

X/1003
i 20152206

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA CIENCIAS
26-2-77
ENTRADA N.º 251

SINTESIS DE TENSIOACTIVOS. 1-ALQUILAMINO-1-DESOXI-2-CETOSAS

M^o Paz Giménez Gracia

Trabajo presentado por la Licenciada
M^o Paz Giménez Gracia para optar al
Grado de Doctor en Ciencias Químicas

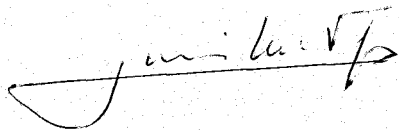
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

Vº Bº

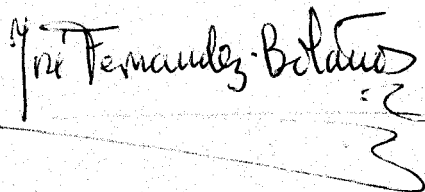
El Catedrático Padrino,



Fdo.: J.M. Viguera Lobo
Catedrático de Química Or
gánica de la Universidad -
de Sevilla.

Vº Bº

El Director de la Tesis,



Fdo.: J. Fernández-Bolaños
Profesor de Investigación del
C. S. I. C.

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección del Prof. Dr. D. José Fernández-Bolaños, Profesor de Investigación del C. S. I. C.

La autora desea expresar su más sincero agradecimiento: Al Prof. Dr. D. José M. Viguera Lobo, padrino de esta Tesis; al Prof. Dr. D. José Fernández-Bolaños por su dirección y constante ayuda; al Dr. J. Calderón de la Sección de Microanálisis del Instituto de Química Alonso Barba por los análisis elementales; al Prof. D. F. Pino Pérez y al personal del Departamento de Química Analítica de esta Universidad por los espectros -/U.V. registrados; al Prof. Dr. D. R. Marquez y

a la Dra. Dña. E. Moreno del Departamento de Optica de esta Universidad por la determinación de las estructuras por difracción de rayos X -/ realizadas; a todos los compañeros de laborato_rio por su constante ayuda y estímulo. Por últi_mo quiere agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca de Forma-/ción del Personal Investigador, durante los años 1.974, 1.975 y 1.976.

I. INTRODUCCION

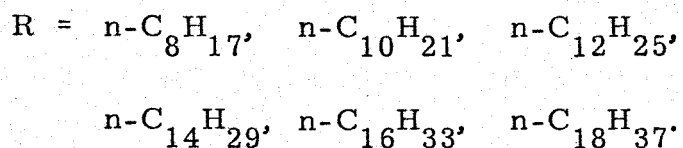
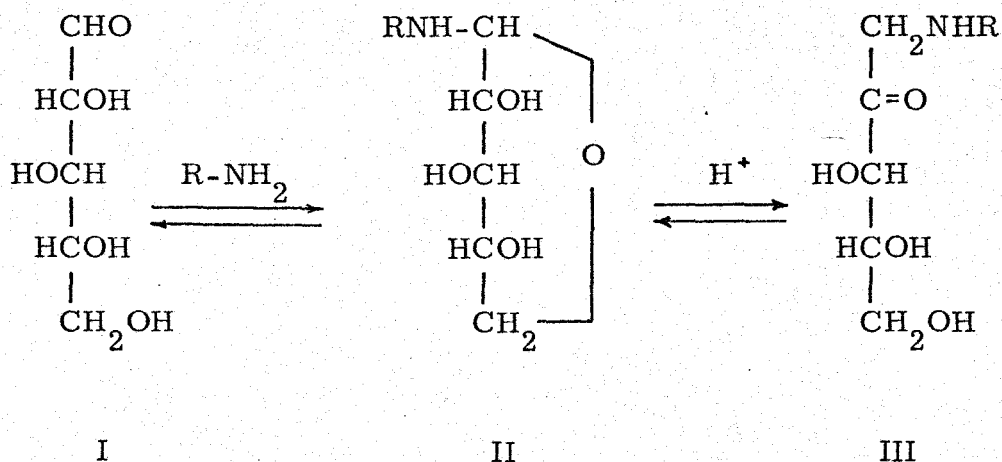
El objeto de esta Tesis Doctoral ha sido la preparación de nuevos tensioactivos con la estructura de 1-alkilamino-1-desoxi-2-cetosas.

