

Tesis de Posgrado

Ensayos experimentales en el grupo de los monosacáridos

Restelli de Labriola, Elena

1939

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Restelli de Labriola, Elena. (1939). Ensayos experimentales en el grupo de los monosacáridos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0240_RestellideLabriola.pdf

Cita tipo Chicago:

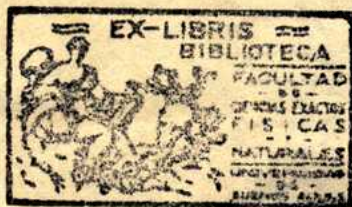
Restelli de Labriola, Elena. "Ensayos experimentales en el grupo de los monosacáridos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1939.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0240_RestellideLabriola.pdf

ENSAYOS EXPERIMENTALES EN EL GRUPO

DE LOS

MONOSACARIDOS

Tesis: 240



por Elena Restelli de Labriola

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química
en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
de Buenos Aires.

Padrino de tesis ; Doctor Venancio Deulofeu.

(1938)

Agradezco al Profesor Doctor
Bernardo A. Houssay las facilidades que me ha proporcio-
nado para la realización de este trabajo en el
Instituto de Fisiología de la Facultad de Ciencias
Médicas de Buenos Aires y al Doctor Venancio Deulo-
feu su eficiente dirección.

INTRODUCCION



Con el título de "Estudios experimentales en el grupo de los monosacáridos" presentamos una serie de trabajos que aunque aparentemente están desconectados entre sí tienen un origen común.

El deseo de preparar nitrilos acetilados de ácidos aldónicos por el método de deshidratación de amidas, nos indujo a estudiar la preparación de estas últimas.

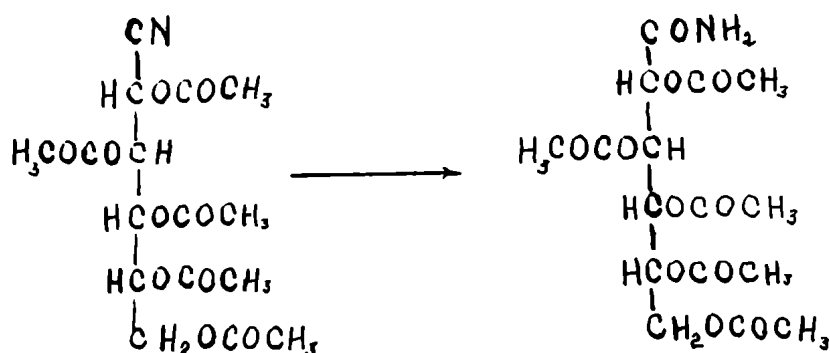
Este método no ha dado hasta ahora en nuestras manos, resultados satisfactorios, lo cual nos obligó a volver al método clásico de obtención de nitrilos por intermedio de las oximas. Agregamos por eso el estudio de la acción de la mezcla piridina-anhidrido acético sobre algunas de ellas aún no consideradas.

Finalmente de los nitrilos se ha obtenido por degradación las diacetamidas cuyos derivados acetilados y benzoylados se han preparado. Como se presentaba la oportunidad, por tener materia prima, se estudió la hidrólisis de la arabometilosa diacetamida, estableciéndose el poder rotatorio del azúcar libre.

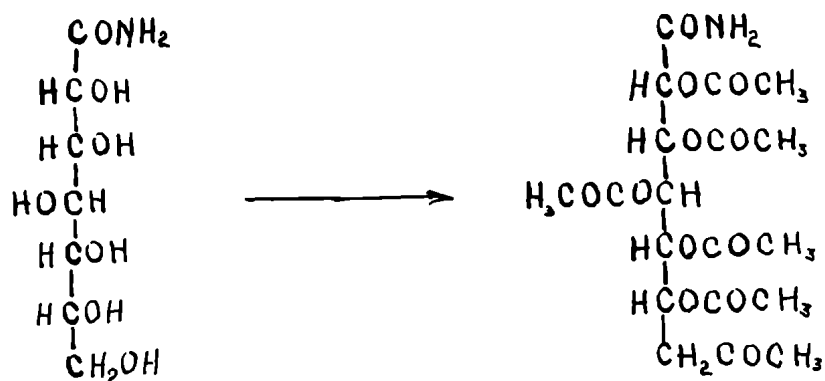
AMIDAS ACETILADAS DE LOS ACIDOS ALDONICOS

Las primeras amidas acetiladas de los ácidos aldónicos fueron preparadas por Zemplen y Kiss (1927) quienes emplearon para tal fin dos métodos diferentes.

La pentacetil- β -glucenamida fué obtenida por hidrólisis del nitrilo correspondiente, por tratamiento con ácido bromhídrico en solución acética.



La hexacetil- δ - α -glucoheptonamida fué preparada en cambio por acetilación de la amida del ácido.



Muchos años pasaron sin que se registraba sobre estas sustancias, otro trabajo que el de Miksic (1926) quién preparó la hexacetil- l - α -ramno-

hexonamida y la heptacetil-d- α -mannheptonamida ambas con un grupo acetilo más que los grupos alcohólicos presentes en la molécula.

En nuestros días han aparecido casi simultáneamente varias publicaciones sobre el mismo tema. Hurd y Sowden (1938) han obtenido la tetracetil-d-xilonamida, la pentacetil-d-galactonamida y la tetracetil-l-arabonamida, empleando el método de Zemplen de hidrólisis de los nitriles y han utilizado luego las amidas para preparar ácidos aldónicos acetilados. Zemplen, Balassa y Gardonyi (1938) han ampliado su trabajo original obteniendo por hidrólisis del nitrilo, la pentacetil-d-galactonamida y la octacetil celobionamida; y finalmente Roblins y Upson (1938) acetilando las amidas con anhídrido acético y cloruro de Zinc prepararon la pentacetil-d-glucosamida, la pentacetil-d-galactonamida, la pentacetil-d-manosamida y la pentacetil-d-gulonosamida. Demostraron al mismo tiempo que si la acetilación se lleva a cabo por tratamiento de la amida con anhídrido acético y ácido sulfúrico no solo se acetilan los hidroxilos del ácido, sino que se introduce un nuevo grupo acetilo que se une al grupo amida.

Hallan así la explicación de las diferencias obtenidas entre Zemplen y Kiss (1927) y Mikšić (1928) en que los primeros no encontraban acetilados los grupos amidas, mientras los hallaba el segundo.

Nosotros comenzamos a preparar las amidas acetiladas de los ácidos

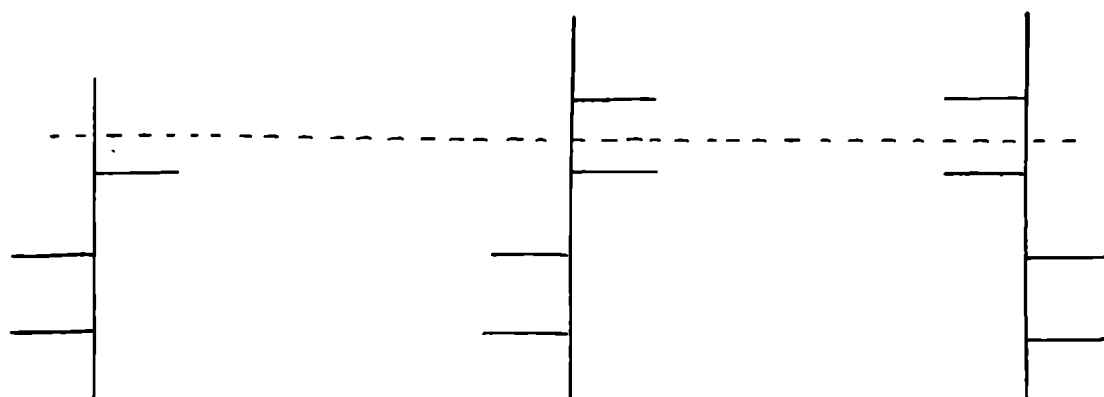
aldónicos a fines de 1937 cuando ninguno de estos trabajos había aún aparecido, empleando en todos los casos el tratamiento de la amida con la mezcla piridina-anhidrido acético y evaporación de la solución resultante. Tratamos de obtener esos compuestos para comparar su poder rotatorio con los de los otros productos similares acetilados, especialmente los nitrilos de los mismos ácidos. El método empleado ha podido ser aplicado en todos los casos sin inconvenientes.

En algún caso (l-ramnonitrilo, d-manonitrilo) hemos intentado la hidrólisis con ácido bromhídrico en solución acética y aunque con la primera sustancia obtuvimos una pequeña cantidad de amida acetilada, el método no es comparable con el de acetilación directa.

En el caso del nitrilo manónico no hemos logrado hasta ahora separar del producto de reacción la pentacetil-d-manonamida cristalizada.

Si se compara el poder rotatorio de las amidas acetiladas, se observa que, como los respectivos nitrilos, son sustancias previstas en general de un poder rotatorio relativamente alto.

