

1-(2-BROMOETIL)-ETA 1-(2-iodoetil)-2,3,4,6-tetra-O- -AZETIL-β -D-GLUKOPIRANOSIDOAREN ETA KINOLINAREN ARTEKO ERREAKZIOAK

C. Laborra eta F. Marquez

Kimika Organikoko Laborategia. Kimika Departamentua. Zientzi Fakultatea. Euskal Herriko
Unibertsitatea. Posta Kutxa 644. Bilbo

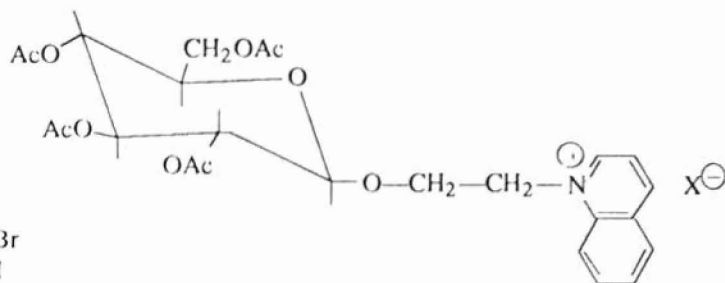
Summary

The reactions between 2-bromoethyl- and 2-iodoethyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranoside and quinoline are reported. The corresponding bromides and iodides of N-[2-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)ethyl] quinoline are obtained.

The chemical properties of these compounds, as well as their spectroscopic data, are reported.

Orain arte argitarapenetan^{1,2}, haloetilglikosido ezberdinen eta piridinaren eta alkilpirina batzuen erreakzioa azaldu da. Aurreko esperimuntuetan lortutako emaitzak ikusiz eta kinolinari aplikatu nahian erreakzioa hedatu

egin dugu, N-[2-(2,3,4,6-tetra-O-azetil-β-D-glukopiranosil)-etil] kinolinio bromuroa eta ioduroa (I) eta (II) lortuz, non erreakzioen etekinak hurrenez hurren %72 eta %68 izan bait dira. Konposatuen prestaketa aipa-



tutako artikulek^{1,2} adierazten duten moduan egin da, hots, kinolina 1-(2-bromoetil)- eta 1-(2-iodoetil)-2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosidoarekin n-butanoletan irakiten utziz, erreakzioa bukatutzat eman arte.

Era berean kloruroa sortzeko, 1-(2-kloroetil)-2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosidoa erabili da, baina emaitza positiborik erdietsi gabe.

Lortutako produktuen datu espektroskopikoak eta kimikoak kalkulatu ondoren, konposatuei asignatutako egiturak (I) eta (II) dagozkienak direla frogatzen da. Hauetariko froga batzuk ondorengoak dira. Alde batetik, analisi kuantitatiboak, uretan aurkezten duten disolbagarritasuna, zilar nitrato disoluzioari erans-tean, eratutako zilar haluroak haluroen izakera ionikoa adieraztea... Beste aldetik, hidrolisi azidoa jasan ondoren Fehling-en likorea erreduzitzen dute. Beraz, lotura glikosidikoa dute, hain zuzen. Errotazio optiko negatiboak, hurrenez hurren

$$|\alpha|_D^{22} = -33.4^\circ \quad \text{eta} \quad |\alpha|_D^{22} = -38.3^\circ$$

izateak, konfigurazioa, β -glikosidikoa dela adierazten du. Konposatu bien UM espektroetan 230-260 nm-ko tartean zurgapen-banda agertzen da; glikosidoetilpiridinio haluroen ezaugarri dena. Era beran IG espektroek 900 cm^{-1} ko inguruan erdiko intentsitateko banda azaltzen dute; C anomerikoaren C-H lotura axialari dagokiona, hain zuzen. Beraz konfigurazio β -glikosidikoa³ du. H¹EMR espektroetan $\delta=5.1$ eta $J_{1,2} = 7-8$ Hz-eko bikotea azaltzen da, zeina posizio axialean dagoen protoi anomerikoari bait dagokio, hots, β -konfigurazioaren⁴ beste froga bat. Espektroen banda garrantzitsuenak atal esperimentalean ematen dira.

ATAL ESPERIMENTALA

Erreakzio-segida azaldu baino lehen zera esan beharra dugu: urtze-puntuak (FP) elektrotermal 1A-6304 aparatuan kalkulatu direla eta zuzenketarik egin gabe eman direla. Errotazio-optikoak Perkin Elmer 241 elektrometro digitalean, sodio-argi horia (D lerroa) erabiliz neurtu dira. UM espektroak Perkin-Elmer 550 espektrometroan egin dira. IG espektroak Pye-Unicam SP-1.000 espektrometroan sortu dira. H¹EMR espektroak 90 MHz-eko Bruker WH-90 espektrometroan egin dira.