La tensioactividad, por ser función de la estructura molecular, la presentan los términos superiores de este tipo de compuestos por reunir en una misma molécula un grupo alquílico de carácter lipofílico y una cadena polihidroxílica de naturaleza hidrofílica.

Se han preparado series en las que varían la longitud y configuración de las cadenas poliólicas y la longitud de las cadenas alquílicas, que oscilan de C_8 - C_{18} , los términos pares.

Las síntesis se han realizado por isomerización de las N-alkil glicosilaminas, obtenidas a su vez por reacción de las aldosas con aminas alifáticas.

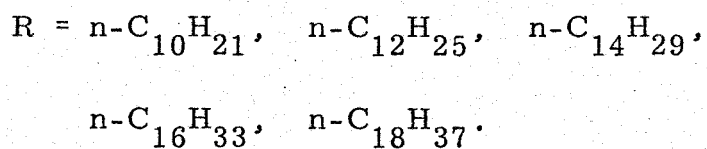
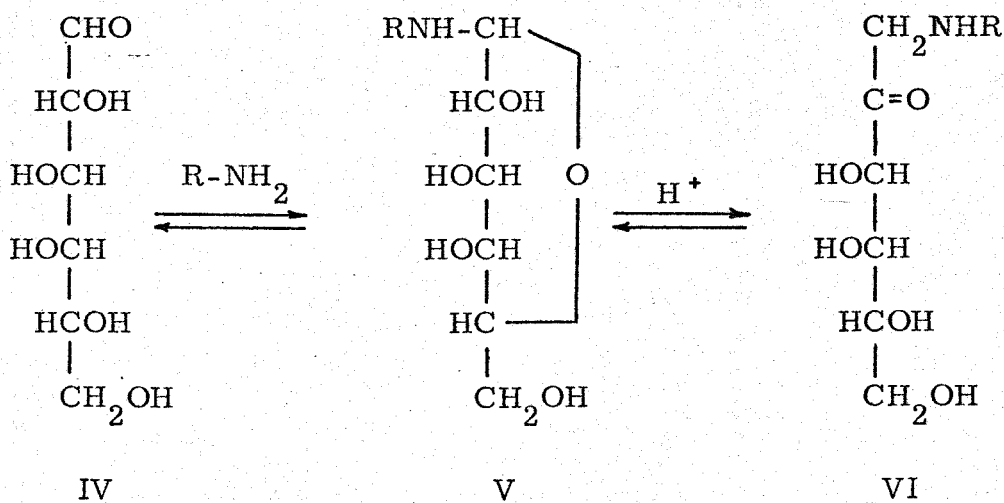
En primer lugar, se ha efectuado la síntesis de 1-n-alkil-amino-1-desoxi-D-treopentulosas que aislamos en forma de oxala-/tos. La D-xilosa (I) reacciona con las n-alkilaminas obteniéndose las N-n-alkil-D-xilosilaminas (II) intermedias que se isomerizan con ácido oxálico a las correspondientes 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-treopentulosas (III). El esquema general de reacción es el que se formula



De manera análoga, se ha estudiado la preparación del oxa

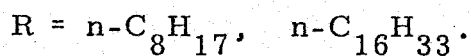
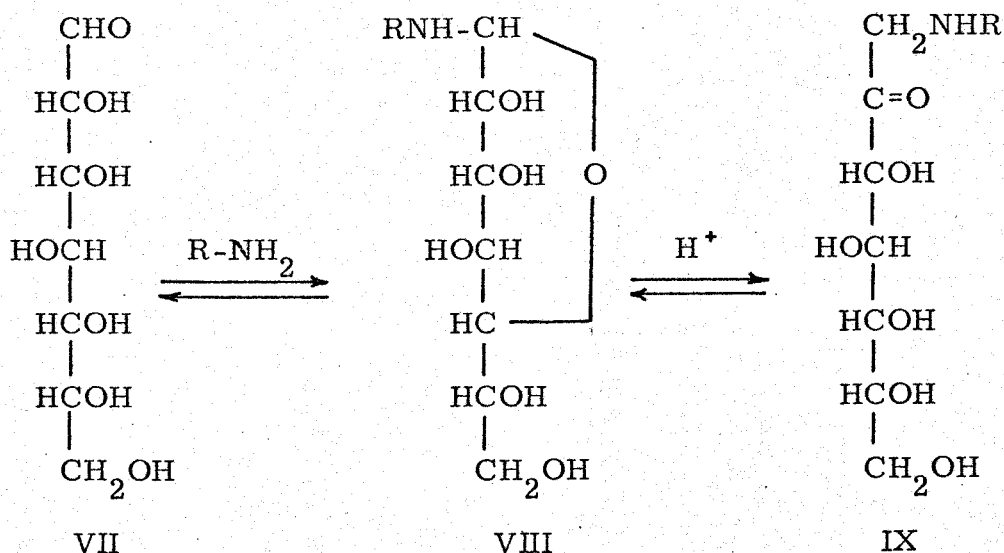
lato de la 1-n-decilamino-1-desoxi-L-eritropentulosa por reacción de la L-arabinosa y la n-decilamina.