Hacen excepción a éste los nitrilos arabónico, ramnónico y manónico que tienen una cierta relación estructural en los tres últimos carbonos asimétricos



l-arabinosa

l-ranosa

d-manosa

Quando los nitriles tienen un poder rotatorio alto el pasaje a las amidas se traduce por una disminución del mismo sin inversión del signo.

	nitrilo acet.	amida acet.
xilónico	+50,3°	+8,2°
glucónico	+48,3°	+23°
galactónico	+43,2°	+26,4°
α -glucoheptónico	+24,6°	+17,4°

Si el poder rotatorio es pequeño se produce en dos de los tres casos estudiados, una inversión del signo, que puede interpretarse también como una disminución del poder rotatorio.

	nitrilo acet.	amida acet.
arabónico	+ 2,8°	- 25,3°
manónico	- 1,8°	+ 38,7°

Con la rannosa es el único caso en que el pasaje de nitrilo acetilado a la amida correspondiente dá un fuerte aumento del poder rotatorio.

	nitrilo acet.	amida acet.
rannónico	- 4,5°	- 48,8°

Merece por eso señalarse que el nitrilo rannónico acetilado es el único que hasta ahora no cumple la regla formulada por Deulofeu (1933) que el signo del poder rotatorio de un nitrilo aldónico acetilado está determinado por la disposición del hidroxilo vecino al grupo nitrilo, siendo dextrógiro si está a la derecha y levógiro si está a la izquierda.

ACETILACION DE LAS AMIDAS DE ACIDOS ALDONICOS

Parte experimental

2 gr. de la amida se suspenden en 7 cc de piridina y 7 cc de anhídrido acético y se calientan suavemente hasta disolución, dejándola luego 24 horas a temperatura ambiente. Se evapora luego a vacío hasta eliminar totalmente la piridina y el anhídrido acético. En algunos casos la amida acetilada cristaliza durante la evaporación ; en otros se obtiene un jarabe que cristaliza rápidamente tratándole con un poco de alcohol ó de alcohol-éter y evaporando de nuevo. Los rendimientos son buenos.

Tetracetil- β -arabonamida: Procediendo en la forma indicada se obtuvieron de 2 gr. de amida; gr.3,2 de producto acetilado. Recristalizado varias veces de alcohol se presenta como agujas finas que funden a 123°. Muy solubles en cloroforme, menos solubles en éter y alcohol e en agua.

Power rotatorio : gr.1,0705 de sustancia en 25 cc de cloroformo en tubo de 2 dm a 24° desvían $\alpha = -2,17^\circ$

$$[\alpha]_D^{24} = -25,3^\circ$$

(Hurd y Sowden (1938) encuentran P.F. 119°-120° y $[\alpha]_D^{24} = -23^\circ$

Índice de acetilo R.A.Labriola (1938) mgr. 30,96 de sustancia

empleada gastan en la titulación 18,60 cc de NaOH 0,05 N

Grupo acetilo (OH3CO) Hallado 51,66% Calculado 51,65%

Tetraacetil-D-xilonaamida: 2 gr de amida xilónica preparada por el método de Weerman (1917) se acetilaron en la forma indicada. Evaporada la solución resultante se obtuvieron 3 gr. de cristales que re-cristalizados de alcohol fundían a 112°. Muy solubles en cloroformo, menos solubles en éter é en alcohol.

Poder rotatorio: gr. 0,8552 de sustancia disueltos en 20 cc de cloroformo en tubo de 2 dm a 20° desvían $\alpha = +0,70^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = +8,18^\circ$$

Hurd y Sowden (1938) encuentran P.F. 110°-115° y $[\alpha]_D^{24} = +8$.

Tetraacetil-L-xanonaamida: Este producto se obtuvo con un rendimiento de gr. 3,2 partiendo de 2 gr. de amida. Los cristales obtenidos son muy solubles en alcohol, cloroformo, acetona y bencel y solo se pudieron cristalizar disolviendo en un gran volumen de éter y añadiendo éter de petróleo hasta ligera turbidez constante y dejando reposar 24 horas a temperatura ambiente. Procediendo en esta forma se la obtuvo como largas agujas P.F. 115°.

Poder rotatorio: gr. 0,2983 de sustancia disueltos en 20 cc de cloroformo en tubo de 1,894 dm a 20° desvían $\alpha = -1,38^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -48,8^\circ$$

Ensayo de nitrógeno (Dumas) mgr. 3,497 de sustancia producen

0,131 cc de H_2 (20° y 743 mm)

Nitrógeno % $C_{14}H_{27}O_9N$ (347) Calculado 4,03 % Encontrado 4,16 % .

Esta amida acetilada también puede obtenerse aunque con muy escaso rendimiento por el método de Zemplen y Kiss (1927). 5 gr. de nitrilo ranónico se trataron con 5 cc de ácido acético y 5 cc de ácido acético saturado de ácido bromhídrico, donde se disolvieron rápidamente. Después de 4 horas a la temperatura ambiente se volcó en agua con bicarbonato de sodio y se añadió nueve bicarbonato hasta neutralidad. Por estacionamiento precipitaron unos cristales que al otro día se filtraron y eran de nitrilo ranónico. El agua madre se extrajo con cloroforme el cual se evaporó y el jarabe resultante fué tratado con alcohol y evaporado. Repitiendo esta operación se llegaron a obtener unos pocos cristales que recristalizados de éter-éter de petróleo fundían a 115° y eran de amida acetilada. (El P.F. mezcla con una muestra de amida acetilada no presentó depresión).

Pentacetil- β -galactonamida : De 2 gr. de amida en la forma indicada se obtuvieron 3,8 gr. de cristales que recristalizados varias veces de alcohol se presentaron como placas hexagonales que fundían a 166°. Muy solubles en cloroforme, pocos solubles en agua. Si la solución se vuelca en agua en lugar de evaporarla precipitan también cristales de la amida acetilada pero el rendimiento es menor. De las aguas

madres puede extraerse con cloroformo una pequeña cantidad.

Poder rotatorio ; gr 0,2978 de sustancia en 25 cc de cloroformo en tubo de 2 dm a 25° desvian $\alpha = +0,63$

$$[\alpha]_{D}^{25} = +26,4^{\circ}$$

Roblins y Upton (1938) dan P.F. 165°-166° y $[\alpha]_{D}^{25} = +26,7^{\circ}$

Hurd y Swden (1938) dan P.F. 166°-167° y $[\alpha]_{D}^{24} = +27^{\circ}$

Zemplen y col. (1938) dan P.F. 177°-177,5° (error de imprenta?) y $[\alpha]_{D}^{18} = +26,8^{\circ}$.

Dosaje de nitrógeno; (Dumas) mgr. 3,439 de sustancia producen 0,110 cc de N₂ (22° y 768 mm)

Nitrógeno % 016H23011N (405) Calculado 3,45 % Encontrado 3,65 %

Dosaje de acetilo R.A.Labriola (1938) mgr 24,01 de sustancia empleada gastan en la titulación 14,83 cc de NaOH 0,05 N

Grupo acetilo (CH₃-CO) Hallado 53,11 % Calculado 53,08 %

Pentacetil-d-ramonamida: 2 gr. de amida ramónica se trataron en la forma indicada y después de evaporar se recristalizó varias veces de éter-éter de petróleo en la misma forma que la pentacetil-l-ramonamida. Se obtuvieron prismas largos de P.F. 112°-113°. Muy solubles en alcohol y cloroformo, poco solubles en éter. Solubles en agua.

Poder rotatorio : gr.0,9846 de sustancia disueltos en 20 cc de cloroformo a 20° desvian $\alpha = +3,85^{\circ}$ en tubo de 2 dm

$$[\alpha]_{D}^{20} = +39,1^{\circ}$$

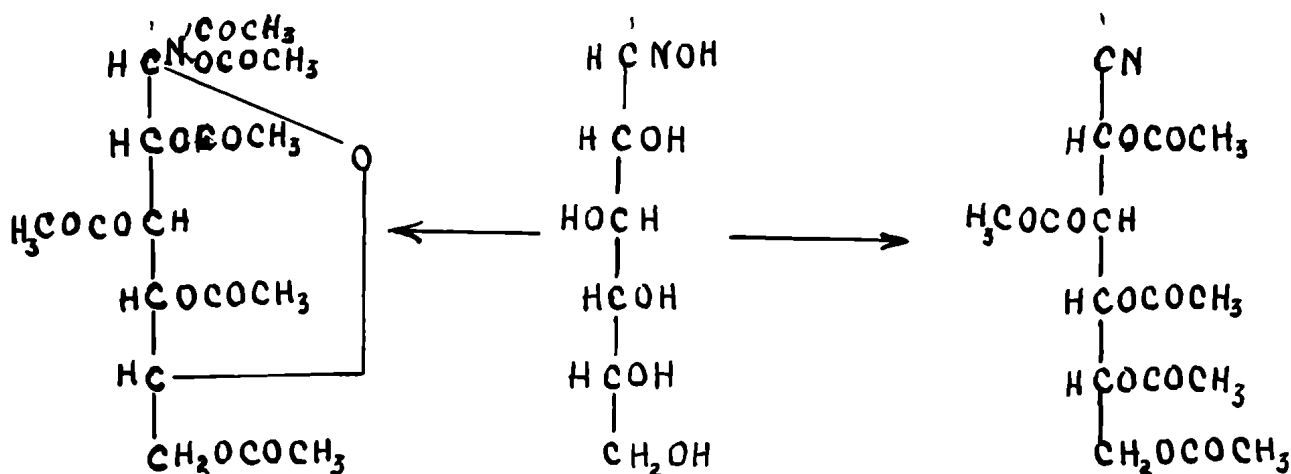
Roblins y Upton (1938) dan P.F. 110° y $[\alpha]_{D}^{20} = +38,7^{\circ}$

Se hizo la tentativa de preparar la pentacetil- δ -manonamida por hidrólisis del nitrilo. Después de dejar el nitrilo 4 horas en contacto con el reactivo se volcó en agua, se neutralizó con bicarbonato y se dejó 4 horas en la heladera. Se obtienen unos pocos cristales que son de nitrilo sin reaccionar (P.F. 94°). Se extrajo la solución con cloroformo el cual evaporado y concentrado produjo un aceite que con alcohol diluido dió unos cristales que resultaron también de nitrilo (P.F. 94°). No pudo obtenerse del residuo la amida acetilada cristalizada.

