

para estas últimas la ausencia del proceso de relajación lento coincide con la ausencia de una cmc. Sobre las bases del tratamiento de Aniansson y Wall (12) podemos concluir que la ausencia de un máximo o un mínimo en las curvas de distribución del tamaño de los agregados (fig. 3) está de acuerdo con la ausencia de una cmc y por tanto no se trata de un proceso de micelización verdadero.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca Postdoctoral de Formación de Personal Investigador en el Extranjero que hizo posible la realización de la parte experimental de este trabajo en el Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, y a los doctores Raoul Zana y Jacques Lang su inestimable ayuda en todo momento.

BIBLIOGRAFIA

1. FLORENCE, A. T.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2**, 115-149 (1968).
2. FELMEISTER, A.; *J. Pharm. Sci.*, **61**, 151-164 (1972).
3. FLORENCE, A. T. y PARFITT, R. T.; *J. Pharm. Pharmac.*, **22**, 121S-125S (1970).
4. FLORENCE, A. T. y PARFITT, R. T.; *J. Phys. Chem., Ithaca*, **75**, 3534-3560 (1961).
5. ATTWOOD, D.; *J. Pharm. Pharmac.*, **24**, 751-752 (1972).
6. ATTWOOD, D. y UDEALA, O. K.; *J. Pharm. Pharmac.*, **26**, 854-860 (1974).
7. ATTWOOD, D. y UDEALA, O. K.; *J. Phys. Chem.*, **79**, 889-892 (1975).
8. LANG, J. y EYRING, E. M.; *J. Polymer Sci., Part A2*, **10**, 89-99 (1972).
9. GRABER, E., LANG, J. y ZANA, R.; KOLL, Z. Z. *Polymere*, **238**, 470-478 (1970).
10. LANG, J., TONDRE, C., ZANA, R., BAUER, R., HOFFMANN, H. y ULBRICH, W.; *J. Phys. Chem.*, **79**, 276-286 (1975).
11. ANIANSSON, E. A. G., WALL, S., ALMGREN, M., HOFFMANN, H., KIELMAN, I., ULBRICH, W., ZANA, R., LANG, J. y TONDRE, C.; *J. Phys. Chem.*, **80**, 905-922 (1976).
12. ANIANSSON, E. A. G. y WALL, S.; *J. Phys. Chem.*, **78**, 1024-1030 (1974); *ibid.* **79**, 857-858 (1975).
13. ATTWOOD, D. y UDEALA, O. K.; *J. Pharm. Pharmac.*, **27**, 395-399 (1975).
14. ZANA, R., LANG, J., YIV, S., DJAVANBAKHT, A. y ABAD, C.; *Micellization, Solubilization and Microemulsions. Vol. 1*, pp. 291-304, Edited by K. L. Mittal. Plenum Press. New York and London. 1977.
15. MUSA, R.; *J. Acoust. Soc. Amer.*, **30**, 215 (1958).
16. ANDREAE, J., BASS, R., HEASSEL, E. y LAMB, J.; *Acústica*, **8**, 131 (1958).
17. ANACKER, E. W., RUSH, R. M. y JONHSON, J. S.; *J. Phys. Chem. Ithaca*, **68**, 81-93 (1964).
18. ZANA, R. y TONDRE, C.; *Biophysycal Chemistry 1*, pp. 367-375. North-Holland Publishing Company (1974).
19. ZANA, R. y LANG, J.; *Adv. Molec. Relaxation Proces.*, **7**, 21-43 (1975).
20. PORSCHE, D. y EGGERS, F.; *Eur. J. Biochem.* **26**, 490-498 (1972).
21. GARLAND, F. y CHRISTIAN, S.; *J. Phys. Chem.*, **79**, 1247-1252 (1975).