La síntesis de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas, se ha llevado a cabo de acuerdo con el esquema general de reacción.



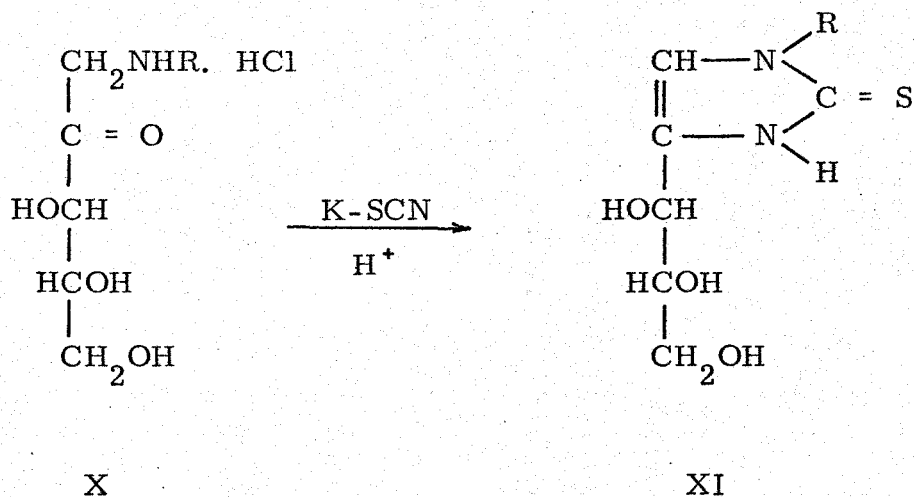
La D-galactosa (IV) reacciona con las n-alkilaminas, aislándose en primer lugar las N-n-alkil-D-galactosilaminas (V), que posteriormente se isomerizan en medio ácido, obteniéndose los oxalatos de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas (VI).

Una nueva aportación de esta Tesis, ha sido la preparación/ de 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosas. Esta síntesis se ha llevado a cabo por reacción de la D-glicero-D-guloheptosa (VII) con n-alkilaminas. Las N-n-alkil-D-heptosilaminas (VIII) intermedias se isomerizan con ácido oxálico, aislándose en forma de oxalatos / las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosas (IX). El esquema es el que se formula.

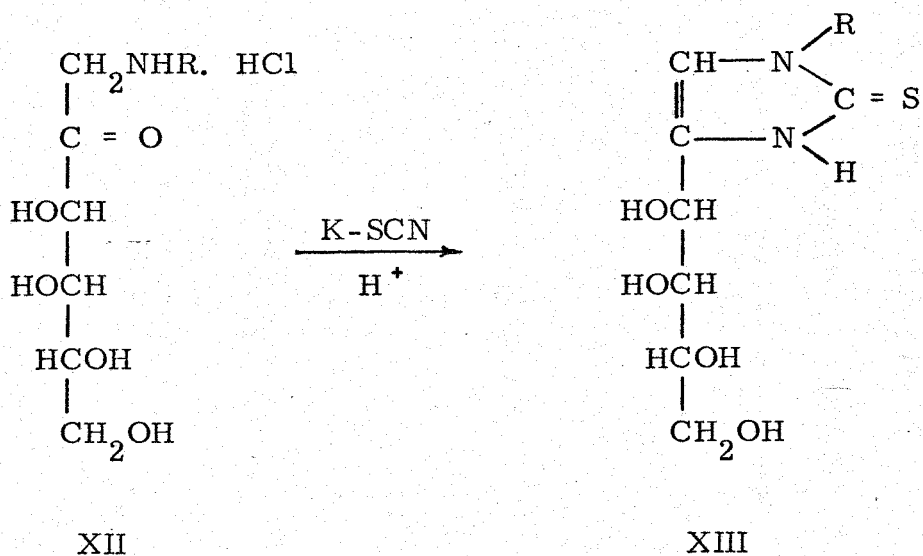


Con el doble objetivo de demostrar la estructura de α -amino-cetona de las 1-alkilamino-1-desoxi-2-cetosas y de obtener derivados del imidazol con propiedades tensioactivas, se han preparado 1-n-alkil-4-polihidroxialquil-4-imidazolina-2-tionas, ya que estas conservan en su molécula sustituyentes alquílicos de carácter lipófilo y una cadena polihidroxilada de naturaleza hidrófila.