ACCION DE LA MEZCLA PIRIDINA - ANHIDRIDO ACETICO

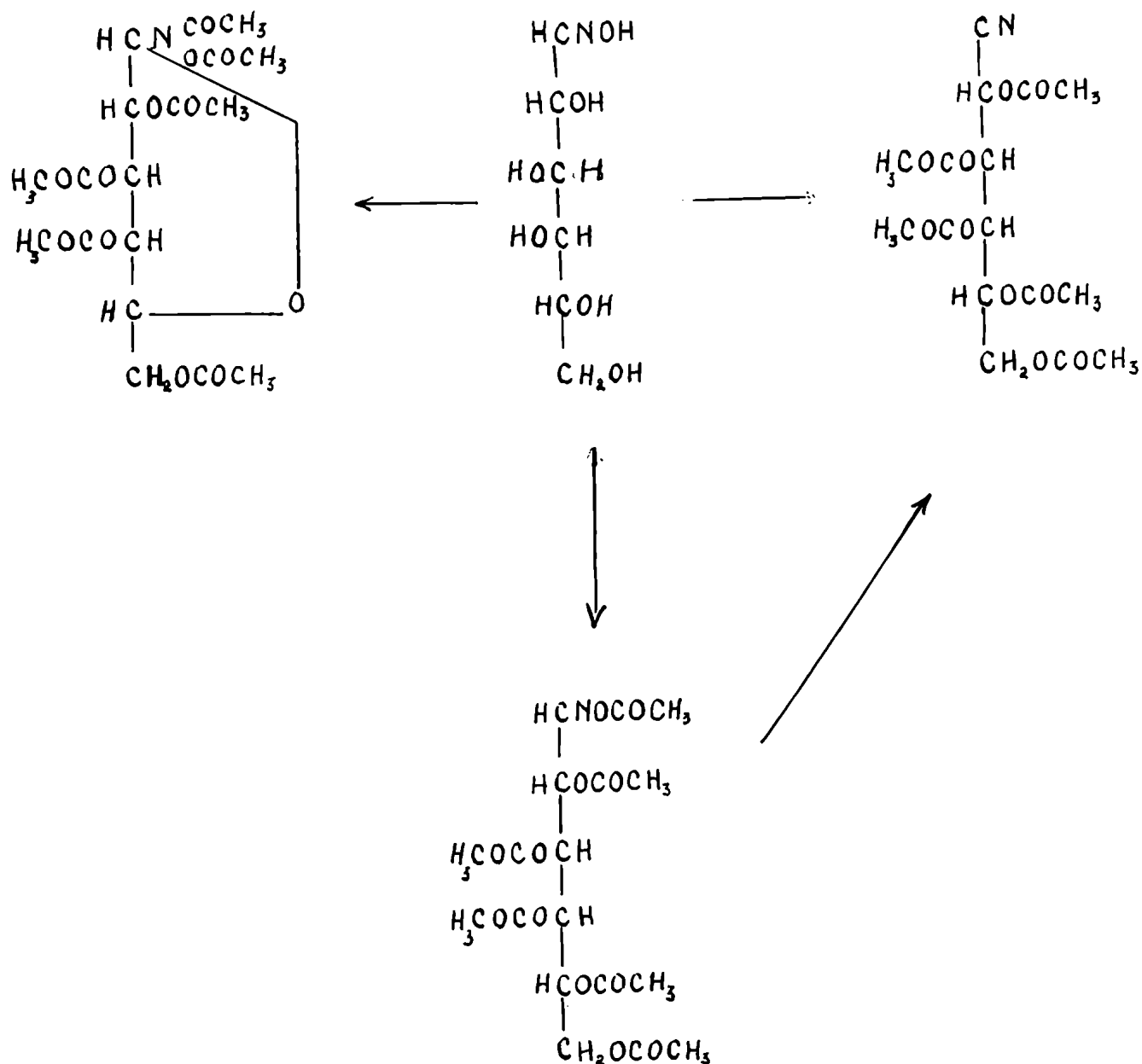
SOBRE LAS OXINAS DE LOS MONOSACARIDOS

La acción de la mezcla piridina-anhidrido acético sobre las oximas de los azúcares, fué estudiada por primera vez por Behrend (1907) quien encontró que a baja temperatura se producía la oxima acetilada, mientras que a temperaturas mayores se obtenía el nitrilo acetilado del ácido glucónico. Posteriormente Irvine y Gilmeur (1908) demostraron que la glucosa oxima posee un ciclo oxigenado y Wofron y Thompson (1931) señalaron que la oxima acetilada de Behrend poseía forma cíclica. En la producción del nitrilo es evidente la necesidad de formación previa de una oxima acetilada de cadena abierta preparada por primera vez por los últimos autores.



(Por comodidad la oxima en acetilar se escribirá siempre como de cadena abierta)

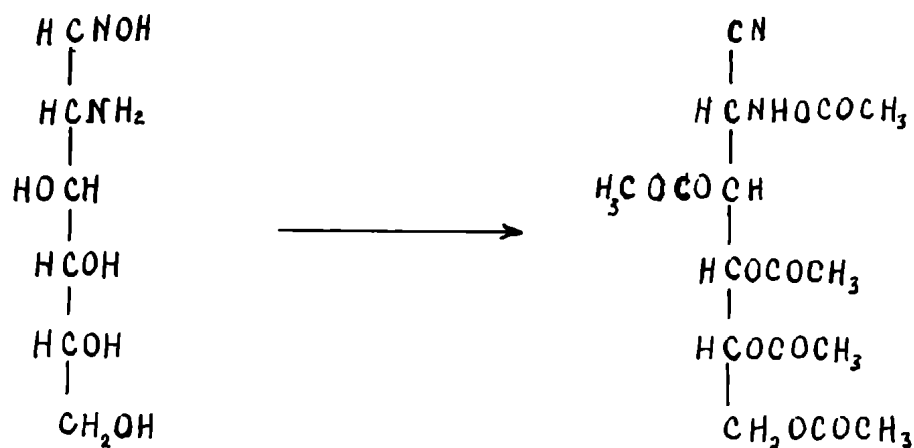
Muchos años después Deulefeu, Wolfrom, Cattaneo y Georges (1932) demostraron que en el caso de la galactosa oxima la acción a temperatura ordinaria del reactivo piridina - anhídrido acético conducía a tres sustancias, produciéndose dos oximas acetiladas, una de cadena abierta y otra con un ciclo oxigenado y a nitrilo. A temperaturas altas (110°) predomina el nitrilo.



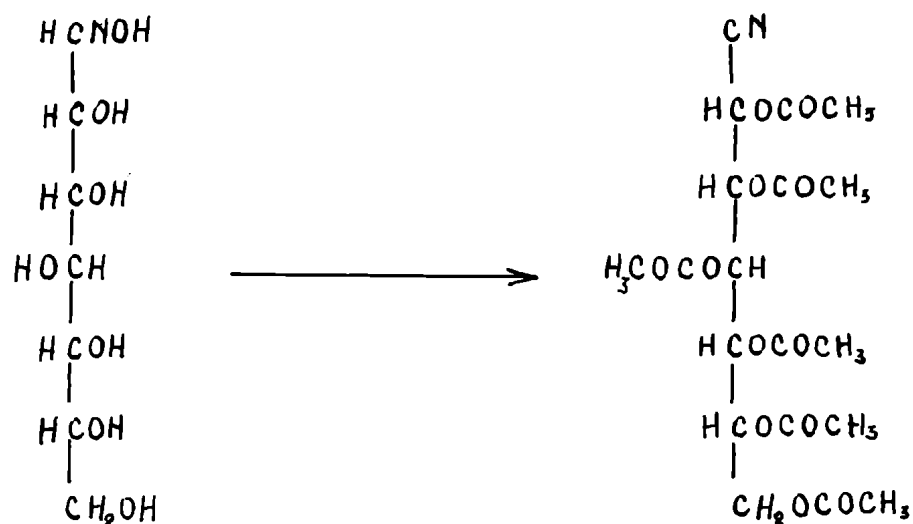
Posteriormente Deulofeu, Cattaneo y Mendive (1934) estudiaron la acción del mismo reactivo sobre una serie de oximas, hallando que la arabinosa, xilosa y ramnosa oxima dan, aún a muy baja temperatura el nitrilo acetilado, única sustancia que se obtiene. A temperatura ambiente Mendive (1930) había ya mostrado su formación partiendo de xilosa oxima y Deulofeu (1932) de arabinosa oxima.

Los resultados son diferentes con las oximas de las hexosas. Con respecto a la glucosa se confirmaron los obtenidos por Behrend, pero al estudiar la manosa oxima se halló el interesante resultado que a baja temperatura se obtenía casi exclusivamente una hexacetilmanosa oxima de cadena abierta mientras que a 30° solo se obtenía el nitrilo pentacetilado. Wolfrem y Georges (1936) confirmaron este comportamiento de la manosa oxima, similar al encontrado posteriormente para la cellobiosa oxima por Wolfrem y Beltsberg (1936) y por Hana y Hudson (1937) para la oxima de la d- α -galahéptosa, interesante este último caso porque los primeros cuatro carbonos están estereocómicamente vinculados con la manosa.

