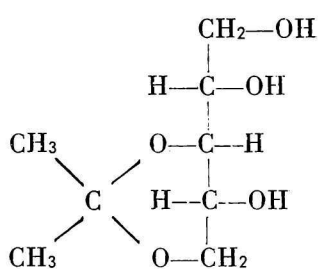
Ukázalo sa totiž, že ak skrátime dobu kondenzačného procesu a zmenšíme množstvo pridávaného kondenzačného činidla, vzniká pravidelne ako hlavný produkt zo xylitu monoa c e t o n x y l i t. Ale — čo bolo prekvapujúce a pre priaznivý priebeh riešenia da-

nej konštitučnej otázky rozhodujúce — takto *priamym spôsobom* vzniklý monoacetonderivát a parciálnou hydrolýzou vzniklý monoacetonderivát boli identické slúčeniny, lebo mali rovnaký bod varu, ten istý index lomu a dávaly tribenzoyiderivát s tým istým bodom topenia.

Podľa formuly I z diacetonxylitu vzniklý monoacetonderivát by mohol mať vzhľadom na symetriu molekuly len jediný vzorec — V; naproti tomu z diacetonxylitu podľa formuly III by rezultovaly monoacetonderiváty dva, a to alebo monoacetonxylit V, alebo monoacetonxylit VI, podľa toho, ktorý z heterocyklov by



V.



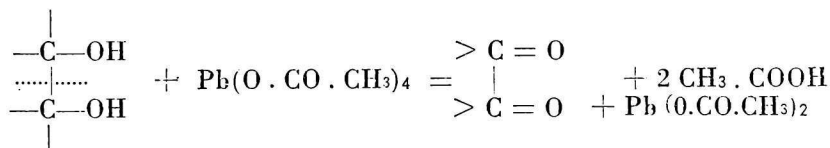
VI.

povolil pri parciálnej hydrolýze — či kruh 1,2 alebo 3,5.

Týmto sa celý problém zredukoval na otázku: stanovíť konštitúciu monoacetonxylitu a rozhodnúť platnosť formuly V alebo VI.

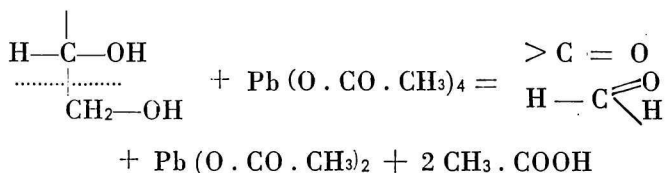
Za tým účelom sa monoacetonxylit podrobil oxidácii octanom olovičitým podľa Criegee-ho (1) a potom aj metylácií.

Je známe totižto z prác Criegee-ho, že pôsobením octanu olovičitého štiepia sa glykoly, ktoré majú v molekule aspoň dve voľné hydroxylové skupiny v α -polohe tak, že sa z týchto dvoch hydroxylových skupín tvoria karbonylové funkcie za súčasného roztrhnutia väzby medzi uhlíkmi a vznikajú aldehydy alebo ketony podľa reakčnej schémy:



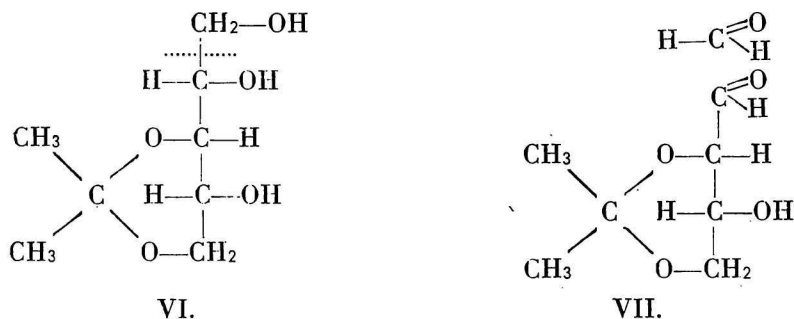
Ak sa octanom olovičitým oxydatívne štiepi glykol, ktorý má v molekule voľnú primárnu alkoholickú skupinu, musí sŕať k tejto primárnej alkoholickú skupinu v α -polohe zasa aspoň jedna voľná hydroxylová skupina, ináč štiepenie nenastane. Pri

štiepení takéhoto glykolu vzniká z primárnej alcoholickej skupiny *formaldehyd* podľa reakčnej schémy:



Pretože tvorba formadehydu je možná len z primárnej alcoholickej skupiny, vznik alebo neprítomnosť tejto reakčnej splodiny je dôkazom, či hydroxylová skupina, susediaca s primárnou hydroxylovou skupinou, je voľná alebo blokováná (2). Konštatovanie tohto faktu je rozhodujúcim momentom v ďalšom postupe riešenia konštitúcie diacetonxylitu.

3,5-Monoaceton-xylit (VI) sa oxydatívne štiepi medzi uhlíkmi 1,2 a poskytne formaldehyd a 2,4-monoaceton-d-l-treózu s voľnou aldehydickou skupinou (VII) podľa reakcie:

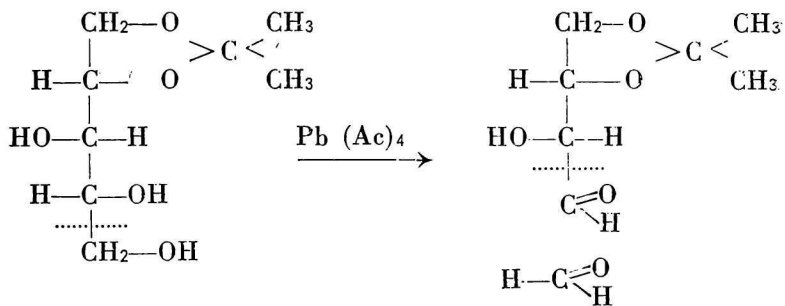


Naproti tomu pri 1,2-mono-aceton-xylite reakcia sa komplikuje tým, že tento derivát má dve také miesta, kde octan olovičitý môže molekulu zasiahnuť. Štiepenie nastane alebo medzi uhlíkmi 4,5, alebo uhlíkmi 3,4. Je viac ako pravdepodobné, že budú prebiehať obidve reakcie a dá sa teda očakávať pestrá miešanina reakčných produktov.