Se han preparado las 1-n-alkil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tionas (XI, R = n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃) por reacción de los correspondientes hidroccloruros de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-treopentulosas (X) con tiocianato / potásico.



De manera análoga se han obtenido 1-n-alkil-4-D-lixotetra-hidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas (XIII, R = n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃) por reacción de los hidroccloruros de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas (XII) con tiocianato potásico.



La estructura de estos compuestos se basa en la reacción de obtención, en los análisis elementales, en los datos espectroscópicos y en los resultados de la valoración y degradación oxidativa con metaperyodato sódico de los productos desulfurados.

La descripción detallada de los objetivos propuestos y los resultados alcanzados comprenden la Parte Teórica (II) de esta Tesis, que se divide en los siguientes apartados:

- 1.- 1-n-Alquilamino-1-desoxi-2-cetosas.
- 2.- 1-n-Alquil-4-polihidroxi-4-imidazolina-2-tionas.
- 3.- Estructura de las 1-alquilamino-1-desoxi-2-cetosas.

La Parte Experimental (III) está a su vez dividida en los siguientes apartados:

- 1.- Métodos generales.
- 2.- 1-n-Alquilamino-1-desoxi-D-treopentulosas.
- 3.- 1-n-Alquilamino-1-desoxi-L-eritropentulosa.
- 4.- 1-n-Alquilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas.
- 5.- 1-n-Alquilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosas.
- 6.- 1-n-Alquil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tionas.

7.- 1-n-Alquil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas.

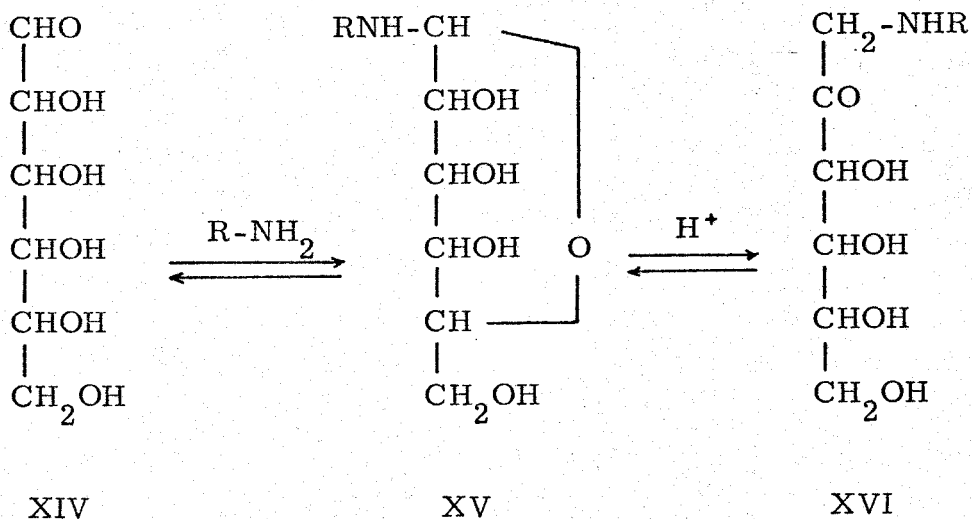
Por último se enumeran las conclusiones (IV) y se recogen las citas bibliográficas (V).

II. PARTE TEORICA

II. 1. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-2-CETOSAS.

II. 1. 1. 1. Antecedentes.

Las 1-alquil(aril)amino-1-desoxi-2-cetosas (XVI) se obtienen por isomerización de las N-alquil(aril)glicosilaminas (XV), preparadas por reacción de las aldosas (XIV) con aminas alifáticas y -/ aromáticas.



R = alquil, aril.