En este trabajo hemos ensayado la acción de este reactivo sobre la d-glucosamina oxima, la d- α -glucoheptosa oxima y la l-fucosa oxima. En los dos primeros casos el único compuesto que se ha podido obtener cristalizado, es el nitrilo acetilado del ácido correspondiente. Como éste se obtuvo aún trabajando a -10° es evidente que estas oximas se comportan como la arabinosa, xilosa y ramnosa oxima, antes mencionadas.



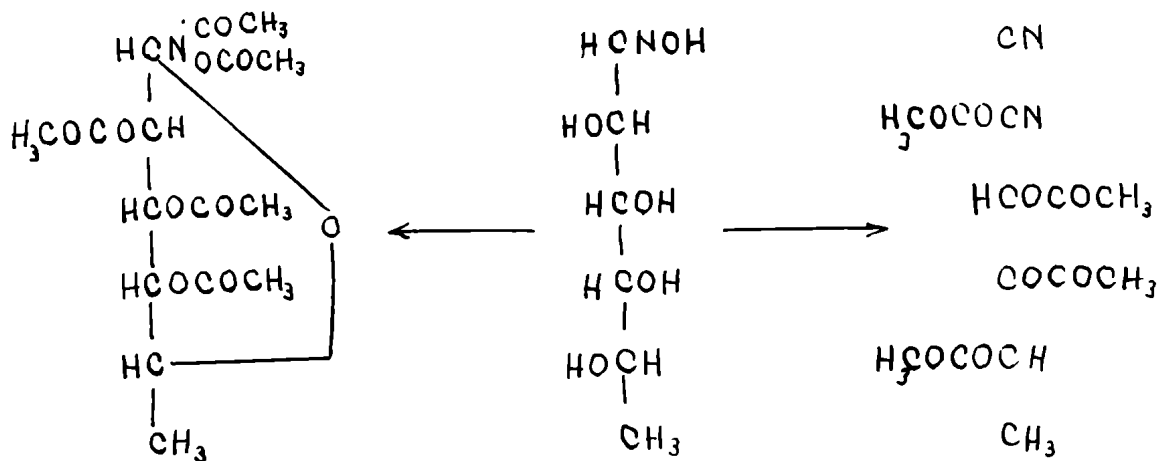
d-glucosamina



d-α-glucosheptosa

Sobre la fucosa oxima el resultado fué diferente y dependía en parte de la temperatura. A -10° solo se puede caracterizar una sustancia de P.F. $115^\circ - 117^\circ$ que debe ser idéntica a la obtenida por Votsek (1917) simultáneamente con el nitrilo al tratar la fucosa oxima con acetato de sodio y anhídrido acético / A temperatura mayor ya se produce una mezcla de nitrilo fucónico pentaacetilado y de esta

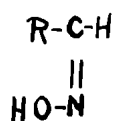
misma sustancia, que pueden separarse groseramente por su diferentes solubilidad en el reactivo acetilante. La proporción de nitrilo se acentúa a alta temperatura pero aún a 100° se produce algo de la sustancia de P.F. 117°. Esto no es de extrañar si se piensa que esta oxima acetilada no es de forma aldehídica, puesto que no se transforma en el nitrilo por calentamiento por encima del punto de fusión, como lo hacen las oximas de cadena abierta de otros azúcares por ejemplo de la glucosa, Wolfrom y Thompson (1931), de la galactosa, Deulofeu, Wolfrom, Cattaneo y Georges (1932) ó de la manosa, Deulofeu, Cattaneo y Mendivelzua (1934); de tal manera que una vez formada no sufre transformación ulterior. La fucosa oxima se comporta más bien como la glucosa oxima. El trabajo con grandes cantidades permitiría tal vez obtener la oxima acetilada de cadena abierta que debe producirse como intermediario en la formación del nitrilo, salvo que sea demasiado inestable para ser aislada.



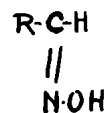
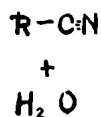
CONSIDERACIONES SOBRE LA ACETILACION DE LAS

OXIMAS DE LOS MONOSACARIDOS

Aunque se posean ya datos acumulados sobre el comportamiento frente al reactivo piridina-anhídrido acético de las oximas de 10 monosacáridos diferentes es difícil establecer reglas para explicar su diferente comportamiento, especialmente a bajas temperaturas, cuando las condiciones son las mejores para su estudio, pues se producirán solo reacciones primarias. Debemos distinguir entre aquellas oximas que dan nitriles y oximas acetiladas de cadena abierta en forma casi exclusiva. El unir estos dos tipos ; a) las oximas que dan nitrilo por acetilación y b) las que dan oximas acetiladas de cadena abierta, en un solo grupo, está justificado, puesto que la diferencia en este comportamiento reside en la diferente estructura de la función oxima y no del resto de la cadena de carbonos. Basándonos en los hechos conocidos sobre las aldoximas acetiladas podemos, para explicar el diferente comportamiento frente a la mezcla piridina-anhídrido acético, admitir que las que dan directamente nitrilo tienen la forma anti ó β (nomenclatura de Brady) y es conocido que sus acetatos se transforman fácilmente en nitriles, por ejemplo por calentamiento con solución de bicarbonato.



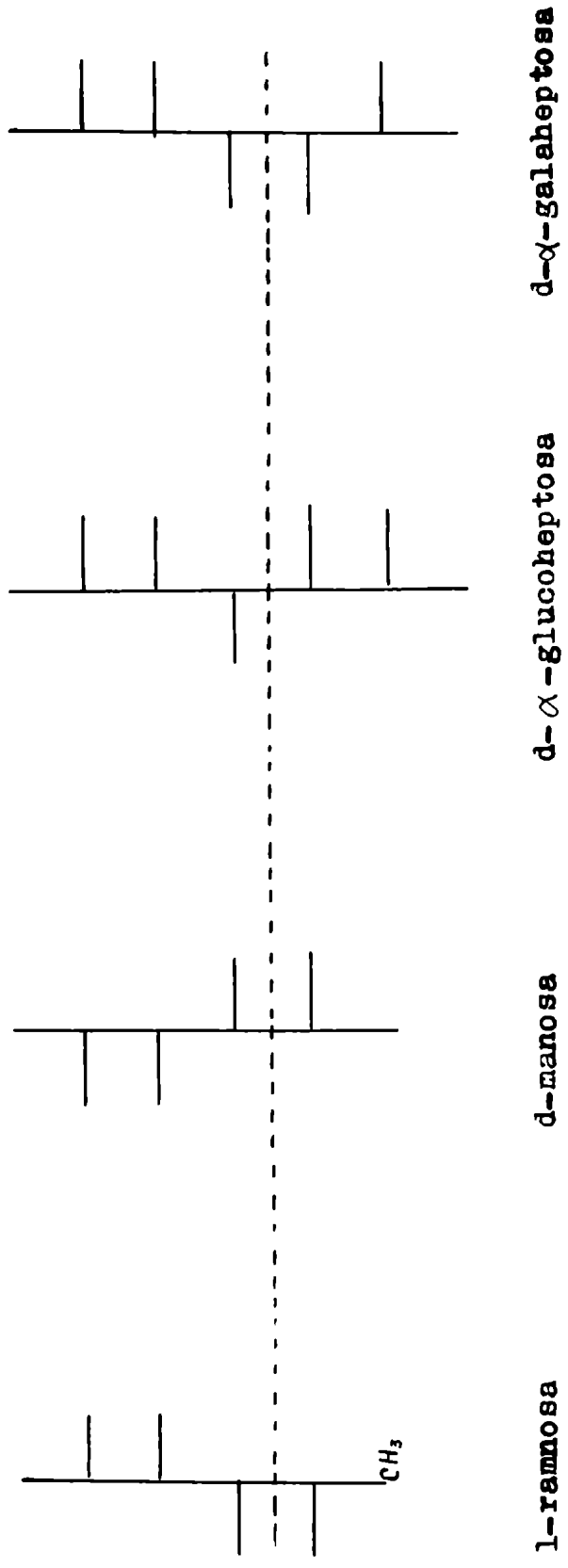
anti ó β



sin ó α

DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS

CARBONOS 2, 3 Y 4



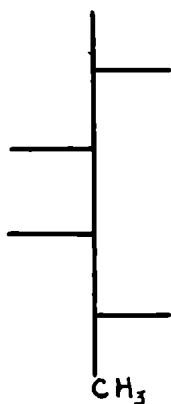
fácilmente en nitrilos, por ejemplo por calentamiento con solución de bicarbonato. En nuestro caso la simple acción de la mezcla produciría esa transformación. Los azúcares cuyas oximas acetiladas de cadena abierta son estables, tendrían forma α y es sabido que los acetatos de estas últimas son estables y solo por tratamiento aún más fuerte dan nitrilos. Coloquemos las oximas de la l-arabinosa, d-xilosa, l-ranosa, d-manosa, d- α -glucoheptosa, d- α -galaheptosa, y de la d-glucosamina en esta categoría. De estos siete azúcares cuatro de ellos, la l-ranosa, la d-manosa, la d- α -glucoheptosa y la d- α -galaheptosa, están estereoquímicamente ligados entre sí pues los carbonos, 2, 3, y 4 tienen la misma posición relativa y son conjuntamente con el carbono 5, los que intervienen en la formación del ciclo que forman esos azúcares en condiciones normales. Es evidente que en esas oximas este ciclo, cuya presencia en ellas se admite por presentar mutarrotación, debe abrirse con facilidad en las condiciones de la experiencia.

Los azúcares restantes son la l-arabinosa, d-lixosa y la d-glucosamina entre las cuales es difícil establecer una relación.