SINTESIS DE 2-ALQUILAMINO-2-DESOXI-HEPTONONITRILOS

II. Síntesis de 2-desoxi-2-propil (o isopropil) amino-heptononitrilos (*)

POR

M. GOMEZ GUILLEN, J. A. GALBIS PEREZ, P. ARECES BRAVO,
J. I. FERNANDEZ GARCIA-HIERRO, M. AVALOS GONZALEZ
y J. M. RAMIREZ FERNANDEZ

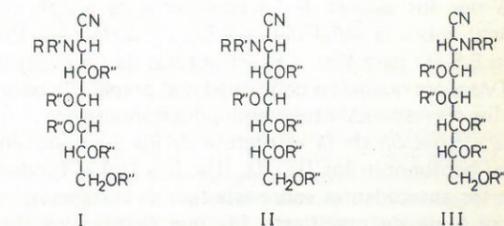
Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias
de Badajoz. Universidad de Extremadura

Recibido el 19 de octubre de 1977

RESUMEN.—Se han obtenido los 2-desoxi-2-propilamino-heptononitrilos de configuraciones *D-glicero-L-gluco* (Ia), *D-glicero-D-ido* (IIa) y *D-glicero-D-galacto* (IIIa), y el 2-desoxi-2-isopropilamino-*D-glicero-L-gluco*-heptononitrilo (Ic) por tratamiento de la mezcla de la hexosa y la amina adecuadas con cianuro de hidrógeno anhidro. Las mismas sustancias y el 2-desoxi-2-isopropilamino-*D-glicero-D-ido*-heptononitrilo (IIc) se han preparado también a partir de la glicosilamina correspondiente, previamente aislada. Se estudian las estructuras y las configuraciones anoméricas de las glicosilaminas empleadas. La acetilación de la *N*-propil- β -*D*-galactopiranosilamina (IVa) y de la *N*-propil- β -*D*-glucopiranosilamina (Va) conduce a los correspondientes pentaacetil derivados, IVb y Vb, cuyos análisis elementales y propiedades espectroscópicas están de acuerdo con las estructuras y configuraciones anoméricas propuestas. A las sustancias Ia, IIa, IIIa, Ic y IIc se les asigna la configuración 2,3-*threo*, de acuerdo con los antecedentes bibliográficos (4) sobre compuestos análogos. Sus estructuras se confirman por métodos físicos y químicos. La benzoilación de los 2-desoxi-2-propilamino-heptononitrilos (Ia, IIa y IIIa) produce los correspondientes derivados hexabenzoilados, mientras que los 2-desoxi-2-isopropilamino-heptononitrilos (Ic y IIc) no se benzoilan en el nitrógeno. Se atribuye este hecho a efectos estéricos.

SUMMARY.—Treatment of a mixture of the suitable hexose and amine with dry hydrogen cyanide affords the 2-deoxy-2-propyl-amino-heptononitriles with *D-glycero-L-gluco* (Ia), *D-glycero-D-ido* (IIa), and *D-glycero-D-galacto* (IIIa) configurations, and the 2-deoxy-2-isopropylamino-*D-glycero-L-gluco*-heptononitrile (Ic). These substances and the 2-deoxy-2-isopropylamino-*D-glycero-D-ido*-heptononitrile (IIc) are also obtained from the corresponding glycosylamines, previously isolated. The structures and anomeric configurations of the employed glycosylamines are studied. Acetylation of the *N*-propyl- β -*D*-galactopyranosylamine (IVa) and *N*-propyl- β -*D*-glucopyranosylamine (Va) leads to the corresponding pentaacetyl derivatives, IVb and Vb, whose elemental analyses and spectral data are consistent with the proposed structures and anomeric configurations. According to bibliographic antecedents (4) for analogous compounds, the 2,3-*threo* configuration is assigned to the substances Ia, IIa, IIIa, Ic, and IIc. Their structures are confirmed by physical and chemical methods. Benzoylation of the 2-deoxy-2-propylamino-heptononitriles (Ia, IIa, and IIIa) yields the respective hexabenzoil derivatives, whereas the 2-deoxy-2-isopropylamino-heptononitriles (Ic, and IIc) are not benzoilated at nitrogen. This fact is attributed to steric effects.