Amadori (1) fue el primero en estudiar la reacción de la D-glucosa con aminas aromáticas (p-fenetidina (2) (3), p-anisidina (4) ó p-toluidina (5)) con el fin de obtener N-aryl-D-glucosilaminas. Sin embargo no obtuvo los anómeros α y β , sino dos isómeros estructurales. Uno más susceptible a la hidrólisis y a descomponerse al aire, al que le asignó la estructura de N-aryl-D-glucosilamina, al otro más estable, lo consideró como una base de Schiff.

Posteriormente Kuhn y colaboradores (6) (7) demostraron que el isómero más lábil era efectivamente N-aryl-D-glucosilamina, y que el isómero estable, no era una base de Schiff, sino el producto de una transposición molecular con la estructura de 1-amilamino-1-desoxi-D-fructosa. A esta transposición se le conoce con el nombre de transposición de Amadori.

En un principio se creyó, que esta transposición tenía lugar exclusivamente en N-aryl-D-glucosilaminas (8). Posteriormente se observó en otras N-aryl-glicosilaminas (9) (10). Recientemente, se

ha extendido el campo de la reacción y se considera la transposición de Amadori, como una reacción general, de aplicación a toda clase de aldosas y aminas.

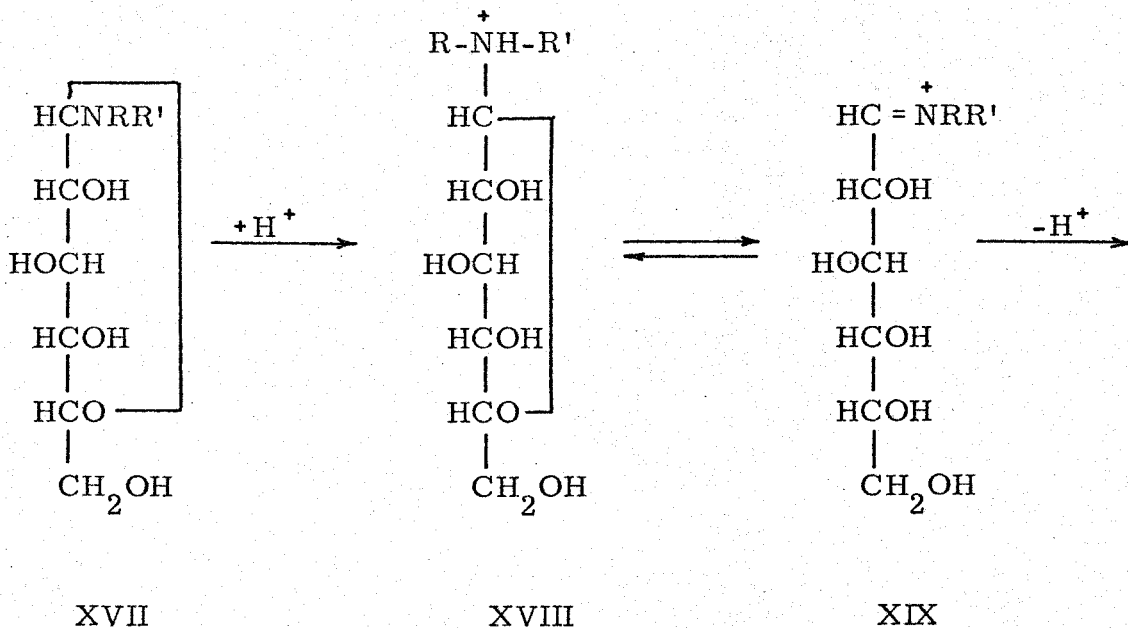
El método experimental utilizado por Amadori, consistía en fundir la mezcla de los reactivos (D-glucosa y p-fenetidina (2) (3), p-anisidina (4) ó p-toluidina (5)) en proporción equimolecular, durante dos horas a 70 - 80° y cristalizar el residuo en etanol.