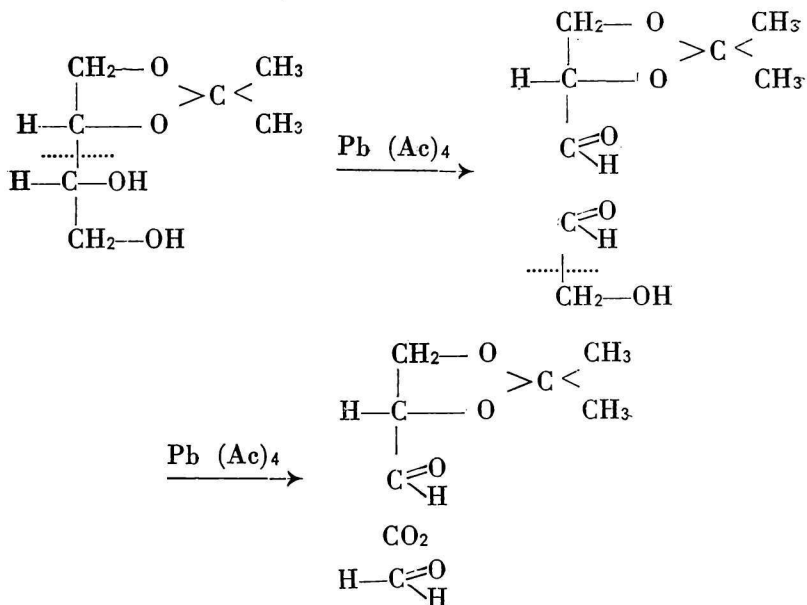
Vo skutočnosti, nech sa naznačená oxydácia previedla v hocijakých variáciách, bezpečne identifikovateľným produktom bol vždy len *formaldehyd*, a to alebo vo voľnom stave, alebo vo forme polyoxymetylénovej alebo konečne aj v podobe derivátu 2,4-dinitrofenylhydrozanu.

Keďže podľa platnosti formuly V. alebo VI. naše úvahy vykazovali stále potrebu izolovať alebo glycerinaldehyd v nejakej forme alebo derivát dl-treózy, čo narážalo na značné prekážky tak

Reakčná schéma a).



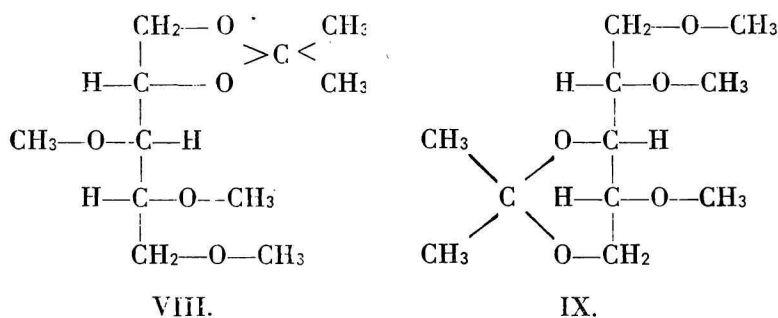
Reakčná schéma b).



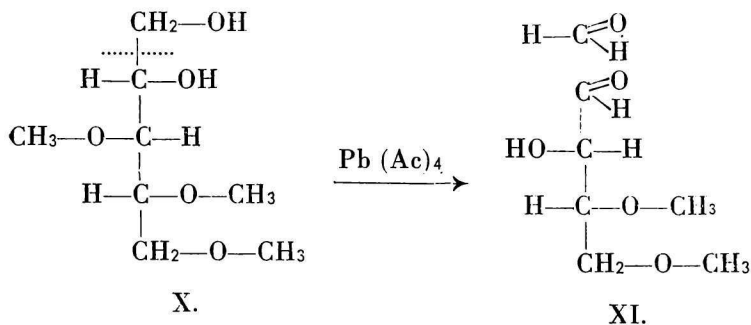
izolačného rázu, ako aj na okolnosť, že chýbal identifikačný materiál, a keďže výsledky oxydačných zákrokov nemohly byť jednoznačné, zvolili sme si preto na miesto izolácie glycerinaldehydu alebo d-l-treózy cestu cieľu primeranejšiu. Podrobili sme náš monoacetonxylit metylácii a po skončenej metylácii odhydrolyzovali sme acetonový zbytok. Čiastočne metylované produkty sme potom oxydovali octanom olovičitým.

Metyláciu sme prevádzali obvyklým spôsobom dimetylsulfátom v alkalickom prostredí, kde nehrozí nebezpečenstvo odhydrolyzovania izopropylidenových skupín. Dometylovanie sa previedlo vždy použitím metódy *Freudenbergovej* a *Hixonovej* (3). Pri tejto metóde nechá sa pôsobiť metyljodid na sodný alkoholát cukorného derivátu. Na reakciu potrebné sodné alkoholáty sa získajú pôsobením kovového sodíka na roztok vhodného cukrového derivátu v indiferentnom rozpúšťadle (éter, benzén). Po rozpustení sodíka rozpúšťadlo sa oddestiluje a na zvyšok sa pôsobí veľkým, až 100% -ným nadbytkom metyljodidu. No treba poznamenať, že v prípade použitia kovového draslíka a benzínu vystačíme zpravidla aj s 10% nadbytkom metyljodidu.

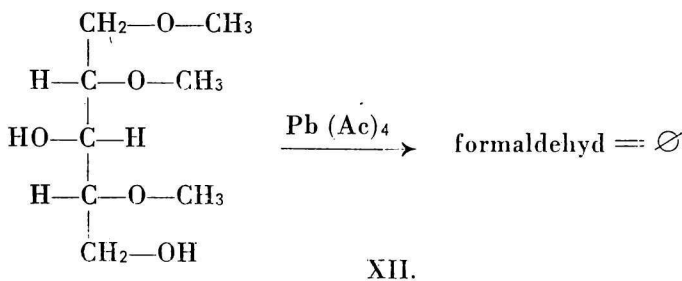
Metyláciou 1,2-monoaceton-xylitu (V) vzniká 1,2-monoaceton-3,4,5-trimetylo-xylit (VIII) a podľa formuly VI z 3,5-monoacetonxylitu môžeme očakávať 1,2,4-trimetylo-3,5-monoacetonxylit (IX).



Keď podrobíme deriváty VIII. a IX. kyslej hydrolyze, dostaneme alebo 3,4,5-trimetylo-xylit (X), alebo 1,2,4-trimetylo-xylit (XII). Obidva trimetylo-xylity budú musieť odlišne reagovať s octanom olovičitým. Keďže derivát X. 3,4,5-trimetyloxylyt má vedľa voľnej primárnej alkoholicej skupiny v α -poľohe sekundárnu alkoholickú skupinu tiež voľnú, oxydatívnym štiepením octanom olovičitým bude musieť dávať formaldehyd a 2,3,4-trimetylo-d-l-treózu aldehydickú (XI) podľa reakčnej schémy:



Naproti tomu z derivátu IX. vzniklý 1,2,4-trimetylo-xylyt (XII), pretože neobsahuje vo svojej molekule vedľa primárnej alkoholickkej skupiny nijakú sekundárnu alkoholickú skupinu voľnú v α -polohe, nebude dávať naznačeným oxydatívnym zákrokom formaldehyd.