En una comunicación anterior (1) se ha descrito la preparación de 2-bencilamino-2-desoxi-heptononitrilos. En el presente trabajo se describe la preparación de 2-desoxi-2-propil-(o isopropil) amino-heptononitrilos, por reacción de *N*-propil-(o isopropil)-glicosilaminas con cianuro de hidrógeno anhidro. Así, se han preparado ahora los 2-desoxi-2-propilamino-heptononitrilos de configuraciones *D-glicero-L-gluco* (Ia), *D-glicero-D-ido* (IIa) y *D-glicero-D-galacto* (IIIa), y los 2-desoxi-2-isopropilamino-heptononitrilos de configuraciones *D-glicero-L-gluco* (Ic) y *D-glicero-D-ido* (IIc). El procedimiento general de preparación de este tipo de sustancias consiste (1, 2) en tratar la

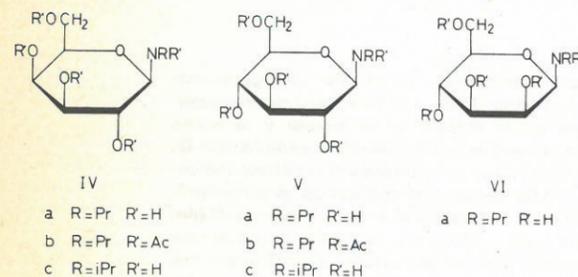


- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| a R=Pr R'=R''=H | a R=Pr R'=R''=H | a R=Pr R'=R''=H |
| b R=Pr R'=R''=Bz | b R=Pr R'=R''=Bz | b R=Pr R'=R''=Bz |
| c R=iPr R'=R''=H | c R=iPr R'=R''=H | c R=iPr R'=R''=H |
| d R=iPr R'=H R''=Bz | d R=iPr R'=H R''=Bz | d R=iPr R'=H R''=Bz |

(*) Parte I: ver ref. (1).

mezcla de la hexosa y la amina correspondientes, en la que se debe encontrar como producto principal la glicosilamina, con un exceso de cianuro de hidrógeno. Por este procedimiento se han obtenido todos los heptononitrilos citados, salvo el representado como IIc, en cuyo caso las propiedades del producto aislado no correspondían a las esperadas. Por esta razón, se ha introducido ahora una modificación en el procedimiento, consistente en aislar la glicosilamina intermedia, que se hace reaccionar, disuelta en metanol, con cianuro de hidrógeno anhidro. Siguiendo este procedimiento, se ha podido preparar también el nitrilo IIc, y los demás se han obtenido con un mayor grado de pureza.

Se ha partido de las siguientes glicosilaminas: *N*-propil- β -D-galactopiranosilamina (IVa), *N*-propil- β -D-glucopiranosilamina (Va), *N*-propil- β -D-manopiranosilamina (VIa), *N*-isopropil- β -D-galactopiranosilamina (IVc) y *N*-isopropil- β -D-glucopiranosilamina (Vc). La asignación de la estructura de β -D-glicopiranosilamina a estas sustancias se hace



provisionalmente y se basa en el sentido de la variación del poder rotatorio en el equilibrio mutarrotacional, que es siempre hacia valores más positivos. La extensión de dicho equilibrio se midió tomando como valor inicial el observado en disolución de NH_4OH concentrado: H_2O (1:9), en la que tanto la hidrólisis como la mutarrotación son lentas, y como valor final el observado en CIH 2,5N, donde la hidrólisis es muy lenta y la mutarrotación casi instantánea (3).

Los análisis elementales de las sustancias IVa y VIa están de acuerdo con las estructuras propuestas. Los análisis elementales de las demás glicosilaminas no se han podido realizar, debido a que se descomponen cuando se almacenan un cierto tiempo a temperatura ambiente. Se han preparado cristalinos los pentaacetilderivados de IVa (IVb) y de Va (Vb), cuyas estructuras se demuestran mediante análisis elemental y espectros IR y de H-RMN. En particular, la configuración anomérica β queda demostrada por los valores de las constantes de acoplamiento medidas sobre la señal del H-1 ($J_{1,2} \approx 8$ Hz para IVb, y $J_{1,2} \approx 8,5$ Hz para Vb). Las estructuras de las glicosilaminas IVc y Vc quedaron confirmadas al preparar a partir de ellas los correspondientes α -amino-heptononitrilos.