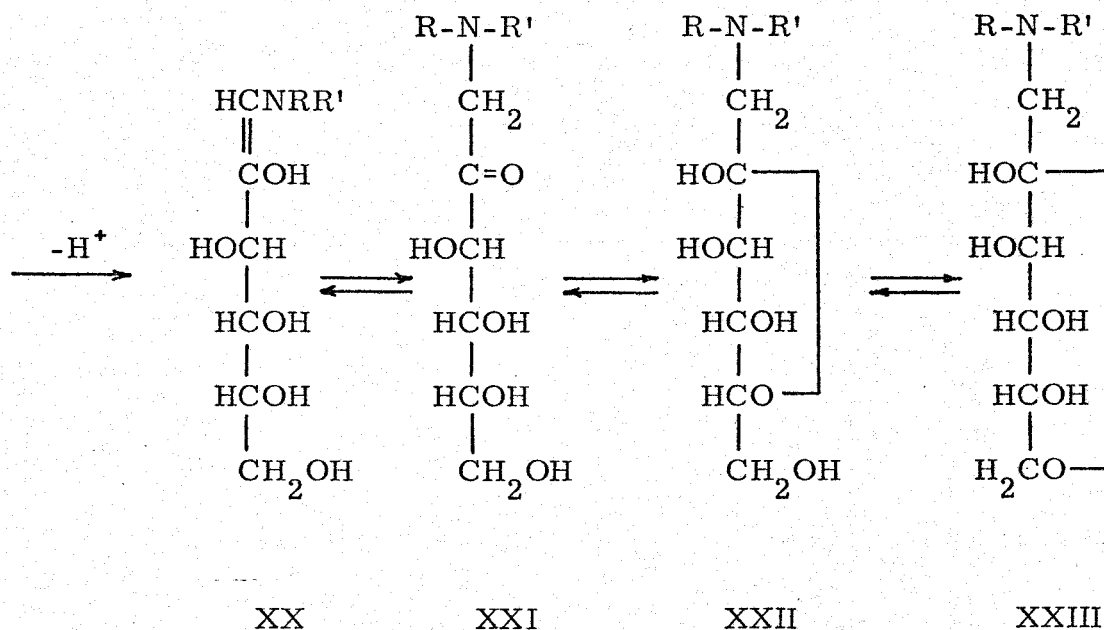
Los rendimientos de esta reacción se mejoraban añadiendo cantidades apropiadas de ácidos, así como productos que contienen un grupo metileno activo (11) (12) (13).

Los factores que disminuyen el rendimiento de esta reacción son las reacciones de descomposición que tienen lugar simultáneamente a la transposición. La descomposición se pone de manifiesto por la aparición de coloración roja intensa o marrón-rojiza. Una elevada acidez, un periodo largo de calentamiento o una temperatura elevada, contribuyen a la destrucción del resto de azúcar. Hodge y

Fisher (14) han demostrado que la transposición de Amadori de la D-glucosa y algunas aminas secundarias de basicidad intermedia, / pueden ser catalizadas satisfactoriamente con ácido acético glacial.

Se han hecho diversos estudios sobre el mecanismo de la - reacción de Amadori. En el propuesto por Kuhn y Weygand (7) (11) el nitrógeno de la glicosilamina (XVII) acepta un protón del catalizador ácido para formar el ión amonio (XVIII) que estará en equili_brio con la base de Schiff (XIX). Isbell (15) explica el cambio de -

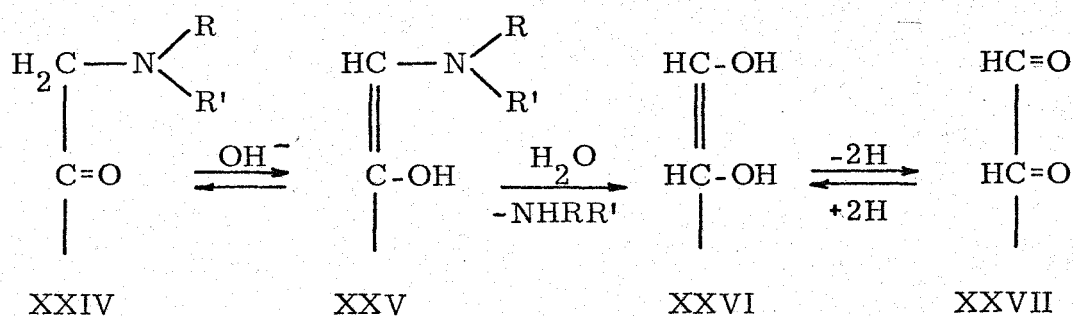




posición del doble enlace, basándose en el hecho de que los electrones contiguos al átomo de nitrógeno positivo crean una carga parcial positiva sobre el átomo de C 1. El tránsito de electrones del C 2 al C 1, hace que se debilite el enlace C-H sobre el C 2, originándose la expulsión de este protón y formándose la forma enólica (XX) del derivado cetónico. El cambio tautómero, hacia la forma cetónica (XXI) sería originado por la tendencia de esta, a transformarse en las formas cíclicas estables (XXII y XXIII).