Po prevedení všetkých skúšok shrňujeme výsledok takto:

a). Nami priamou cestou pripravený monoacetonxylyt po metylácii dal monoacetontrimetyloxylyt a tento po odstránení acetonovej skupiny prešiel na trimetyloxylyt, ktorý po štiepnej oxydácii octanom olovičitým *nedal* formaldehyd. Musí byť teda náš priamou cestou získaný monoaceton-xylyt 3,5-monoaceton-xylytom a je teda preň platná formula VI. Taktiež príslušný mono-aceton-xylyt je preto 1,2,4-trimetylo-3,5-monoaceton-xylytom a platná je preň formula IX.

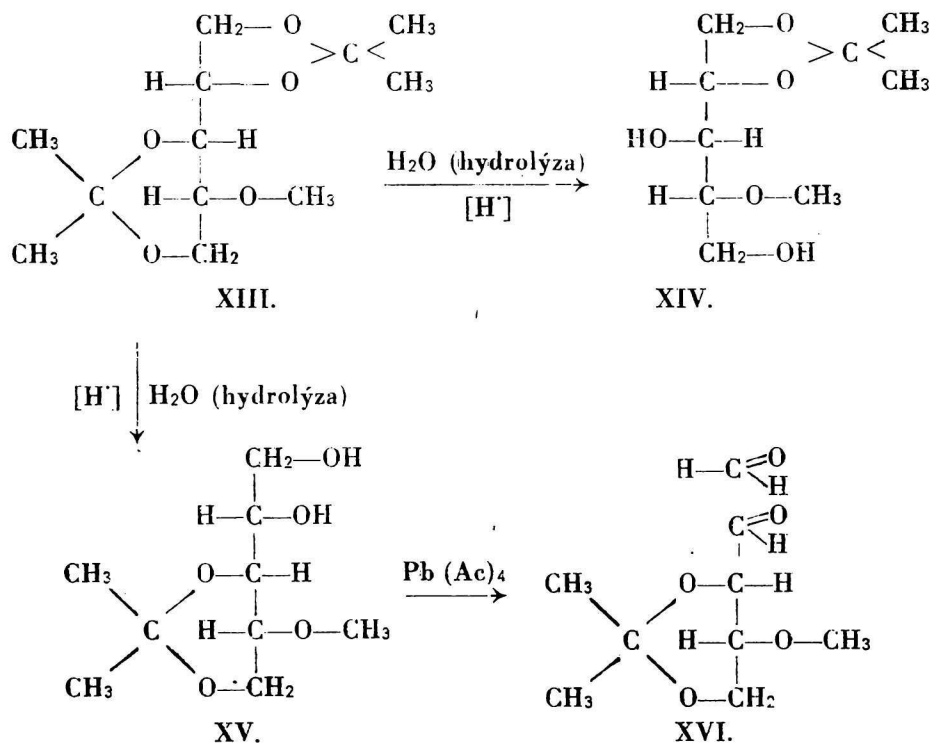
b). Pretože z diaceton-xylytu parciálnou hydrolyzou pripravený monoacetonxylyt je identický s monoacetonxylytom, utvoreným priamou cestou, musí byť získaný diacetonxylyt-1,2,-3,5-diacetonxylytom podľa formuly III, ktorá indikuje, že pre druhú izopropylidenovú skupinu ostávajú už len miesta 1,2.

Okrem toho sme dôkaz, že druhý acetonový zvyšok je vskutku viazaný na hydroxylových skupinách uhlíkov 1 a 2, urobili aj inou cestou.

Do ohľadu berúc výsledky horeuvedených experimentov, diacetonxylyt má jeden sekundárny alkoholický hydroxyl voľný, ktorý

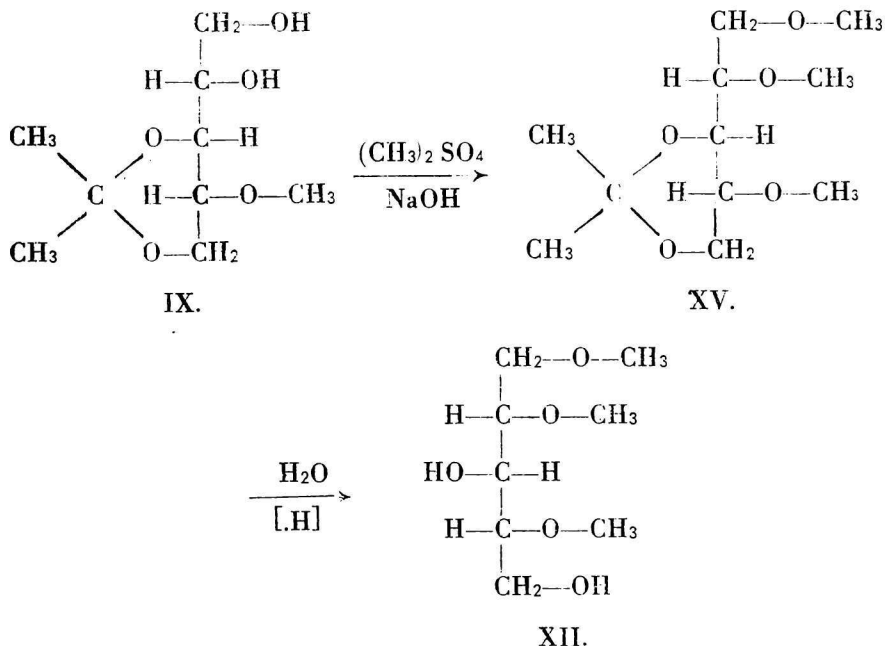
možno podľa Freudenberg a Hixona zmetylovať. Z toho rezultuje 1,2-3,5-diaceton-4-metyloxlit (XIII). Keby sa tento posledný derivát podrobil parciálnej hydrolýze v kyslom prostredí a potom príslušným chemickým zmenám, musel by tiež osvetliť konštitúciu diaceton-xylitu. Pritom však treba zdôrazniť aj tú závažnú okolnosť, že už parciálna hydrolýza niektorého z viazaných acetonových zvyškov by nemusela prebiehať tak, že by sa najprv odhydrolyzoval izopropylidenový radikál viazaný na uhlíky 1 a 2. Keď porovnáme platnú formulu diaceton-xylitu s formulou 1,2,3,5-diaceton-4-metylo-xylitu, vidíme, že do molekuly vstúpil jeden metylový radikál, ktorý mohol molekulu so stránky chemicko-dynamickéj ovplyvniť.

Preto neodvisle od zistenia uvedenej okolnosti uvažujeme tak, že parciálna hydrolýza 1,2-3,5-diaceton-4-metylo-xylitu (XIII) dá 1,2-monoaceton-4-metylo-xylit (XIV) alebo 3,5-monoaceton-4-metylo-xylit (XV). Derivát XIV. sa neštiepi oxydatívne octanom olovičitým, lebo nemá v α -polohe stojace voľné alkoholické hydroxyly. Zato derivát XV. vykazuje podobné sskupenie a bude musieť preto poskytnúť formaldehyd a 2,4-monoaceton-3-metylo-d-treózu s voľnou aldehydickou skupinou (XVI).