La asignación de la estructura de los 2-alkilamino-2-desoxi-heptononitrilos (Ia, IIa, IIIa, Ic y IIc) se fundamenta en los antecedentes sobre este tipo de sustancias, en los que se pone de manifiesto (4) que siempre se obtiene preferentemente el epímero con un sistema 2,3-*trans*-aminoalcohol, así como en su análisis elemental, espectros I.R. y en la preparación de sus derivados benzoilados. En la reacción de benzoilación de estas sustancias, se ha puesto de manifiesto que en el caso de los nitrilos con el grupo 2-propilamino (Ia, IIa, IIIa), el nitrógeno amínico

queda benzoilado, obteniéndose los 3, 4, 5, 6, 7-penta-benzoil-2-desoxi-2-(*N*-propil-benzamido)-heptononitrilos (Ib, IIb y IIIb), mientras que en el caso de los nitrilos que llevan el grupo 2-isopropilamino (Ic, IIc), el nitrógeno amínico queda sin benzoilar (Id, IId). Esta diferencia de comportamiento se atribuye al mayor impedimento estérico que presenta el grupo isopropilo.

Los análisis elementales y espectros IR de estos compuestos benzoilados están de acuerdo con las estructuras propuestas. En particular, los espectros IR de Ib, IIb y IIIb carecen de la banda de tensión de N-H entre 3350 y 3200 cm^{-1} , presentando por el contrario una banda característica de amida *N,N*-disustituida ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1.650 cm^{-1}). En ninguno de ellos se ha observado la banda de nitrilo entre 2.260 y 2.210 cm^{-1} , pero esto es un fenómeno general frecuentemente observado en nitrilos que llevan funciones aciloxi dentro de la misma molécula (5).

PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión se han determinado en un aparato Gallenkamp y están sin corregir. Las rotaciones ópticas se midieron en un polarímetro automático Perkin-Elmer 141. Los espectros de absorción en el infrarrojo se registraron en pastilla de bromuro potásico en un espectrofotómetro Beckman IR-33. Los espectros de H-RMN se registraron en un espectrómetro Varian XL-100, a 100 MHz, usando deuteriocloroformo como disolvente. Se dan los valores de δ respecto del TMS interno. Como método analítico cualitativo se empleó cromatografía sobre capa fina de gel de sílice (Merck GF₂₅₄), utilizando como desarrollador benceno: etanol (3:1), y como reveladores, luz UV o ácido sulfúrico al 50% en caliente. También se usó la cromatografía ascendente sobre papel Whatman número 1, empleando como desarrollador butanol: piridina: agua (1:1:1), y como revelador, nitrato de plata-hidróxido sódico (6).

Procedimiento general de preparación de glicosilaminas

A una suspensión de la hexosa (5 g, 27,7 mmol) en metanol (50 ml) se añadió propilamina o isopropilamina (58 mmol) y se agitó mecánicamente, calentando a temperatura suave hasta disolución completa. Se concentró entonces a mitad de volumen y se dejó cristalizar en el frigorífico. En algunos casos fue necesario reducir más el volumen y tratar el residuo con éter. El sólido cristalino blanco se filtró y se lavó con éter previamente enfriado.

N-Propil- β -D-galactopiranosilamina (IVa)

Se preparó por el procedimiento general a partir de D-galactosa. Rto.: 86%. Se recristalizó de metanol; p.f. 128° (desc.). Stepanenko y Greshnykh (7) dan p.f. 114-115°. E. Votocek y F. Valentin (8) dan p.f. 127-128°. Equilibrio de mutarrotación: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 10,8^\circ$ (c 0,5, $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:9); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 20,8^\circ$ (c 0,5, CIH 2,5N).

Análisis.—Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_5$: C, 48,86; H, 8,64; N, 6,33. Encontrado: C, 49,07; H, 8,90; N, 6,48.

N-Acetil-2,3,4,6-tetra-O-acetil-*N*-propil- β -D-galactopiranosilamina (IVb)

En una mezcla de piridina (34 ml) y anhídrido acético (17 ml) se disolvió *N*-propil- β -D-galactopiranosilamina (3,4 g) y la disolución se dejó estar 24 horas a 0°. Al cabo de este tiempo se vertió sobre agua-hielo (200 ml), separándose un sólido blanco que se filtró (2,29 g, 35%). El producto, recristalizado de etanol absoluto, presentó p.f. 78°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 38,4^\circ$ (c 0,56, piridina); $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 1745 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de éster), 1670 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de amida), 1230, 1160 (ν_{as} y ν_{s} de C-O-C) cm^{-1} ; δ (Cl_3CD) (ppm) 5,85d ($J \approx 8$ Hz) (1 H) (protón anomérico); 5,38d ($J \approx 2$ Hz) (1 H); 5,14m (2 H); 4,05m (3 H); 3,16m (2 H); 2,14s (3 H); 2,01s (6 H); 1,96s (6 H); 1,59m (2 H); 0,89t ($J = 7$ Hz) (3 H).