Dejando sin embargo aparte esta última oxima que por provenir de una amino hexosa tiene carácter particular podemos establecer entre las dos primeras y las restantes, (glucosa, fucosa y galactosa oxima), una cierta vinculación cuyo punto central sería la oxima de la d-galactosa.

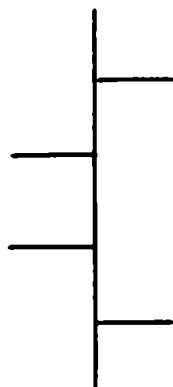
VINCULACION ENTRE LAS DIFERENTES OXIMAS Y SUS

PRODUCTOS DE ACETILACION



d-fucosa

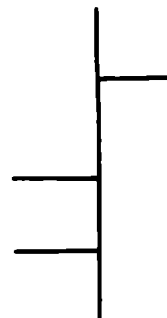
oxima cíclica



d-galactosa

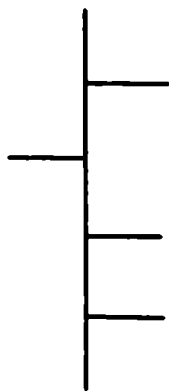
nitrilo y oxima abierta

oxima cíclica



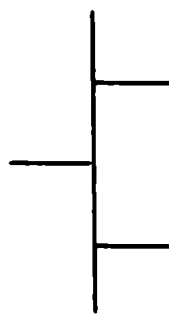
l-arabinosa

nitrilo



d-glucosa

oxima cíclica



d-xilosa

nitrilo

La d-galactosa oxima aún acetilada a bajas temperaturas forma dos productos básicos 1) oxima acetilada de cadena abierta y nitrilo, 2) oxima acetilada cíclica.

En ella la eliminación del carbono 6 la transforma en l-arabinosa oxima que actúa exclusivamente como del tipo 1) pues da el nitrilo por tratamiento con el reactivo. Si el carbono 6 se transforma en grupo metilo, tenemos la d-fucosa oxima (en nuestras experiencias hemos empleado la l-fucosa) cuya acetilación a baja temperatura produce tan solo oxima acetilada cíclica. La fucosa se vincula por este comportamiento con la glucosa, que se puede derivar de la galactosa por inversión del carbono 4, que da solamente oxima cíclica acetilada. En cambio el pasaje de glucosa a xilosa por eliminación del carbono 6 modifica en tal forma las condiciones de estabilidad del ciclo oxigenado que por tratamiento con piridina-anhidrido acético se obtiene tan solo nitrilo tetracetilxilónico.

El caso de la d-glucosamina oxima es interesante porque aunque no hay una transformación química directa que nos indique sin duda alguna si el grupo amino de este azúcar corresponde esterequímicamente al OH de la glucosa, una serie de investigaciones sobre el poder rotatorio del ácido glucosamínico en diversos medios Levene y Mayer (1917) Lutz y Jirgensons (1932) y el estudio del efecto Cotton del complejo de cobre del mismo ácido, Pfeiffer y Christleit (1937) hacen pensar en esa correlación.

A igual conclusión llegan Michael y Michael (1932) de un estudio

de la reacción de la trimetilamina con bromoacetilglucosamina y del poder rotatorio de este producto y del resultante de la reacción. En nuestro caso la oxima de la glucosamina actúa frente al reactivo piridina-anhídrido acético como la oxima de la manosa, es decir, que su ciclo oxigenado se abre fácilmente y actúa como una verdadera oxima con cadena abierta. Como no parece ya existir duda alguna de que la glucosamina está relacionada con la glucosa, este comportamiento es interesante pues demuestra la influencia de la simple sustitución del OH por un grupo NH₂ sobre la estabilidad del ciclo.

ACETILACION CON PIRIDINA Y ANHIDRIDO ACETICO

DE LA L-FUCOSA OXIMA

La oxima se preparó siguiendo las indicaciones de Votoczek (1917) De 2 gr. de fucosa se obtuvieron gr.1,8 de oxima de P.F. 185°, (Votoczek dá 188°-189°). La acetilación se realizó en las mismas condiciones que las oximas anteriores, pero las sustancias obtenidas variaron según la temperatura a que se trabajara.

Acetilación a 100°: 0,2 gr. de fucosa oxima se calentaron con 0,5 cc de piridina y 2 cc de anhídrido acético a 100° durante una hora. La solución resultante se evaporó a vacío y antes de llegar a sequedad se obtuvieron unos primeros cristales que fundían a 177° (rendimiento 180 mgr.) y estaban formados en su mayor parte por nitrilo fucónico (Votoczek dá 177°-178°). Continuando la evaporación se obtuvo una segunda cristalización de 120 mgr. de sustancia de punto de fusión poco neta alrededor de 115°-118° y formada en su mayor parte por la oxima acetilada de la fucosa, también descrita por Votoczek (1917) que dá P.F. 115°-116° y que él llama redoxa oxima acetilada.

Acetilación a 37°: 0,5 gr. de fucosa oxima en 1,5 cc de piridina y 1 cc de anhídrido acético se mantienen en estufa a 37° hasta disolución. Colocada en la heladera (3°) se obtiene una primera cristalización de P.F.177° (nitrilo fucónico) que pesa 310 mgr.

El resto se evapora a sequedad al vacío y se obtienen 300 mgr. de una sustancia que funde alrededor de 115°-118° formada probablemente en gran parte por oxima acetilada.

Acetilación a 15°; Ensayando a temperatura ambiente (alrededor de 15°) con 0,2 gr de oxima y 5 cc de piridina y 2 cc de anhídrido acético, primero se observa disolución total que se logra en 4 a 5 días y luego se separan cristales directamente del medio acetilante y que funden a 177° (nitrilo fucoónico) de los cuales se obtienen 120 mgr. El resto se evapora a sequedad en desecador a vacío y se obtienen cristales que funden mal a 115°-117°, probablemente de oxima acetilada mezclada con nitrilo. De estos cristales se obtuvieron 170 mgr.

Acetilación a 3°; 0,2 gr. de oxima fucoónica, 0,5 cc de piridina, y 2 cc de anhídrido acético se mantuvieron a 3° hasta total disolución. El líquido se evaporó a vacío en desecador obteniéndose antes de la evaporación total, cristales que después de filtrados y lavados fundían a 177°.(nitrilo fucoónico) con un rendimiento de 0,045 gr. Las aguas madres evaporadas dan 230 mgr. de cristales que funden mal a 115°-117°, formados indudablemente por fucoosa oxima acetilada.

Acetilación a -10°; Con 0,2 gr. de oxima, 0,5 cc de piridina y 2 cc de anhídrido acético se hizo un ensayo manteniendo la mezcla a -10° hasta disolución total (10 días). Luego se llevó a sequedad a vacío y se obtuvo una sustancia cristalizada de P.F. 119°-117°

NITRILE FUCÓNICO TETRAOETILADO :

Las fracciones que fundían a 176°-177° se unieron y recristalizaron cuatro veces de alcohol obteniéndose cristales incoloros, en forma de placas rectangulares que fundían a 176°-177° Vetecek(1917) d₄ P.F. 177°-178° y ha establecido sus propiedades salvo el poder rotatorio.

Poder rotatorio gr. 0,2510 de sustancia en 5 cc de cloroformo

en tubo de 2 dm a 20° desvian $\alpha = -2,25^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -22,40^\circ$$

OXIMA FUCÓNICA ACETILADA:

La sustancia que funde alrededor de 117° está formada en su mayor parte por oxima acetilada de la fucosa que ha sido ya descrita por Vetecek como rodéosa oxima acetilada. Nuestros preparados, con excepción del obtenido a -10° eran impuros, estando acompañados por nitrilo fucónico acetilado. Efectivamente; las fracciones de punto de fusión bajo, reunidas y disueltas en agua a ebullición dieron al enfriarse una buena proporción de cristales que fundían entre 115° y 150° es decir una fracción que se va enriqueciendo en nitrilo

Poder rotatorio gr. 0,2422 de sustancia en 5 cc de cloroformo

en tubo de 2 dm a 20° desvian $\alpha = +2,70^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = +27,8^\circ$$

A pesar de contener nitrilo que es levorotatorio esta porción es

dextrorrotatoria, indicando un poder rotatorio de este último signo indiscutible para la oxima acetilada.

El agua madre se extrae con cloroformo varias veces y luego se evapora énte, dando cristales como placas rectangulares de P.F. 114°-115° bastante neto, pero en tan poca cantidad que no pudo continuarse su purificación. Nuestra opinión es sin embargo de que la oxima acetilada preparada a -10° está casi exenta de nitrilo.

Esta oxima acetilada es el producto cíclico pues calentada durante 10' a 130° y a 160° (baño de aceite) se obtiene un aceite que cristalizado de alcohol dió la sustancia original de P.F. 116°-117°.

NITRILÓ HEXACETILADO DEL ÁCIDO D- α -GLUCOHEPTÓNICO.

La d- α -glucoheptosa necesaria se obtuvo por reducción de la lactona del ácido d- α -glucoheptónico L.H. Philipp (1912).