Vykonané pokusy potvrdily v prvom rade, že sa získal i v tomto prípade parciálnou hydrolyzou len monoacetonový-derivát, v ktorom acetonový zvyšok viazaný v šesťčlennom heterocykle zostal nedotknutý v molekule, a v päťčlennom kruhu viazaný izopropylidenový radikál sa odpútal od molekuly, lebo hneď nato nasledujúca oxydácia octanom olovičitým dala formaldehyd a v matečnom lúhu uvedený derivát d,l-treózy. — Formaldehyd sa stanovil, prirodzene, vždy kvantitatívne pomocou 2,4-dinitrofenylhydrazínu. Identifikácia a analýza sa vykonala v podobe tohto hydrozanu.

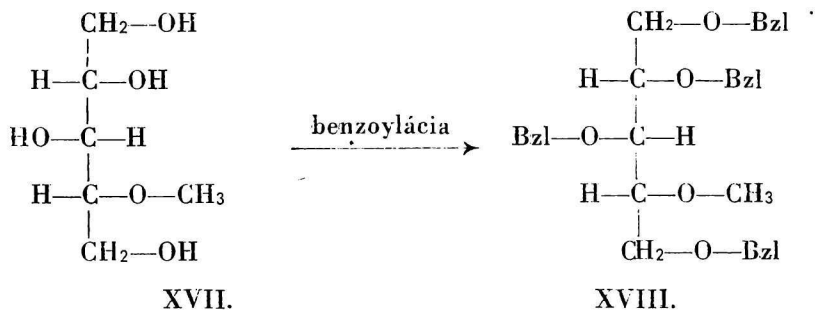
Aby sa dokázala i poloha odhydrolyzovaného acetonového zbytku, podrobili sme derivát XV. totálnej metylácii, z čoho vznikol tiež trimetylo-mono-aceton-xylit, ktorý sa ukázal byť identickým s 3,5-monoaceton-1,2,4-trimetyloxylytom uvedeným pod formulou IX. a získaný permetyláciou 3,5-mono-aceton-1,2,4-trimetyloxylytu. Obidva preparáty majú ten istý bod varu a ten istý index lomu. Po odhydrolyzovaní aj zostávajúcej 3,5-acetonovej skupiny z IX. rezultuje 1,2,4-trimetylo-xylit *identický* s trimetyloxylytom uvedeným pod formulou XII. podľa reakčnej schémy:



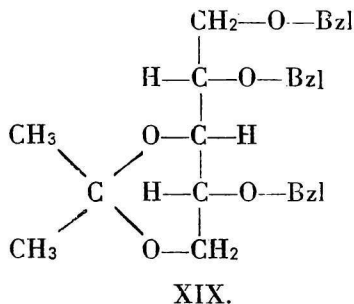
Ani týmto spôsobom pripravený 1,2,4-trimetylo-xylit nedal pri oxydácii octanom olovičitým formaldehyd. Tým sa konštitúcia monoacetonxylitu a diaceton-xylitu aj touto cestou dokázala.

Napokon ešte poznamenávame, že odhydrolyzovaním oboch

acetonových zvyškov z 1,2-3,5-diaceton-4-metylo-xylitu (XIII) vzniká 4-metylo-xylit (XVII), z ktorého možno získať benzoyláciou obvyklou metódou tetrabenzoylderivát, a to kryštalický 1,2,3,5-tetrabenzoyl-4-metylo-xylit podľa reakčnej schémy:



Aby sa získal ešte väčší a dokonalejší prehľad v chémii xylitových derivátov, pripravili sme aj 3,5-monoaceton-1,2,4-triebenzoyl-xylit (XIX), a to tak z 3,5-monoacetonxylitu získaného priamou cestou, ako aj z 3,5-monoaceton-xylitu, obdržaného parciálnou hydrolyzou z diacetonxylitu. Obe látky boli identické a kryštalické.



Charakterizujúc pripravený diaceton-xylit, hlavný to predmet prítomnej práce so stránky konštitučnej, zistili sme, že tento xylitový derivát má nesymetrickú väzbu acetonových zvyškov. Je teda podobne stavaný ako diaceton-xylóza, kde jedna z izopropylidenových skupín je tiež viazaná v šesťčlennom heterocykle (4).

Pri oxidácii vzniklé deriváty d-1-treózy sú veľmi zaujímavé a budú predmetom ďalšieho štúdia.

ČASŤ EXPERIMENTÁLNA.

1,2-3,5-DIACETON-XYLIT.

30,4 g xylitu sa trepe na trepačke s 600 cm³ suchého, mangánistanom draselným čisteného acetonu, do ktorého sa pridalo 6

cm³ konc. kyseliny sírovej. Xylit sa pomaly rozpúšťa v acetone, čo trvá asi 2 hod. Získaný roztok sa nechá stáť cez noc, kyselina sírová sa zneutralizuje trepaním s 25 g bezvodnej práškovitej sódy. Smes síranu sodného a sódy sa odsaje a premyje 100 cm³ suchého acetonu. Z filtrátu sa odoženie acetón najprv destiláciou pri atmosférickom tlaku, potom sa destiluje vo vákuu 12—15 mm Hg až do 100°C. Zvyšok v destilačnej baňke sa predestiluje pri 0,5 mm Hg a zachytia sa tri frakcie:

Frakcia I — 90°—120°C obsahuje ako hlavný podiel diaceton-xylit, stopy kondenzačných produktov acetónu a stopy monoaceton-xylitu.

Frakcia II — 120°—145°C obsahuje diaceton — xylit a monoaceton-xylit.

Frakcia III—145°—150°C obsahuje takmer čistý diaceton-xylit.

Destiluje sa tak dlho, až sa obsah baňky začne rozkladať.

Do frakcie II sa opatrne pridáva za stáleho trepania toľko petroléteri, až zákal prestane pribúdať. Po dvanásthodinovom uložení v ľadníčke sa na stenách baňky vylúči v petroléteri nerozpustný monoaceton-xylit. Roztok sa odleje a pridá do frakcie I. Frakcia III je žltá zafarbená od rozkladných produktov. Rozpustí sa vo vode, spojí sa v petroléteri s nerozpustným zvyškom frakcie II, pridá sa 1 g aktívneho uhlia a dobre sa zatrepe. Rozkladné produkty, ktoré tvoria žlté zápachajúce kvapky, sa tým spoja a dajú sa filtráciou odstrániť.