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_{10}$: C, 52,89; H, 6,77; N, 3,24. Encontrado: C, 52,67; H, 6,89; N, 2,93.

N-Propil- β -D-glucopiranosilamina (Va)

Se preparó a partir de D-glucosa por el procedimiento general descrito anteriormente. Rto.: 51%. Recristalizado de metanol, fundió a 103° (desc.). Stepanenko y Greshnykh (7) dan p.f. 83,5°. Equilibrio de mutarrotación: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 17,1^\circ$ (c 2, $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:9); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 9,4^\circ$ (c 0,5, CIH 2,5N).

N-Acetil-2,3,4,6-tetra-O-acetil-*N*-propil- β -D-glucopiranosilamina (Vb)

En una mezcla de piridina (5 ml) y anhídrido acético (2,5 ml) se preparó una disolución de Va (0,5 g) y se dejó enfriar 24 horas en el frigorífico. Al cabo de este tiempo, se añadió agitando sobre agua-hielo (75 ml), apareciendo un precipitado blanco que se filtró (0,46 g, 47%). Recristalizado de etanol, presentó p.f. 101°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 16,8^\circ$ (c 0,5, piridina); $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 1750 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de éster), 1660 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de amida), 1220 y 1140 (ν_{as} y ν_{s} de C-O-C) cm^{-1} ; δ (Cl_3CD) (ppm) 5,90d ($J \approx 8,5$ Hz) (1 H) (protón anomérico); 5,42-4,92m (3 H); 4,24-4,02m (2 H); 3,89-3,56m (1 H); 3,34-2,85ma (2 H); 2,10s (3 H); 2,05s (3 H); 2,02s (3 H); 1,98s (3 H); 1,96s (3 H); 1,84-1,30ma (2 H); 0,88t ($J = 7$ Hz) (3 H).

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_{10}$: C, 52,89; H, 6,77; N, 3,24. Encontrado: C, 52,63; H, 6,56; N, 3,06.

N-Propil- β -D-manopiranosilamina (VIa)

Se preparó a partir de D-manosa según el procedimiento general antes descrito. Rto.: 69%. Recristalizado de metanol, mostró p.f. 94° (desc.). F. Micheel y G. Hagemann (9) dan p.f. 81-83°. Equilibrio de mutarrotación: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 9,2^\circ$ (c 0,5, $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:9); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 4,4^\circ$ (c 0,5, CIH 2,5N).

Análisis.—Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_5$: C, 48,86; H, 8,64; N, 6,33. Encontrado: C, 48,93; H, 8,90; N, 6,10.

N-Isopropil- β -D-galactopiranosilamina (IVc)

Se preparó a partir de D-galactosa por el procedimiento general. Rto.: 63%. Recristalizado de metanol, presentó p.f. 86,1° (desc.). Equilibrio de mutarrotación: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 4,6^\circ$ (c 0,5, $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:9); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 12,6^\circ$ (c 0,5, CIH 2,5N).

N-Isopropil- β -D-glucopiranosilamina (Vc)

Se preparó a partir de D-glucosa según el procedimiento general. Rto.: 71%. Recristalizado de etanol-éter (1:1), presentó p.f. 59° (desc.). Equilibrio de mutarrotación: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 18,7^\circ$ (c 0,7, $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:9); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 15,1^\circ$ (c 0,6, CIH 2,5N).

2-Alquilamino-2-desoxi-heptononitrilos

Procedimiento general de preparación:

A) *A partir de hexosas.*—Se utilizó un procedimiento análogo al descrito (1) para la preparación de los 2-bencilamino-2-desoxi-heptononitrilos:

A una suspensión de la hexosa (5,4 g, 30 mmol) en etanol absoluto (50 ml) se añadió propilamina o isopropilamina (60 mmol), y la mezcla se calentó a reflujo hasta disolución total. Una vez enfriada la disolución a temperatura ambiente, se añadió cianuro de hidrógeno anhidro (3 ml, 80 mmol) y se dejó estar hasta que el nitrilo comenzó a cristalizar. Cuando la cristalización fue completa, se filtró el sólido y se lavó con etanol enfriado y éter. Se recristalizó de etanol absoluto y se secó en un desecador a vacío sobre cloruro cálcico.