OXIMA DE LA D- α -GLUCOHEPTOSA :

A 10 cc de una solución de hidroxilamina preparada según Vohl y List (1897) se añadió un gramo de glucoheptosa cristalizada disuelta en 1 cc de agua. Se dejó estacionada durante 2 ó 3 días, sin que se separe sustancia alguna. La solución se destiló entonces a vacío (temperatura del baño 70°) hasta obtener un jarabe espeso que no se pudo cristalizar, que se secó muy bien en un desecador a vacío y se utilizó directamente para la acetilación. En algunas ocasiones el jarabe obtenido se solidificaba pudiendo observarse al microscopio pequeños cristales, pero todas las tentativas de purificarlos por recristalización de agua; alcohol-agua ó alcohol, fracasaron, no pudiendo obtenerse en condiciones de pureza como para ser sometidos a un análisis. No fué de mejor resultado la preparación en solución exclusivamente acuosa, de la oxima, como hicieron con éxito Hann y Hudson (1937) para la α -galactoheptosa.

NITRILLO HEXACETILADO DEL ACIDO d- α -GLUCOHEPTONICO

La exima proveniente de 1 gr. de glucoheptosa, en forma de un jarabe bien seco, se trató con 5 cc de piridina y 5 cc de anhídrido acético, a diversas temperaturas, agitando a menudo la mezcla hasta su total disolución, Esta se realiza tanto más lentamente cuanto más baja es la temperatura. Se hicieron ensayos manteniendo durante varios días a -5° , 2° a 3° y a temperatura ambiente ($\pm 20^{\circ}$). La solución se evapora a vacío hasta sequedad a no más de 20° y poco a poco van apareciendo cristales que se tratan con un poco de alcohol y se filtran. En todos los casos se trataba de nitrilo glucoheptónico hexacetilado. Habitualmente ya tienen P.P. 110° - 112° y recristalizados de alcohol llegan a 113° - 114° . Zemplen y Kiss (1927) dan $112,5^{\circ}$ - $113,5^{\circ}$ de P.P. La temperatura no influye mayormente en el rendimiento que es de gr. 1,4 a gr. 1,5.

NITRILLO PENTACETILADO DEL ACIDO GLUCOSAMINICO

OXIMA DE LA GLUCOSAMINA I

Se aplicó el método corriente para estas preparaciones que difiere un poco del empleado por Winterstein (1896).

Se prepara una solución de hidroxilamina partiendo de 15 gr. de ácido clorhídrico en 8 cc de agua que se tratan con 5 gr. de sodio en 100 cc de alcohol absoluto, lavando el cloruro de sodio con 20 cc de alcohol. Se añaden 20 gr. de clorhidrato de glucosamina, disueltos en un mínimo de agua tibia. La solución se mantiene 6 días en heladera sin que llegue a cristalizar, lo que se produce inmediatamente al sembrarla con unos pocos cristales de oxima.

Después de 24 horas se filtró y se obtuvieron 15 gr. de cristales de oxima, que funden a 166° lo que indicaría que se trata del clorhidrato de la oxima. De las aguas madres pudo recuperarse algo de la misma. También puede obtenerse la oxima pero con rendimiento más bajo, tratando una solución acuosa del clorhidrato de glucosamina con una mezcla de acetato de potasio y clorhidrato de hidroxilamina como se ha hecho con otros azúcares, ver por ejemplo para la manosa, Fisher y Hirschberger (1889) y para la $d-\alpha$ -galactosa oxima Hann y Hudson (1937).

NITRILU PENTACETILADO DEL ACIDO GLUCOSAMINICO :

Un gramo de oxima se trató con 6 cc de piridina y 6 cc de anhídrido acético agitando amenude hasta disolución total. Se mantuvo a -5° , 2° a 3° y a temperatura ambiente. Como en el caso anterior cuanto mayor es la temperatura más rápida es la disolución. Lograda ésta se evaporó a no más de 20° obteniéndose cristales grandes que fundían a más o menos 120° y que reeristalizados varias veces de alcohol tenían P.F. 126° . Son prismas largos solubles en cloroforme, menos solubles en éter y en alcohol, algo solubles en agua. Neuberg (1902) da P.F. 118° - 119° corregidos, pero un preparado efectuado por su método nos dió cristales idénticos a los anteriores y que mesclados con ellos no daban depresión en el punto de fusión. El rendimiento máximo obtenido fué en la preparación a -5° que dió gr. 1,8 de nitrilo.acetilado.

Poder rotatorio gr. 0,950 de sustancia en 20 cc de cloroforme,

en tubo de 2 dm a 20° desvían $\alpha = +1,95^{\circ}$

$$[\alpha]_D^{20} = +20,5^{\circ}$$

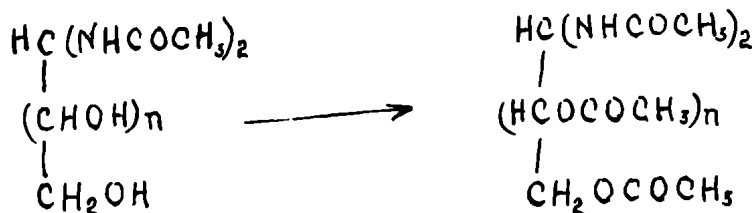
Análisis de nitrógeno : 3,311 mgr. de sustancia producen

0,208 cc de N_2 (19° y 768 mm).

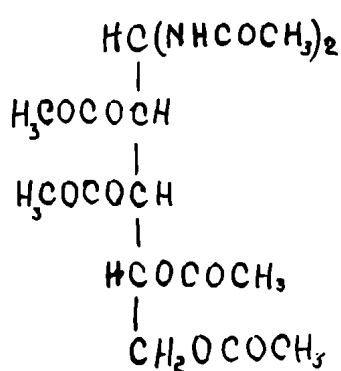
Nitrógeno % $C_{16}H_{22}O_9N_2$ (386) Calculado 7,25 % Encontrado 7,25 %

ACETILACION DE LAS DIAETANIDAS DE LOS MONOSACARIDOS

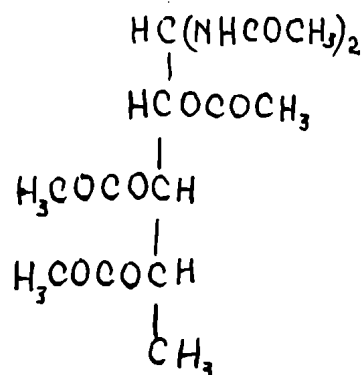
El primer derivado acetilado de las diaetamidas fué el de la l-eritrosa obtenida por Deulofeu (1932). Posteriormente Hockett (1933) (Ver también Deulofeu, 1936.) obtuvo el de la d-treosa y Hockett, Deulofeu y otros (1938) prepararon la correspondiente a la l-treosa y a la d-arabinosa.



En este trabajo se han preparado los productos acetilados de la d-lixosa diaetamida (1) y de la l-arabemtilosa diaetamida (2) que se obtuvieron por acetilación directa de esos derivados con piridina y anhídrido acético y evaporación de la solución resultante.



(1)



(2)

si se examina el poder rotatorio en cloroformo de los derivados acetilados de las diacetamidas de los monosacáridos, hasta ahora conocidas, se observa que en todos los casos es relativamente grande.

La comparación de los poderes rotatorios de los derivados de la arabinosa y arabometilosa, resulta interesante pues Vetocek (1928) estableció una regla sobre la variación del poder rotatorio al pasar una hexosa a metilpentosa, que dice que éste disminuye, ó invierte su signo si el poder rotatorio de la hexosa es pequeño.

d-glucosa	+ 52,5°	d-manosa	+ 14,6°
d-isoredosa	+ 30°	d-ranosa	- 9,4°

En nuestro caso tenemos ;

tetraetil-d-arabinosa diacetamida	+ 72°
tetraetil-l-arabometilosa diacetamida	- 85,1°

lo que corrige por tratarse de series distintas, indica un aumento del poder rotatorio y no una disminución al pasar de pentosa a metiltetresa.

Como se determinó también el poder rotatorio de l-metil-arabometilosa diacetamida que es de $[\alpha]_D^{25} = +19,8^\circ$, se le puede comparar con el de la d-arabinosa diacetamida que es de $[\alpha]_D^{20} = -9,5^\circ$ Wehl (1893) Como en el caso del derivado acetilado es menor el poder rotatorio de la pentosa. En los dos casos hay sin embargo una gran variación

en el poder rotatorio, con inversión del signo, por acetilación.

l-arabometilosa diacetamida	+ 19,8°
Triacetil-l-arabometilosa diacetamida	- 86°
d-arabinosa diacetamida	- 9,5°
triacetil l-arabinosa diacetamida	+ 72°

Incidentalmente se determinó nuevamente el poder rotatorio de la triacetil-l-eritrosa diacetamida, compuesto obtenido por Denlofen (1932) quien en agua encontró $[\alpha]_D = -31,2^\circ$ (En este trabajo publicado en el J.Chem.Soc. por error de imprenta el signo aparece como positivo) Una nueva medida con un preparado muy puro nos ha dado en agua $[\alpha]_D = -35,8^\circ$ y en cloroforme $[\alpha]_D = -22,6^\circ$

ACETILACION DE DIACETAMIDAS

Parte experimental

Un gramo de diacetamida se suspende en 5 cc de piridina y se añaden 5 cc de anhídrido acético. Se calientan suavemente hasta disolución completa, se dejan reposar 24 horas y después se sigue en la forma indicada en cada caso.

Triacetil-al diacetamida arabometilosa : Este producto cristaliza directamente de la mezcla acetilante. Se lo filtra y se recristaliza varias veces de alcohol obteniéndose como prismas largos, de P.F. 215°, poco solubles en éter, solubles en agua caliente, menos en agua fría. Solubles en cloroformo y bencol.