Z petroléterového roztoku diaceton-xylitu oddestilujeme petroléter, najprv pri atmosférickom tlaku, potom pri vákuu 12—15 mm Hg. Zvyšok sa destiluje pri 0,5 mm Hg s malou Widmerovou kolonou s elektricky vyhrievaným plášťom. Destiluje zpočiatku niekoľkokvapiek kondenzačných produktov acetónu, ale teplota sa veľmi rýchle ustáli a pri 99°—101°C predestiluje čistý diaceton-xylit. Výťažok 30—31 g je 64,7—66,8 % teórie.

Diaceton-xylit je hustý, bezfarebný, viskózný syrup, rozpustný vo vode, acetone, v alkohole, benzéne a petroléteri, $n_D^{20} = 1,4534$.

Analýza: 0,1850 g látky 0,3852 g CO₂, 0,1450 g H₂O
C₁₁H₂₀O₅ (232,27) vypočítané C 56,86 %, H 8,68 %
zistené C 56,82 %, H 8,77 %

Vodný roztok frakcie III, obsahujúci monoaceton-xylit, najlepšie aspoň z dvoch šarží, sa úplne zbaví vody vo vákuu a zvyšok sa predestiluje pri 0,5 mm Hg. V rozmedzí 145°—148°C predestiluje 10—11 g bezfarebného syruhu, čo je 13—14,3% teórie.

Je to veľmi hustý, viskózný syrup, rozpustný vo vode, v alkohole v horúcom benzéne, nerozpustný v studenom benzéne a petroléteri, $n_D^{20} = 1,4775$.

1,2,3,5 - DIACETON - 4 - p - TOLUEN - SULFONYL - XYLIT.

4,6 g diaceton-xylitu sa rozpustí v 100 ccm suchého pyridínu a pridá sa roztok 4 g p-toluén-sulfochloridu v 10 cm³ pyridínu. Roztok sa pritom samovoľne slabo zohrieva, Reakcia sa pri teplote miestnosti dokončí za 48 hodín. Nato sa roztok vleje tenkým prúdom za stáleho miešania do 250 cm³ ľadovej vody. Za pol hodiny celá vylúčená hmota stuhne na bielu drobnú látku. Odsaje sa, premyje vodou, až nepáchne pyridínom a vysuší v exsíkátore. Surový produkt, ktorého je 6,5 g, je biela látka. Po prekryštlovaní z benzínu (b. v. 60°—70°C) získa sa 6,0 g ihlic b. t. = 71°—73°C, čo je 77,7% teórie.

Látka sa nedá dlho udržať, po troch týždňoch sa začne spontánne rozkladať, lepiť sa, objaví sa zápach kondenzačných produktov acetonu. Po dvoch mesiacoch látka zhnedne, až sčerná a premení sa v dehtovité produkty.

Analýza: 0,1989 g látky . . . 0,1204 g BaSO₄
C₁₃H₂₆O₇S (386,45) . . . vypočítané S 8,30%
zistené S 8,32%

3,5 - MONOACETON - XYLIT

priamou kondenzáciou s acetonom.

30,4 g xylitu sa trepe ako predošle s 600 cm³ suchého acetonu, čisteného manganistanom draselným, do ktorého sa však pridá 0,6 cm³ konc. kyseliny sírovej. Po rozpustení xylitu (asi 2 hodiny) sa ihneď neutralizuje trepaním s 2 g 50% ľúhu sodného až do alkaliekej reakcie. Slabý nadbytok ľúhu sa odstráni pri privádzaní kyslíčnika uhličitého. Pevná látka sa odsaje, premyje 100 cm³ suchého acetonu a roztok sa spracuje rovnako ako pri diaceton-xylite. Použitím menšieho množstva kyseliny sírovej a skrátením reakčnej doby sa dosiahne, že monoaceton-xylit sa stane hlavnou reakčnou splodinou. Získa sa 14—15 g diacetonu-xylitu (b. v. 0,5, = 90°—101°C, n_D²⁰ = 1,4533), čo je 30,1—32,3% teórie. Monoaceton-xylitu sa získa 19—20 g, čo je 49,5—52,1% teórie, b. v. 0,5, = 145°—147°C, n_D²⁰ = 1,4778. Je identický s monoacetonderivátom, získaným ako vedľajší produkt pri príprave diaceton-xylitu.

Analýza: 0,2284 g látky . . . 0,4190 g CO₂, 0,1760 g H₂O
C₈H₁₆O₅ (192,21 . . . vypočítané C 49,99%, H 8,39%
zistené C 50,06%, H 8,62%

3,5 - MONOACETON - XYLIT

parciálnou hydrolýzou diaceton-xylitu.

V kadičke s mechanickým miešačom a teplomerom, ktorá je umiestená v termostate pri teplote 14°—15°C a ktorá obsahuje

500 cm³ 0,13% kyseliny soľnej, sa rozpustí 46,4 g diaceton-xylitu. Vzniklý roztok sa 2 hodiny mieša pri teplote 14⁰—15⁰C. Nato sa neutralizuje opatrným pridávaním práškovitej potaše a odparí vo vákuu na syrup. Tento sa rozpustí v 500 cm³ acetonu, čím sa vylúči jednak chlorid draselný, jednak xylit, ktorý vznikol hydrolyzou oboch acetonových zvyškov. Rostok sa sfiltruje, aceton sa oddestiluje najprv za atmosferického tlaku, potom vo vákuu. Zvyšok sa destiluje pri 0,5 mm Hg s kolonou ako pri diaceton-xylite. Oddestilujeme pri 99⁰—102⁰C pokiaľ možno všetok diacetonxylit, ktorého býva 10—12 g. Po odstránení kolony predestilujeme monoaceton-derivát až do teploty 155⁰C. Pri opätovnej destilácii predestiluje pri 0,5 mm Hg v rozmedzí 145⁰—148⁰C, výťažok 16—17 g čistého monoaceton-xylitu, čo je 41,7—44,3% teórie, $n_D^{20} = 1,4773$.

Má rovnaké vlastnosti ako 3,5-monoaceton-xylit, získaný priamou kondenzáciou z acetonu a xylitu.

3,5 - MONOACETON -

1,2,4 - TRIBENZOYL - XYLIT.

Benzoylovaný bol jednak monoaceton-xylit, získaný priamou kondenzáciou xylitu a acetonu (I), jednak produkt získaný parciálnou hydrolyzou diaceton-xylitu (II).

1,9 g monoaceton-xylitu sa rozpustí v 10 cm³ suchého pyridínu a za chladenia sa pridáva roztok 5 g benzoyl-chloridu v 10 cm³ pyridínu. Rostok sa pritom samovoľne zahrieva, Nechá sa stáť 48 hodín, pričom sa z neho vylučujú ihlice. Tieto sa po ukončení reakčnej doby rozpustia prídavkom malého množstva vody a vzniklý číry roztok sa vleje za stáleho miešania do 250 cm³ ľadovej vody. Zpočiatku vylúčený olej neskôršie tuhne na bielu drobnú hmotu. Po odsatí a prekryštalovaní z metylalkoholu získalo sa:

Z látky I. 3 g bielych kryštálov b. t. = 102⁰—104⁰C, čo je 59,5% teórie,

z látky II. vzniklo 2,8 g bielych kryštálov b. t. 103⁰—105⁰C. čo je 55,5% teórie.