B) *A partir de glicosilaminas.*—A una disolución de glicosilamina (1 g, 4,5 mmol) en metanol (4 ml) se añadió cianuro de hidrógeno anhidro (0,38 ml, 9 mmol). La mezcla de reacción se dejó estar 8-10 horas en el frigorífico, apareciendo un sólido blanco cristalino que se filtró y se lavó con metanol enfriado y con éter. Se recristalizó de metanol o de etanol absoluto.

2-Desoxi-2-propilamino-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (Ia)

Se preparó a partir de D-galactosa (procedimiento A) (rto. 38%) o a partir de la glicosilamina IVa (procedimiento B) (rto. 57%). Recristalizado de etanol absoluto, presentó p.f. 132° (desc.); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 16,9^\circ$ (c 1,6, piridina); $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 2225 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 48,37; H, 8,12; N, 11,28. Encontrado: C, 48,57; H, 8,22; N, 11,12.

2-Desoxi-2-propilamino-D-glicero-D-ido-heptononitrilo (IIa)

Se preparó a partir de D-glucosa (procedimiento A) (rto. 73%) o a partir de la glicosilamina Va (procedimiento B) (rto. 78%). Recristalizado de etanol, presentó p.f. 143-144° (desc.); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 21,1^\circ$ (c 1,47, piridina); $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 2225 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 48,37; H, 8,12; N, 11,28. Encontrado: C, 48,21; H, 8,32; N, 11,29.

2-Desoxi-2-propilamino-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (IIIa)

Se preparó a partir de D-manosa (procedimiento A) (rto. 81%) o a partir de la glicosilamina VIa (procedimiento B) (rto. 87%). Recristalizado de etanol absoluto, presentó p.f. 135° (desc.); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 52,7^\circ$ (c 1,5, piridina); $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 2220 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 48,37; H, 8,12; N, 11,28. Encontrado: C, 48,60; H, 8,37; N, 11,25.

2-Desoxi-2-isopropilamino-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (Ic)

Se preparó a partir de D-galactosa (procedimiento A) (rto. 67%) o a partir de la glicosilamina IVc (procedimiento B) (rto. 72%). Recristalizado de etanol absoluto, presentó p.f. 132° (desc.); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 12,6^\circ$ (c 1,56, piridina); $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 2210 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 48,37; H, 8,12; N, 11,28. Encontrado: C, 48,51; H, 8,41; N, 10,99.

2-Desoxi-2-isopropilamino-D-glicero-D-ido-heptononitrilo (IIc)

Se preparó a partir de *N*-isopropil- β -D-glucopiranosilamina (Vc) según el procedimiento B (rto. 51%). Recristalizado de metanol absoluto, presentó p.f. 134-136° (desc.); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 43,4^\circ$ (c 0,5, piridina); $\bar{\nu}_{\text{max}}$ 2220 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 48,37; H, 8,12; N, 11,28. Encontrado: C, 47,78; H, 7,84; N, 10,70.

Derivados benzoilados de los 2-desoxi-2-propil (o isopropil)-amino-heptononitrilos

Procedimiento general de benzoilación

Una disolución del 2-desoxi-2-propil (o isopropil)-amino-heptononitrilo correspondiente (16,5 g, 67 mmol) en piridina (75 ml) se enfrió exteriormente con hielo y se agitó vigorosamente, mientras se añadió poco a poco cloruro de benzoilo (62 ml, 0,42 mol). Tras la adición, se dejó estar 24 horas a temperatura ambiente. Se agregó entonces agua (1 ml) y, después de quince minutos, se añadió cloruro de metileno (75 ml). La mezcla se lavó con disoluciones frías de ácido sulfúrico 3N (2 x 75 ml) y de bicarbonato sódico (saturada) (2 x 75 ml) y, por último, varias veces con agua destilada fría hasta pH neutro. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró a través de un lecho de carbón activo. Se concentró a presión reducida, y el residuo resultante se secó a fondo por evaporaciones repetidas con etanol absoluto, hasta la aparición de un sólido cristalino que se recogió mecánicamente. El producto se secó a vacío sobre cloruro cálcico.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-(N-propil-benzamido)-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (Ib)