Poder rotatorio : 0,438 gr. de sustancia en 20 cc de cloroformo en tubo de 2 dm a 22° desvían $\alpha = -3,68^\circ$

$$[\alpha]_D^{22} = -85,1^\circ$$

Análisis de nitrógeno ; 25,7 mgr de sustancia dieron 1,79 cc de nitrógeno (16° y 767 mm)

Nitrógeno % Calculado 7,77 % Encontrado 8,09 %

Poder rotatorio de la arabometilosa diacetamida : En el curso de este trabajo se purificó la diacetamida de la arabometilosa y se

determinó su poder rotatorio. La diaacetamida fué obtenida tratando nitrilo manónico con amoníaco en la forma corriente y luego re-cristalizada varias veces de alcohol se obtuvo como agujas finas de P.F. 202°- 204° Fisher (1896) dá 196°-200°.

Poder rotatorio : 0,730 gr. de sustancia en 20 cc de agua en tubo de 2 dm a 25° desvían $\alpha = +1,45^\circ$

$$[\alpha]_D^{25} = +19,8^\circ$$

Tetracetil-1-eritrosa diaacetamida Cristales fundiendo a 148°

Poder rotatorio : 0,3068 gr. de sustancia en 20 cc de agua, en tubo de 1,894 dm a 25° desvían $\alpha = -1,04^\circ$

$$[\alpha]_D^{25} = -35,8^\circ$$

0,3013 gr. de sustancia en 20 cc de cloroformo en tubo de 1,894 dm a 25° desvían $\alpha = -0,65^\circ$

$$[\alpha]_D^{25} = -22,6^\circ$$

Tetracetil-al diaacetamida lixosa. : A las 24 horas se evapora la solución en desecador a vacío obteniéndose un aceite que digerido con alcohol, varias veces, cristaliza. Después de varias re-cristalizaciones de alcohol se obtienen prismas irregulares muy solubles en cloroformo, poco en éter, moderadamente solubles en agua tibia y poco en agua fría.

Poder rotatorio ; 0,2240 gr. de sustancia en 20 cc de cloroformo

mo, en tubo de 2 dm a 25° desvían $\alpha = +0,63^\circ$

$$[\alpha]_D^{25} = +28,3^\circ$$

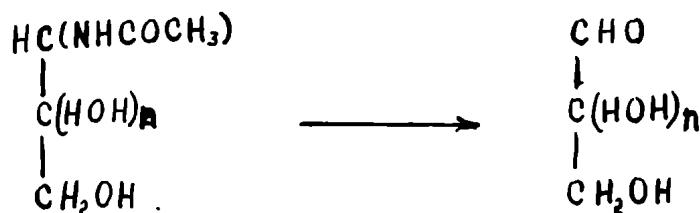
Análisis : 2,997 mgr de sustancia dan 0,167 cc de H₂ (20° y

768 mm) Nitrógeno $\%$ Calculado para $C_{17}H_{26}O_{10}N_2$ (418) 6,69 $\%$

Encontrado 6,41 $\%$

HIDROLISIS DE LA ARABOMETILOSA DIACETAMIDA

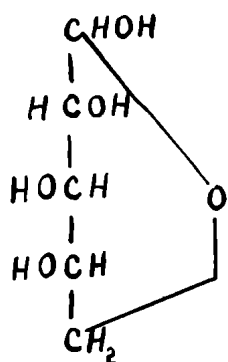
La hidrólisis de las diacetamidas de los azúcares ha sido utilizada para la preparación de los monosacáridos libres, en primer lugar por Wehl, quién inició el método estableciendo la formación de las mismas a partir de los nitrilos acetilados de los ácidos aldónicos.



Posteriormente diversos autores han hecho uso de la misma reacción. Hockett (1933) estudió la cinética de la hidrólisis para el caso de la d-treosa diacetamida y encontró que con ácido, solo una parte de la misma se hidrolizaba en las condiciones de la experiencia. Desifinando la porción hidrolizada y el poder rotatorio total de la mezcla, pudo determinar por un cálculo fácil el poder rotatorio de la d-treosa pura. Este cálculo fué aplicado para la l-treosa y también para la d-arabinosa diacetamida por Hockett, Deulofeu, Sedoff y Mendive (1938) quienes hallaron $103,8^\circ$ para el poder rotatorio de la d-arabinosa en equilibrio, cifra que concuerda con la aceptada en la literatura de 104° - 105° .

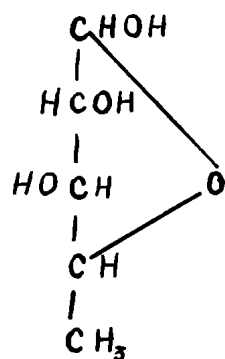
En este trabajo hemos realizado la hidrólisis de la arabometilosa

diacetáida y establecido en la forma indicada en la parte experimen-
 tal, que su poder rotatorio específico en equilibrio es de $[\alpha]_D^{20} = -45,9^\circ$
 Si se compara este poder rotatorio con el de la L-arabinosa, que
 es la pentosa de donde la arabometilosa deriva y que tiene $[\alpha]_D^{20} = +105,5^\circ$
 vemos que se produce un cambio notable de signo al pasar de la pen-
 tosa a la metil-tetrosa. No se puede pensar en este caso en aplicar
 la regla de Votocak ya mencionada. Evidentemente en este caso el
 cambio es más fundamental que la transformación simple de un grupo
 alcohólico primario en metilo, pues debe recordarse que la arabino-
 sa existe, principalmente en solución con un ciclo oxigenado 1:5
 imposible de formarse en la arabometilosa, como lo revela la sim-
 ple observación de las fórmulas.



L-arabinosa

ciclo 1:5



L-arabometilosa

ciclo 1:4 (?)

HIDROLISIS DE LA ARABOMETILOSA DIACETAMIDA

Parte experimental

1,0398 gr. de la diacetamida se disuelven en 50 cc de acido sulfúrico 0,1 N a 20°. Se mide el poder rotatorio en un tubo de 2 dm de largo y se lee $\alpha = +0,84^\circ$, es decir que $[\alpha]_D^{20^\circ} = +20,19^\circ$, valor que está de acuerdo con el obtenido en agua pura. La solución, previa una toma de muestra se pasa a un Erlenmeyer colocado en un B.M. hirviendo, se tapa y se continúa el calentamiento. A los 20', 43', 60' y 150' se toman muestras de la solución y se titula por el método de Cajeri (1922) la cantidad de arabometilosa producida. El valor a tiempo 0' se toma como blanco. De la arabometilosa presente se calcula la pérdida de diacetamida transformada y por diferencia con la cantidad inicial se halla la que en ese momento está en solución, sin modificar. En el cuadro siguiente se especifican los valores hallados en el desaje; la tercera columna indica la cantidad de azúcar libre y la cuarta la cantidad de diacetamida presente en 50 cc de solución.

Tiempo en minutos	cc gastados de I N/20	arabometilosa prod. en gr.	diacet. presen te en gr.	% de diacet transf.
20	5,22	0,1942	0,7007	32,6
43	8,01	0,2683	0,5713	45,05
60	8,61	0,2880	0,5394	48,5
150	9,56	0,3200	0,4810	53,7

Explicameos a continuación la realización de los cálculos para llegar a obtener el poder rotatorio específico de la arabometilosa.

A los 150' la lectura polarimétrica en tubo de 4 dm dió $\alpha = -0,40^\circ$. El desaje indicaba que en ese momento en 50 cc de líquido debía haber 0,32 gr. de arabometilosa y por lo tanto 0,4810 gr. de diacetamida sin hidrolisar. Por cálculo se puede hallar fácilmente la contribución de ésta a la desviación leída en el polarímetro.

$$\frac{\alpha_x \times 50}{0,4810 \times 4} = +20,19^\circ$$

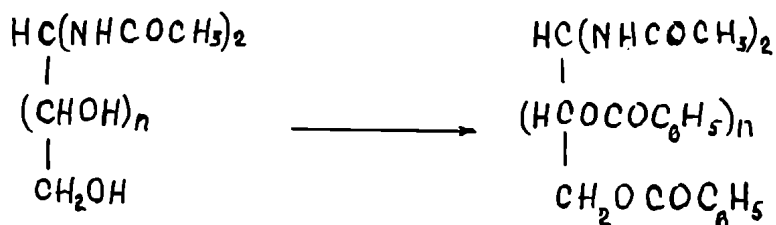
por lo tanto : $\alpha_x = \frac{20,19^\circ (0,4810 \times 4)}{50} = +0,7769^\circ$

Es decir que los 0,4810 gr. de diacetamida contribuyen $0,7769^\circ$ a la lectura polarimétrica ($-0,40^\circ$). La diferencia entre $-0,40^\circ$ y $+0,7769^\circ$ ó sea $-1,1769^\circ$ es el aporte a la desviación polarimétrica de los 0,32 gr. de arabometilosa presentes en 50 cc de la solución. Por lo tanto su poder rotatorio específico en equilibrio

es $[\alpha]_D^{20} = \frac{-1,1769^\circ \times 50}{0,320 \times 4} = -45,9^\circ$

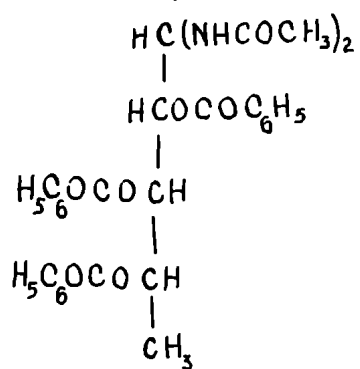
BENZOILACION DE LAS DIACETAMIDAS DE LOS MONOSACARIDOS

Las primeras diacetamidas benzoiladas, de monosacáridos fueron preparadas por Hockett, Deulofen, Sedoff y Mendive (1938) por benzoilación de los correspondientes derivados de la d- y l-treosa. Estos productos benzoilados se obtenían con facilidad.