Body topenia sú rovnaké a ani smiešaním oboch látok nastala depresia bodu topenia (b. t. % 103⁰—104⁰C). Obe látky sú identické.

Analýza: 0,1779 g látky . . . 0,4516 g CO₂, 0,0932 H₂O

C₂₉H₂₈O₈ (504,51) . . . vypočítané C 69,04%, H 5,59%

zistené C 69,27%, H 5,86%

Oxydácia 3,5-monoaceton-xylitu.

3,7 g monoaceton-xylitu sa rozpustí v 100 cm³ vriaceho benzénu a pridáva sa po čiastkach 8,8 g suchého práškového octanu olovičitého. Po dvojhodinovom varení so zpätným chladičom vylúčený octan olovnatý sa odsaje a premyje benzénom. Z filtrátu

sa oddestiluje benzén malou Widmerovou kolonou. Destilát sa vytrepe 20 cm³ vody a spätný chladič, v ktorom sa usadil polymérny trioxymetylén, sa vypláka 30 cm³ vody. Obidva vodné roztoky sa spoja a pridáva sa do nich 1% roztok 2,4 dinitrofenylhydrazínu v 2n kyseline soľnej, kým vzniká srazenina. Srazenina sa odsaje, premyje vodou a vysuší. Získalo sa 2,2 g 2,4-dinitrofenylhydrazonu formaldehydu b. t. % 169°C (smesný b. t. = 169°C), čo je 57,3% teórie.

Zvyšok v baňke po oddestilovaní benzénu vrie pri 15 mm Hg okolo 110°C. Destilát, ktorého bolo niekoľko kvapiek, je riedka, aldehydicky páchnuca tekutina, farbiaca za čerstva fuchsínsiričité činidlo na červeno a redukuje za tepla Fenlingov roztok. Uskladnením sa asi polymerizuje, pretože za 24 hodín zhutne na syrup. Je to 2,4-monoaceton-dl-al-treóza.

Bližšia charakteristika tejto látky sa nestanovila pre nedostatok pokusného materiálu a ponechávame si ju a jej deriváty na ďalšie štúdium.

3.5 - MONOACETON - 1,2,4 - TRIMETYLO - XYLIT.

(Metyláciu 3,5-monoaceton-xylitu).

9,6 g 3,5-monoaceton-xylitu sa rozpustí v 30 cm³ vody v kaďičke s mechanickým miešačom a teplomerom. Pri teplote 70°C sa pridáva po kvapkách za intenzívneho miešania z jedného deliaceho lievika 67,6 g dimetylsulfátu. Súčasne z druhého deliaceho lievika sa prikvapkáva roztok 18 g líhu sodného v 20 cm³ vody tak, aby reakcia bola stále alkalická. Po pridaní celého množstva metylačných reagentov, čo trvá asi hodinu, zohrieva sa ešte ½ hod. asi na 100°C. Po vychladnutí vytrepe sa metylačný produkt päťkrát 50 cm³ chloroformu. Chloroformový roztok sa vysuší bezvadnou potašou a chloroform sa oddestiluje vo vákuu vodnej pumpy. Zvyšok v baňke sa predestiluje pri 0,5 mm Hg v rozmedzí 65°—90°C. Destilát, ktorého je asi 9 g, je nedometylovaná smes. Táto sa rozpustí v 30 cm³ benzínu, vrúche v rozmedzí 60°—70°C, pridá sa 1 g kovového draslíka a varí sa v baňke so zabrušeným chladičom, chráneným proti vlhkosti a kyslíčniku uhličitému rúrkou s nátronovým vápnom, až do ukončenia vývoja vodíka. Po vychladnutí sa draslík rýchle vytiahne a zváži sa. Diferencia udáva množstvo zreagovaného draslíka. Na toto množstvo sa za varu pridáva vypočítané množstvo + 10% metyljodidu, rozpustiteľného v 20 cm³ benzínu. Reakcia prebieha za vylučovania jodidu draselného. Dokončíme ju 5-hodinovým zohrievaním do varu. Po vychladnutí sa jodid draselný odsaje a premyje benzínom. Z benzínového roztoku sa oddestiluje benzín najprv pri atmosférickom tlaku, potom vo vákuu vodnej pumpy. Zvyšok sa predestiluje s krátkou kolonou pri tlaku 0,5 mm Hg v rozmedzí 69°—71°C.

Získa sa 9 g riedkeho syropu, čo je 77,0% teórie, $n_D^{20} = 1,4324$.
Produkt dobre rozpustný v benzíne v alkohole, slabo vo vode.

Analýza: 0,2003 g látky ... 0,4128 g CO₂, 0,1745 g H₂O.
C₁₁H₂₂O₅ (234,27) ... vypočítané C 56,38% H 9,47%
zistené C 56,24% H 9,74%.

1,2,4 - TRIMETYLO - XYLIT.

7,0 g 3,5-monoaceton-1,2,4-trimetylo-xylitu sa rozpustí v 70 cm³ 10% kyseliny octovej a zohrieva sa 2 hodiny vo vrúcom kúpeli. Voda a octová kyselina sa oddestiluje vo vákuu a zvyšok sa predestiluje pri 0,5 mm Hg. Získa sa 4,8 g syropu b. v. 0,5 = 97⁰—99⁰C, čo je 82,3% teórie, $n_D^{20} = 1,4510$. Je dobre rozpustný vo vode, alkohole a v benzéne, málo rozpustný v benzíne.

Analýza: 0,1822 g látky ... 0,3286 g CO₂, 0,1537 g H₂O
C₈H₁₅O₅ (194,22) ... vypočítané C 49,47%, H 9,34%
zistené C 49,22%, H 9,43%

Oxydácia 1,2,4-trimetylo-xylitu.

3,9 g 1,2,4-trimetylo-xylitu sa rozpustí v 40 cm³ suchého tiofén-neobsahujúceho benzénu a pridáva sa po častiach spolu 8,8 g suchého octanu olovičitého. Po pridaní celého množstva sa zohrieva dve hodiny do varu so spätným chladičom. Srazenina sa odsaje, premyje benzénom a filtrát sa destiluje s Widmerovou kolonou až do teploty 85⁰C. Do destilátu sa pridá niekoľko kvapiek vody a dobre sa zatrepe. V prítomnosti formaldehydu sa z roztoku vylúči biely polymérny trioxymetylén. Možno ho odsat' a zväžiť. Srazenina sa neutvorila, preto sa roztok vytrepal s asi 10 cm³ vody. Po oddelení vodnej vrstvy pridal sa do nej 1% roztok 2,4-dinitro-fenylhydrazínu v 2n kyselíne soľnej. Vytvorilo sa len celkom málo srazeniny, ktorá svojím b. t. = 169⁰C bola identifikovaná ako 2,4-dinitro-fenyl-hydrazon formaldehydu.