Se preparó a partir de Ia según el procedimiento general descrito arriba. P.f. 80-81°; $[\alpha]_D^{25} - 24,7^\circ$ (c 0,47, piridina); $\bar{\nu}_{\max}$ 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$ de éster), 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$ de amida) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{11}$: C, 71,56; H, 5,04; N, 3,21. Encontrado: C, 71,41; H, 5,23; N, 3,50.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-(N-propil-benzamido)-D-glicero-D-ido-heptononitrilo (IIb)

Se preparó a partir de IIa por el procedimiento general. P.f. 73-75°; $[\alpha]_D^{25} - 4,25^\circ$ (c 0,4, piridina); $\bar{\nu}_{\max}$ 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$ de éster), 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$ de amida) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{11}$: C, 71,56; H, 5,04; N, 3,21. Encontrado: C, 71,31; H, 5,15; N, 3,28.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-(N-propil-benzamido)-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (IIIb)

Se preparó a partir de IIIa según el procedimiento general. P.f. 149-150°; $[\alpha]_D^{25} + 13,2^\circ$ (c 0,6, piridina); $\bar{\nu}_{\max}$ 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$ de éster), 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$ de amida) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{11}$: C, 71,56; H, 5,04; N, 3,21. Encontrado: C, 71,74; H, 4,98; N, 3,11.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-isopropilamino-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (Id)

Se preparó a partir de Ic según el procedimiento general. P.f. 118°; $[\alpha]_D^{25} - 8,75^\circ$ (c 0,4, piridina); $\bar{\nu}_{\max}$ 3320 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$ de éster) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{H}_2\text{O}_{10}$: C, 70,31; H, 5,21; N, 3,64. Encontrado: C, 70,56; H, 5,27; N, 3,81.

3,4,5,6,7-Penta-O-benzoil-2-desoxi-2-isopropilamino-D-glicero-D-ido-heptononitrilo (IIId)

Se preparó siguiendo el procedimiento general a partir de IIc. P.f. 59-60°; $[\alpha]_D^{25} - 4,5^\circ$ (c 0,4, piridina); $\bar{\nu}_{\max}$ 3300 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$ de éster) cm^{-1} .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{10}$: C, 70,31; H, 5,21; N, 3,64. Encontrado: C, 70,05; H, 5,11; N, 3,55.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Departamento de Técnicas Instrumentales del Instituto de Química Orgánica General, C.S.I.C., Madrid, por los microanálisis y los espectros de H-RMN incluidos en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. GALBIS PÉREZ, J. A., FERNÁNDEZ GARCÍA-HIERRO, J. I., y ARECES BRAVO, P.; estos ANALES, 72, 820 (1976).
2. KUHN, R., y KIRSCHENLOHR, W.; *Ann.*, 600, 115 (1956).
3. ISBELL, H. S., y FRUSH, H. L.; *J. Org. Chem.*, 23, 1309 (1958).
4. KUHN, R., y BISTER, W.; *Ann.*, 602, 217 (1957).
5. BELLAMY, L. J.; *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Ed. Chapman and Hall, London, 3.ª ed., 1975, pág. 297.
6. BLOCK, R., DURRUM, E., y ZWEIG, G.; *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*. Ed. Academic Press Inc., New York, 1956, pág. 132.
7. STEPANENKO, B. N., GRESHNYKH, R. D.; *Khim. Biokhim. Uglevodov, Mater. Vses. Konf., 4th 1967* (Pub. 1969); ed. por Kochetkov, N. K., Izd. "Nauka", Moscú, págs. 36-40. [C.A., 73, 45753w (1970)].
8. VOTOCEK, E., y VALENTIN, F.; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 6, 77 (1934).
9. MICHEEL, F., y HAGEMANN, G.; *Chem. Ber.*, 93, 2381 (1960).

COMPONENTES DE UMBELIFERAS. XIX. Cumarinas del *Peucedanum stenocarpum* Boiss et Reuter y del *Scandix pectens-veneris* L.