N-[2-(2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosil)-etil] kinolinio bromuroa (I)

2-bromoetil-2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosidozko 4.56 g (0.01 mol) eta kinolinazko 2.58 g (0.02 mol) 50 ml n-butanoletan disolbatzen dira, eta lortutako disoluzioa 24 ordutan zehar errefluxuz mantentzen da. Erreakzioa bukatutzat ematen denean, lurringailu birakarian 40°C-tan eta 12 mm Hg-ko presiopean disolbatzailean kanporatu egiten da. Sortutako hondakin koipetsua 60 ml ur distilatutan disolbatzen da eta iragazi ondoren, disolbatzailea berriro ere lurrindu egiten da. Hondakina etilazetato-metanol nahastean -20°C-tan eta 24 ordutan birkristaltzen da, erreakzioaren etekina 3.2 g (57.2%)koa iza-nik.

Konposatuaren ezaugarriak ondokoak dira:

FP: 97-99 C bitartekoa

Errotazio optikoa $|\alpha|_D^{22} = -33.4^\circ$

(c:2, etanoletan)

UM (EtOH) λ_{max} nm (log ϵ): 317.5 (7968), 256 (23368), 237 (50736)

IG (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 1525 (C=N), 1040 (C-O-C), 909 (C-H anomeriko axiala)

^1H EMR (D_2O) δ : 8.9 (d, 1H, H_2 kinolinikoa), 8.1-9.2 (2d, 2H, H_4 eta H_8 kinolinikoak), 8 (m, 1H, H_7 kinolinikoa), 7.8 (d, 1H, H_5 kinolinikoa), 7.1-7.6 (m, 2H, H_3 eta H_6 kinolinikoak), 5.1 (d, 1H, H_1 anomerikoa, $J_{1,2} = 8$ Hz), 4.8 (m, 3H, H_2 , H_3 , H_4 piridina eraztunekoak), 4.4 (m, 3H, H_5 , 2 H_6 piridina eraztunekoak), 3.9 (m, 4H, 2x CH_2 -), 2.1 (m, 12H, 4x-CO- CH_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{NBr}$ konposatuaren analisi kuantitatibo kalkulatu: %51.36C, %5.17 H, %2.39 N, %13.67 Br. Analisi kuantitatibo aurkitua: %51.46C, %5.05 H, %2.46 N, %13.80 Br.

N-[2-(2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosil)-etil] kinolinio ioduroa (II)

2-iodoetil-2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosidozko 3.78 g, kinolinazko 1.8 g, ml n-butanoletan nahastu egiten dira eta heme-rezti ordutan zehar errefluxuz berotzen da. Aurreko saioan azaltzen den era berebean

disolbatzailea kanporatu ondoren, hondakin horiska lortzen da, zeina etilazetato-metanol nahastetan birkristaltzen den. Erreakzioaren etekina 3.2 g, hots, %68 da.

(II) delako konposatuaren ezaugarriak hauexek dira:

FP: 167-170 C (deskonposatu)

Errotazio optikoa $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -38.3^\circ$

(c:0.008 etanoletan)

UM (EtOH) λ_{max} nm (log ϵ): 317 (6540), 235.5 (43333)

IG (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 1520 (C=N), 1040 (C-O-C), 909 (C-H anomeriko axiala)

^1H EMR (D_2O) δ : 8.9 (d, 1H, H_2 kinolinikoa), 8.1-8.2 (2d, 2H, H_4 eta H_8 kinolinikoak), 7.9-8.1 (m, 1H, H_7 kinolinikoa), 7.1-7.7 (m, 2H, H_3 eta H_6 kinolinikoak), 5.1 (d, 1H, H_1 anomerikoa, $J_{1,2} = 8$ Hz), 4.9 (m, 3H, H_2 , H_3 eta H_4 piridina eraztunekoak), 3.9 (m, 4H, 2x CH_2), 2.1 (m, 12H, 4x-CO- CH_3)

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{NI}$ konposatuaren analisi kuantitatibo kalkulatu: %47.56C, %4.79 H, %2.21 N, %20.00 I. Analisi kuantitatibo aurkitua: %47.49C, %4.65 H, %2.18N, %19.69 I.

BIBLIOGRAFIA

1. F. MARQUEZ, E. JIMENEZ-CABALLERO; *An. Quim.*, 67.623 (1.971)
2. E. JIMENEZ-CABALLERO, Doktorego-tesia, Nafarroako Unibertsitatea, (1.971).
3. W. BROCKNEELY, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 12.23 (1.967).
4. R.U. LEMIEUX, R.K. KULLING, H.J. BERNSTEIN, W.G. SCHNEIDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1005 (1.957).