

CZESŁAWA TROSZKIEWICZ, ROMUALD BOGOCZEK  
ZBIGNIEW WAŁASZEK

Katedra Chemii Organicznej

PRZYCZYNEK DO BADAŃ NAD WŁASNOŚCIAMI  
KWASÓW TETRAHYDROKSYADYPINOWYCH

W ramach szerzej pomyślanych studiów nad produktami utleniania węglowodanów, w szczególności zaś kwasami tetrahydroksydypinowymi badano własności kwasu D-glikocukrowego i niektórych jego pochodnych. Zainteresowanie kwasem D-glikocukrowym jest zrozumiałe ze względu na obfitość naturalnego surowca (skrobia, celuloza) służącego do otrzymywania tego kwasu, jak też różnorodne jego zastosowania. W ostatnich latach niektóre pochodne kwasu D-glikocukrowego zastosowano z dobrymi wynikami w leczeniu pewnych przypadków schorzeń nowotworowych.

Z okazji badań dotyczących laktonizacji kwasu D-glikocukrowego w różnych warunkach opracowano metodę otrzymywania kwasu 3:6 laktono-D-glikocukrowego. Drugie stadium laktonizacji prowadzono w obecności kationitu jako katalizatora, z azeotropowym usuwaniem wody, wyodrębniając z produktów reakcji dwulakton kwasu D-glikocukrowego.

Opracowano metodę otrzymywania dwuoctanu  $\beta$ ,  $\beta'$ -dwulaktonu kwasu D-glikocukrowego z kwaśnego D-glikocukrzanu potasu lub kwasu 3:6 laktono-D-glikocukrowego. Przebadano statykę i kinetykę reakcji kwasu 3:6 laktono-D-glikocukrowego z bezwodnikiem octowym, która przebiega dwustopniowo: w pierwszym stadium bezwodnik działa jako czynnik laktonizujący a dopiero w drugim acetyluje wytworzony dwulakton.

W celu otrzymania odpowiednich pochodnych kwasu D-glikocukrowego metylenowano kwaśny D-glikocukrzan potasu i kwas 3:6 laktono-D-glikocukrowy za pomocą paraformaldehydu w obecności stężonego kwasu siarkowego znajdując optymalne parametry dla tej reakcji.

Głównym produktem w ten sposób prowadzonej syntezy jest kwas 2:4 monometyleno-3:6 laktano-D-glikocukrowy, celem zaś otrzymania dwumetylenowych pochodnych najpierw estryfikowano kwas D-glikocukrowy alkoholem metylowym a następnie ester metylenowano w sposób uprzednio opisany. Udało się w ten sposób uzyskać dość dobrą wydajność estru dwumetylenowego kwasu 2:4, 3:5 dwumetyleno-D-glikocukrowego obok estru metylewego kwasu 2:4 monometyleno-3:6 laktano-D-glikocukrowego. Metylenowanie D-glikocukrzanu etylowego prowadzi tylko do estru etylowego kwasu 2:4 monometyleno-3:6 laktano-D-glikocukrowego.

W toku dalszych badań nad metylenowymi pochodnymi kwasu D-glikocukrowego opracowano sposób przejścia od estrów alkilowych kwasu monometylenolaktano-D-glikocukrowego do dwualkilowych estrów kwasu monometyleno-D-glikocukrowego w obecności jonitu jako katalizatora a także metodę transestryfikacji estrów dwualkilowych kwasu dwumetyleno-D-glikocukrowego również wobec jonitu. Otrzymano w ten sposób szereg nowych estrów metylenowych pochodnych kwasu D-glikocukrowego trudnych do uzyskania na innej drodze z uwagi na niestabilność wiązań acetalowych w zwykłych warunkach estryfikacji i transestryfikacji.

2:4, 3:5 dwumetyleno-D-glikocukrzan dwumetylowy polikondensowano z sześciometylenodwuaminą i glikolem etylenowym w celu otrzymania odpowiednich poliamidów i poliestrów. Uzyskano jako produkty reakcji masy usieciowane przestrzennie, pozbawione własności włóknotwórczych. Porównanie tych wyników z wynikami odpowiednich badań przeprowadzonych z kwasem 2:4, 3:5 (?) dwumetylenośluzowym wskazuje na inną niż w przypadku pochodnej kwasu D-glikocukrowego strukturę pierścieni acetalowych, co jest przedmiotem dalszych badań.