POR

A. G. GONZÁLEZ, R. J. CARDONA, E. DIAZ CHICO,
J. M. MEDINA Y F. RODRIGUEZ LUISDepartamento de Química Orgánica y Bioquímica de la
Universidad de La Laguna. Instituto de Productos Naturales
Orgánicos. Tenerife

Recibido el 23 de noviembre de 1977

RESUMEN.—Del *Peucedanum stenocarpum* Boiss et Reuter hemos aislado las siguientes cumarinas: bergapteno, isoimperatorina, isopimpinellina, pabularinona, peucedanina, 8-(3-etoxi-2-hidroxi-3-metilbutiloxi)-psoraleno, heraclenol, gosferol, byakangelicina, etóxido de byakangelicina, 5-hidroxi-8-(1,1-dimetilalil)-psoraleno, oreoselona, decursinol, oficinalina, acetato de oficinalina, isobutirato de oficinalina, estenocarpina, isobutirato de estenocarpina, 6-carboxi-7-isobutiriloxi-cumarina, 6-carboxi-7-hidroxicumarina, escoparona, escopoletina, umbeliferona, 7-isopenteniloxi-cumarina y umbeliprenina. También obtuvimos escualeno, β -sitosterol, β -glucósido de β -sitosterol, p-hidroxi-benzaldehído y ácido p-hidroxi-benzoico.

Del *Scandix pectens-veneris* L se han obtenido escopoletina, escoparona, ácido oleanólico, β -sitosterol y β -glucósido de β -sitosterol.

SUMMARY.—The coumarins bergapten, isoimperatorin, isopimpinellin, pabularinone, peucedanin, 8-(3-ethoxy-2-hydroxy-3-methylbutyloxy)-psoralene, heraclenol, gospherol, byakangelicin ethoxide, 5-hydroxy-8-(1,1-dimethylallyl)-psoralene, oreoselone, decursinol, officinalin, officinalin acetate, officinalin isobutyrate, stenocarpin, stenocarpin isobutyrate, 6-carboxy-7-isobutyryloxy-coumarin, 6-carboxy-7-hydroxy-coumarin, scoparone, scopoletin, umbelliferone, 7-isopentenylloxy-coumarin and umbelliprenin were isolated from *Peucedanum stenocarpum* Boiss et Reuter. This species also yielded squalene, β -sitosterol, β -sitosterol β -glucoside, p-hydroxy-benzaldehyde and p-hydroxybenzoic acid.

From *Scandix pectens-veneris* L, scopoletin, scoparone, oleanolic acid, β -sitosterol and β -sitosterol β -glucoside were obtained.

INTRODUCCION

La gran importancia de las cumarinas dentro de las Umbelíferas se manifiesta en el desarrollo que ha tenido su estudio en las últimas décadas, en las que se han estudiado estos compuestos en más de ciento cincuenta especies (1, 2, 3).

En esta comunicación damos cuenta de los resultados finales obtenidos al estudiar dos especies de Umbelíferas: el *Peucedanum stenocarpum* Boiss et Reuter, especie que ya ha sido objeto de otras comunicaciones (4, 5), y el *Scandix pectens-veneris* L. primera especie del género *Scandix* de la que se ha obtenido cumarinas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Del *P. stenocarpum* hemos aislado once furocumarinas lineales, bergapteno (I), isoimperatorina (II), isopimpine-

lina (III), pabularinona (IV), peucedanina (V), 8-(3-etoxi-2-hidroxi-3-metilbutiloxi)-psoraleno (VI), heraclenol (VII), gosferol (VIII), byakangelicina (IX), etóxido de byakangelicina (X) y 5-hidroxi-8-(1,1-dimetilalil)-psoraleno (XI); una dihidrofurocumarina lineal, la oreoselona (XII), una dihidropiranocumarina lineal, decursinol (XIII) y doce cumarinas sencillas, oficinalina (XIV), acetato de oficinalina (XV), isobutirato de oficinalina (XVI), estenocarpina (XVII), isobutirato de estenocarpina (XVIII), 6-carboxi-7-isobutiriloxi-cumarina (XIX), 6-carboxi-7-hidroxi-cumarina (XX), escoparona (XXI), escopoletina (XXII), umbeliferona (XXIII), 7-isopenteniloxi-cumarina (XXIV) y umbeliprenina (XXV). También se han obtenido el escualeno, β -sitosterol, β -glucósido del β -sitosterol, p-hidroxibenzaldehído y ácido p-hidroxibenzoico.

Del *Scandix pectens-veneris* se han obtenido escopoletina (XXII), escoparona (XXI), ácido oleanólico, β -sitosterol y β -glucósido del β -sitosterol.