Nález považujeme preto za negatívny, lebo vzniklé stopy formaldehydu nie sú adekvátne ani použitému cukornému derivátu, ani primerané k aplikovanému oxydačnému činidlu.

1,2-3,5 - DIACETON - 4 - METYLO - XYLIT.

23,2 g diaceton-xylitu sa rozpustí v 100 cm³ benzínu (neobsahujúceho benzén), vrúceho v rozmedzí 60⁰—70⁰C a pridá sa rýchle 4 g kovového draslíka. Baňka sa nasadí na zabrúsený spätný chladič, chránený proti vlhkosti a kyslíčniku uhlíčitému rúrkou s nátronovým vápnom. Zohrieva sa malým, krytým elektrickým varičom až do varu. Draslík sa pritom roztopí a rozpúšťa sa za vývoja vodíka. Reakcia trvá asi 8 hodín, čím sa získa slabó žltó zafarbený roztok. Bez ohľadu na celkom malé zvyšky draslíka, prikvapkáva sa z deliaceho lievika cez chladič 16 g (10% nadbytok) metyljodu v 50 cm³ benzínu. Reakcia beží za vývoja tepla, vylučovania jodidu

draselného a odfarbovania reakčnej smesi. Po pridaní všetkého metyljodidu sa varí ešte 4—5 hodín, Získa sa úplne bezfarebný roztok a jodid draselný. Po vychladnutí sa jodid draselný odsaje, premyje asi 50 cm³ benzínu a roztok sa zbaví benzínu najprv destiláciou pri atmosférickom tlaku, potom vo vákuu vodnej pumpy. Zvyšok sa predestiluje za použitia tej istej kolony ako pri diaceton-xylite. Destiluje pri 0,5 mm Hg čistý diacetonmetylo-xylit v rozmedzí 78⁰—80⁰C., Získa sa 23—23,5 g látky, čo je 93,9%—95,9% teórie. Je to bezfarebný, dosť riedky syrup, rozpustný v organických rozpúšťadlách, pomerne málo rozpustný vo vode, $n_D^{20} = 1,4393$.

Analýza: 0,2230 g látky . . . 0,4797 g CO₂, 0,1783 g H₂O
 C₁₁H₂₂O₅ (246,30) . . . vypočítané C 58,51%, H 9,01%
 zistené C 58,70%, H 8,94%.

3.5 - MONOACETON - 4 - METYLO - XYLIT.

Do kadičky, upravenej ako pri parciálnej hydrolýze diaceton-xylitu, pridá sa 500 cm³ 0,13% kyseliny sonej. Pri teplote 14⁰—15⁰C pridá sa 49,2 g diaceton- metylo-xylitu, ktorý sa čiastočne rozpustí, čiastočne vytvorí nerozpustné olejovité kvapky. Za stálého miešania sa udržiava reakčná smes 2,5 hodiny na 14⁰—15⁰C. Olejovité nerozpustné kvapky sa sorpustia za ½ hod. Po skončení reakcie neutralizuje sa kyslý roztok práškovou potašou a zahusťí sa avo vákuu na syrup. Tento sa trepaním rozpustí v 500 cm³ acetonu. Vylúčia sa pritom chlorid draselný, ktorý sa z roztoku odstráni filtráciou. Acetonový roztok sa zbaví acetonu najprv destiláciou pri atmosférickom tlaku, potom vo vákuu vodnej pumpy a zvyšok sa destiluje s opísanou kolonou. Pri 0,5 mm Hg a teplote 79⁰—83⁰C destiluje. 13- 14 g nezmeneného diaceton-metylo-xylitu. V rozmedzí 109⁰—111⁰C destiluje 17—19 g monoaceton-metylo-xylitu, čo je 41,2%—46,1½ teórie. Je to hustý, bezfarebný syrup, rozpustný vo vode, v alkohole, v benzéne a nerozpustný v petroléteri, $n_D^{20} = 1,4603$.

Analýza. 0,2074 g látky . . . 0,3970 g CO₂ 0,1662 g H₂O
 C₉H₁₉O₅ (206,23) . . . vypočítané C 52,42%, H 8,80%
 zistené C 52,22%, H 8,96%.

Zvyšok, ostávajúci v baňke po oddestilovaní oboch látok a po odstránení kolony, predestiluje pri 0,5 mm Hg v rozmedzí 165⁰—170⁰C. Po opakovanej destilácii, najlepšie aspoň dvoch šarží, predestiluje pri 0,5 mm Hg v medziach 166⁰—167⁰C 6—8 g syropu. Je to 4-metylo-xylit, ktorý vznikol ako vedľajšia splodina odhydrolyzovaním oboch acetonových zvyškov.

Oxydácia 3.5-monoaceton-4-metylo-xylitu

4,1 g 3.5-monoaceton-4-metylo-xylitu sa rozpustí v 40 cm³ suchého, tofén neobsahujúceho benzénu a pridáva sa po častiach

8,8 g suchého octanu olovičitého. Ďalšie spracovanie je rovnaké ako pri oxydácii 3,5-monoaceton-xylitu. Už pri oddestilovaní benzénu sa usadzuje v chladiči a v destiláte biela srazenina polymérneho formaldehydu. Pridaním vody sa všetok formaldehyd vysráža a dá sa po odsatí a vysušení zväžiť. Bolo ho 0,4 g, t. j. 66,6% teórie. Malú časť sme rozpustili vo vode a pridali 1% roztok 2,4-dinitro-fenyl-hydrazínu v 2n kyselíne soľnej, čím sa vysrážal žltý 2,4-dinitro-fenyl-hydrazón formaldehydu (b. t. = 169°C, smesný b. t. = 170°C).

Zvyšok v baňke po oddestilovaní benzénu má b. v. 15 = 87°—89°C. Destilát je riedka, aldehydicky páchnuca tekutina, farbiaca za čerstva fuchsínsričitú číndlo na červeno a redukuje za tepla Fehlingov roztok. Uskladnením sa asi polymerizuje, lebo po 24 hodinách zhustne na syrup. Je to 2,4-monoaceton-3-metylo-dl-altreóza. Jej bližšia charakteristika sa pre nedostatok pokusného materiálu nevykonala a ponechávame si ju a jej deriváty na ďalšie štúdium.

3.5 - MONOACETON - 1,2,4 - TRIMETYLO - XYLIT.

(Metylácia 3,5-monoaceton-4-metyloxylitu).