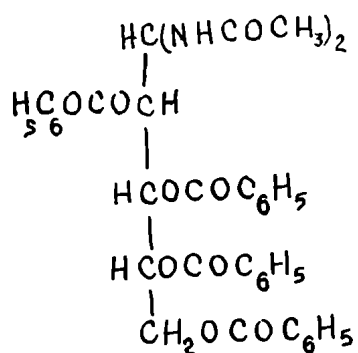


En este trabajo hemos preparado los derivados benzoilados de la l-arabonitrosa diacetamida; d-arabinosa diacetamida y d-linosa diacetamida. En las condiciones experimentales en que hemos operado se ha logrado la benzoilación de todos los grupos hidroxilos presentes, no habiéndose producido selección alguna de los mismos para benzoilarse como Lieser y Schweiser (1935) han hallado para otros derivados de monosacáridos. Debe hacerse notar en este sentido que nosotros hemos empleado siempre cloruro de benzoilo en ligero exceso del teórico necesario para la benzoilación total. Desgraciadamente no ha sido fácil la purificación de estas sustancias y los rendimientos son pobres, haciendo difícil su estudio.

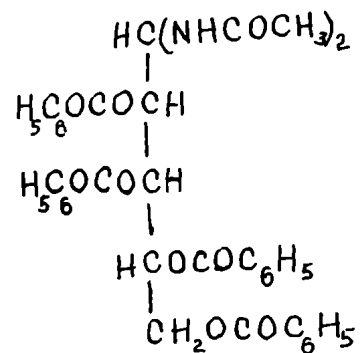
Derivados benzoylados de las diacetamidas



l-arabometilosa



d-arabinosa



d-lixosa

BENZOILACION DE AL-DIACETAMIDAS

Parte experimental

Se empleó en todos los casos el siguiente método : 1 gr. de la diacetamida correspondiente se suspendió en 7 cc de piridina enfriada en un baño de agua, se añadió luego poco a poco y agitando 1,8 cc de cloruro de bencilo. Realizada bien la mezcla se retira el tubo del agua. A veces hay un ligero calentamiento suficiente para dar a la misma un aspecto homogéneo; si así no ocurre se la calienta con cuidado hasta disolución y luego se enfría nuevamente. Después de 24 horas de reposo a temperatura ambiente se vierte el contenido del tubo en agua precipitando generalmente un aceite que por continuo cambio del agua sobrenadante se solidifica. Se filtra, seca y purifica, primero disolviéndolo en cloroforme y precipitando el producto benzoylado por agregado de abundante éter de petróleo. Repitiendo esta operación dos o tres veces, el producto precipita como un polvo que se filtra, seca y recristaliza de alcohol. Los rendimientos son pobres. Estos productos son insolubles en agua y en éter de petróleo, poco solubles en alcohol frío cuando son puros, solubles en éter y en cloroforme.

Tribenzoil-al-diacetamida arabenitilosa: Los cristales con prismas pequeños que reocrystalizados varias veces de alcohol funden a 194°. Los rendimientos son tan escasos que no se pudo establecer su poder rotatorio.

Análisis de Nitrógeno: 3,531 mgr. de sustancia dan 0,150 cc de H_2 (22° y 760 mm)

Nitrógeno para $C_{30}H_{30}O_8N_2$ Calculado 5,12 % Encontrado 4,83 %.

Tetrabenzoil-al-diacetamida arabinosa: Después de varias reocrystalizaciones de alcohol se obtienen cristales prismáticos de base cuadrada que funden alrededor de 125°-130° y luego si se los deja solidificar y se calientan nuevamente funden a 165°. Este comportamiento no se altera por nuevas cristalizaciones, ni por secado a vacío a 100° durante 6 horas. Sin embargo, cuando estos cristales se reocrystalizan dos veces de cloroforme se los obtiene como agujas largas que funden directamente a 175°.

Poder rotatorio: 0,1786 gr. de sustancia en 20 cc de cloroforme en tubo de 1,894 dm a 20° desvían $\alpha = +1,33^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = +78,6^\circ$$

Análisis de nitrógeno: 19,93 mgr de sustancia dan 0,65 cc de H_2 (20° y 761 mm)

Nitrógeno para $C_{37}H_{34}O_{10}N_2$ (666) Calculado 4,2 % Encontrado 3,80 %

Tetrahidrobenzoil-al-diacetamida líquida: Después de varias cristalizaciones se obtienen cristales en forma de prismas largos deformados que funden a 189°.

Poder rotatorio: 0,2006 gr. de sustancia en 5 cc de cloroformo en tubo de 2 dm a 20° desvían $\alpha = +3,35^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = +41,7^\circ$$

RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1) Se ha estudiado la preparación de diversas amidas acetiladas de ácidos aldónicos, determinando su poder rotatorio y su vinculación con el poder rotatorio de los nitriles correspondientes
- 2) La acción del reactivo piridina-anhidrido acético sobre la glucosamina oxima y la d - α -glucoheptosa oxima, conduciéndose a los nitriles, no habiendo podido aislarse intermedio alguno.

El mismo reactivo al actuar sobre la oxima de la l -fucosa da a baja temperatura la oxima cíclica acetilada, a altas temperaturas, una mezcla de ésta última y nitrilo fucónico.

Se han establecido los poderes rotatorios específicos de los nitriles acetilados del ácido glucosamínico y del l -fucónico.

- 3) Se han preparado los derivados acetilados de las diacetamidas de la d -lixosa y l -arabemtilosa.
- 4) Se ha estudiado la preparación de los derivados benzoilados de las diacetamidas de la l -arabemtilosa, d -arabinesa y d -lixosa.
- 5) Se ha realizado la hidrólisis de la arabemtilosa diacetamida estableciéndose el poder rotatorio en equilibrio de ese azúcar

$$\text{en } [\alpha]_D^{20} = -45.9^\circ$$

En el curso de este trabajo se han preparado las siguientes sustancias no mencionadas en la literatura.

- 1) Tetraacetil rannonamida
- 2) Tetraacetil l-arabonamida (1)
- 3) Tetraacetil d-xilosamida (1)
- 4) Pentaacetil d-galactonamida (1)
- 5) Pentaacetil d-mannonamida (1)
- 6) Tetraacetil d-lixosa diacetamida
- 7) Triacetil l-arabenoetilosa diacetamida
- 8) Tetraacetil d-lixosa diacetamida
- 9) Tetraacetil l-arabinoetilosa diacetamida
- 10) Triacetil l-arabenoetilosa diacetamida

Elvira Restelli de Dahl

(1) Preparadas simultáneamente por otros autores.

BIBLIOGRAFIA

Breuer (1898); Ber. 31; 2198.

Behrend (1907); Ann. 353; 109

Cajeri (1922); J. Biol. Chem. 54; 622

Deulofeu (1932); J. Chem. Soc. 2973. Anal. Asoc. Quim. Arg. 31; 113

Deulofeu (1933); Nature 131; 548.

Deulofeu (1936); J. Am. Chem. Soc. 58; 855

Deulofeu, Welfram, Cattaneo, Chritsman y Georges (1933) J. Am. Chem. Soc. 55; 3488.

Deulofeu, Cattaneo y Mendive (1934); J. Chem. Soc. 147

Fisher y Hirschberger (1889); Ber. 22; 1155

Fisher (1896); Ber. 29; 1377.

Fisher y Zach (1912) Ber. 45; 3762.

Heckett (1933); J. Am. Chem. Soc. 57; 2265.

Heckett, Deulofeu, Sedoff y Mendive (1938); J. Am. Chem. Soc. 60; 278

Hann y Hudson (1937); J. Am. Chem. Soc. 59; 1898.

Hurd y Sowden (1938); J. Am. Chem. Soc. 60; 235.

Irvine y Gilmeur (1908); J. Chem. Soc. 93, 1428

Lutz y Jirgensens (1932); Ber. 65; 784.

Lieser y Schweizer (1935); Ann. 519; 271.

Labriola (1938); Chemia X, N°69-70; 119.

Leveno y Mayer (1917); J. Biol. Chem. 31; 625.

Michael y Michael (1932); Ber. 65; 253.

- Niksic (1926); Vest.Kral.Spol.Nauk.Cl. II; 18. Tomado del Chem. Zentr.(1928) 2704. y del Chem.Abs.(1929) 23; 2941.
- Mendive (1930); Chemia 7; 321.
- Neuberg y Wolf (1902); Ber. 35; 4017.
- Pfeiffer y Christeleit (1937); Z.Phy.Chem. 247; 262.
- Philippe (1912); Ann.de Chim.et Phys.(VIII), 26; 316.
- Ruff (1902); Ber.35; 2362.
- Roblins y Upton (1938); J.An.Chem.Soc. 60; 1788.
- Votcek (1917) Ber. 50; 37.
- Votcek (1928); Bull.Soc.Chim.France 43; 1.
- Wohl (1893); Ber. 26; 739.
- Wohl y List(1897); Ber. 30; 3103.
- Weerman (1917); Rec.Trav.Chim. 37; 16.
- Wolfson y Thompson (1931); J.An.Chem.Soc. 53; 622.
- Wolfson y Georges (1936); J.An.Chem.Soc. 58; 1781.
- Wolfson y Seltsberg (1936); J.An.Chem.Soc. 58; 1783.
- Zemplen y Kiss (1927); Ber. 60; 165
- Zemplen, Balassa y Gardenyi (1938) Ber 71, 768