10,3 g 3,5-monoaceton-4-metylo-xylitu sa metyluje rovnakým spôsobom ako na str. 159. Použije sa 45 g dimetylsulfátu a 12 g ľúhu sodného. Dometylovanie a ďalšie spracovanie je úplne rovnaké. Získa sa 8,2 g riedkeho syrupu b. v. 0,5 = 69°—71°C, čo je 70% teórie, $n_D^{20} = 1,4511$. Vlastnosti súhlasia s 3,5-monoaceton-1,2,4-trimetylo-xylitom.

1,2,4 - TRIMETYLO - XYLIT.

(Hydrolyza predošlého preparátu - 3,5-monoaceton-1,2,4-trimetylo-xylitu).

Hydrolyza sa robila rovnako ako na str. 159. Získalo sa 4,5 g syrupu b. v. 0,5 = 98°—100°C, čo je 77,2% teórie, $n_D^{20} = 1,4511$. Hydrolyzát je identický s 1,2,4-trimetylo-xylitom, opísaným na str. 160.

Oxydácia 1,2,4-trimetylo-xylitu.

3,9 g predošle získaného preparátu sa oxydovalo rovnakým spôsobom ako na str. 160. Spracovanie a dôkaz formaldehydu sa previedol tým istým spôsobom. Formaldehyd sa získal v sotva dokázateľných stopách.

4 - METYLO - XYLITU.

24,6 g diaceton-metyl-xylitu sa smieša s 200 cm³ 10% kyseliny octovej a zahrieva sa 2 hodiny vo vodnom kúpeli. Zpočiatku nerozpustné olejovité kvapky sa hydrolyzou rozpustia. Roztok sa úplne zbaví vody a kyseliny octovej vo vákuu a zvyšok sa destiluje

pri 0,5 mm Hg. Predestiluje v rozmedzí 167⁰—169⁰C 15,6 g syrupu, čo je 94% teórie. 4-Metylo-xylit je takmer nepohyblivý syrup, rozpustný vo vode a v alkohole, slabo rozpustný vo vriacom, nerozpustný v studenom benzéne a petroléteri.

Analýza: 0,2611 g látky . . . 0,4137 g CO₂, 0,2012 g H₂O
C₆H₁₄O₅ (116,17) . . . vypočítané C 43,24%, H 8,49%
zistené C 43,24%, H 8,62%.

1,2,-3,5 - TETRA BEN ZYL - 4 - MET Y L O - X Y L I T .

Do roztoku 1,7 g 4-metylo-xylitu v 5 cm³ suchého pyridínu sa pomaly za chladenia pridáva roztok 6 g benzoyl-chloridu v 10 cm³ pyridínu. Po pridaní celého množstva nechá sa stáť 48 hodín. Vylúčené kryštaly sa rozpustia pridaním malého množstva vody a roztok sa vleje za miešania do 250 cm³ ľadovej vody. Roztieraním s často menenou vodou olej stuhne na bielu kryštalickú hmotu. Po odsatí a prekryštalovaní z metylalkoholu sa získalo 4 g kryštálov b. t. = 121⁰—122⁰C, čo je 67,3% teórie.

Analýza: 0,2032 g látky . . . 0,5214 g CO₂, 0,0964 g H₂O
C₃₄H₃₀O₉ (582,54) . . . vypočítané C 70,09%, H 5,19%
zistené C 70,02%, H 5,30%.

Literatúra:

1. R. Criegee, B. 64, 260 (1931).
2. R. Criegee, A. 495, 211 (1932).
3. K. Freudenberg a R. M. Hixon, B. 56, 2119 (1923).
4. W. N. Haworth a Ch. R. Porter, Soc. 1928, 611.

S u m m a r y .

F. Valentín, D. Tomkuljak: *Acetone derivatives of xylitol and their constitution.*

The authors have prepared diacetone-xylitol and determined its constitution.

1. By the treatment of xylitol with acetone and concentrated sulfuric acid, xylitol binds first one molecule of acetone in a sixmembered heterocycle on the positions 3 and 5 of the xylitol molecule and the amorphous monoacetone-xylitol, b. p. 0,5 = 145—147⁰C, $n_D^{20} = 1,4778$., is produced.

2. Prolonging the reaction time and increasing the amount of the condensation agent one obtains diacetone-xylitol, in which the second isopropylidene radical is bound to the position 1 and 2 of the sugar molecule. Thus a five-membered heterocycle is formed and an amorphous 1,2—3,5-diacetone-xylitol, b. p. 0,5 = 99—101⁰C, $n_D^{20} = 1,4534$ produced.

In the proceeding of work the oxydation with lead tetra-ace-

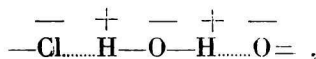
- tate was used, as an aid, and following derivatives were prepared:
- 1,2—3,5-diacetone-4-toluensulfonyl-xylitol; crystallic, m. p. = 71—73°C.
 - 3,5-monoacetone-1,2,4-tribenzoyl-xylitol; crystallic, m. p. = 103—104°C.
 - 3,5-monoacetone-1,2,4-trimethylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 69—71^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4324$.
 - 1,2,4-trimethylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 97—99^\circ$, $n_D^{20} = 1,4510$.
 - 1,2—3,5-diacetone-4-methylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 78—80^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4393$.
 - 3,5-monoacetone-4-methylo-xylitol; amorphous, b. p. = 109—111°C, $n_D^{20} = 1,4603$.
 - 4-methylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 167—169^\circ\text{C}$.
 - 1,2,3,5-tetrabenzoyl-4-methylo-xylitol; crystallic, m. p. = 121—122°C.

*The Institute of Organic Chemistry,
Slovak Technical University, Bratislava.*

Osmometrická štúdia chloroformu a chloralhydrátu.

BLAHOŠLAV STEHLÍK a ALEXANDER TRÁČ

Pri osmometrickej štúdií troch kyselín chlóracetových zistil A. Tráča¹⁾ že trstinová blana indikuje molekulové slúčeniny, v ktorých ku každému atómu chlóru sa koordinujú 3 molekuly jednocenného alkoholu alebo acetónu. Pretože molekulové slúčeniny indikované trstinovou blanou sa vysvetľujú tvorením sa vodíkových mostíkov, treba predpokladať, že spojenie chlóru s kyslíkom sprostredkuje molekula vody podľa zjednodušenej schémy



kde znamienka naznačujú polaritu atómov. Hoci sa zatiaľ nevie, či koordináciu 3 alkoholov k chlóróvemu atómu sprostredkuje 1 molekula alebo 3, rozširuje sa možnosť použitia osmometrickej metódy na štúdium slúčenín chlóru, ako ukazujú nasledujúce dva príklady.

Chloroform.

Nápadné odchýlky od aditívnosti fyzikálnych vlastností (najmä tlaku pary, hustoty a viskozity) u smesí chloroformu s kyslí-