Las 1-amino-1-desoxi-2-cetosas en medio básico, se transforman en enoaminos con la misma facilidad que la D-fructosa / se transforma en un enodiol, de forma que los indicadores de oxidación reducción, tales como el 2,6-diclorofenol-indofenol, azul / de metileno y el o-dinitrobenceno (7) (8) (13), permiten distinguir las 1-alkilamino-1-desoxi-2-cetosas de las N-alkil-glicosilaminas.

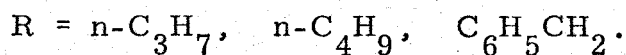
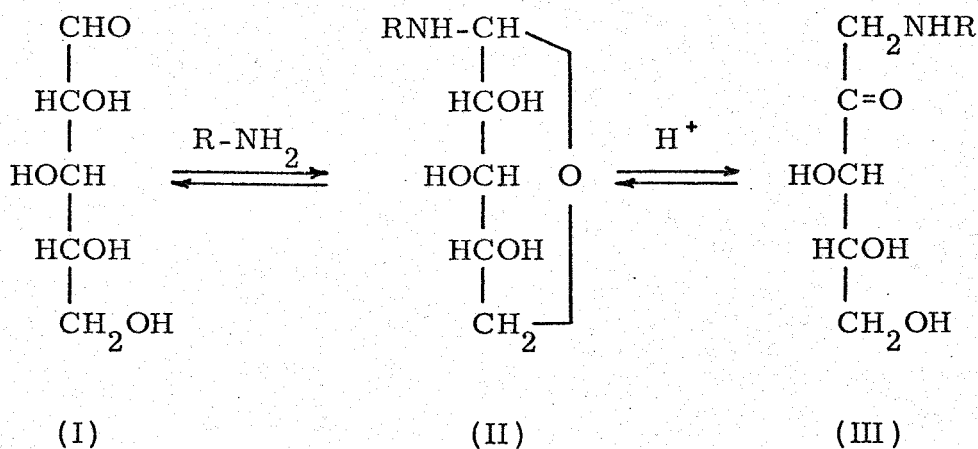
La secuencia de la reacción es la siguiente.



La 1-amino-1-desoxi-2-cetosa (XXIV) en medio fuertemente básico, se transforma en el enoaminol (XXV) que por hidrolisis / conduce al enodiol (XXVI) y por deshidrogenación de éste, se obtiene la glicosona (XXVII).

A continuación enumeramos los antecedentes bibliográficos existentes sobre la preparación de 1-alkilamino-1-desoxi-pentulosas y 1-alkilamino-1-desoxi-hexulosas.

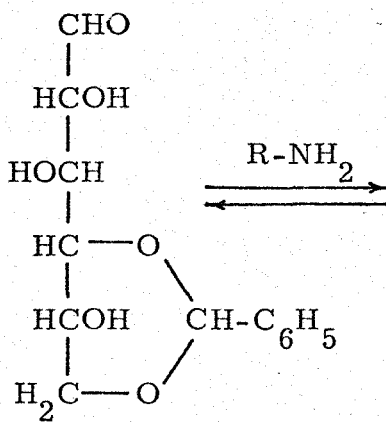
Micheel y Hagemann (16) prepararon el oxalato de la 1-n-propil(butil)amino-1-desoxi-D-treopentulosa (III, R = n-C₃H₇, n-C₄H₉), por isomerización con ácido oxálico, del producto de la condensación de la D-xilosa (I) con propil(butil)amina, la N-n-propil(butil)-D-xilosilamina intermedia (II, R = n-C₃H₇, n-C₄H₉) de acuerdo con el esquema que se formula.



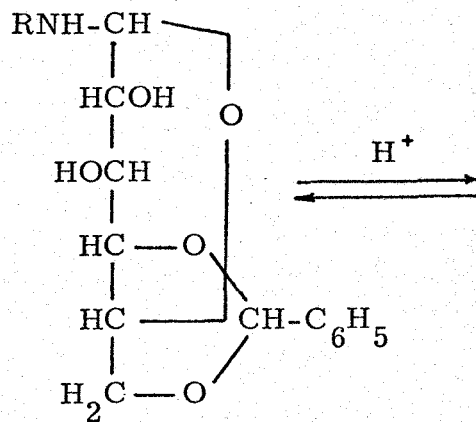
Estos mismos autores, Micheel y Hagemann (16), llevaron a cabo la síntesis del oxalato de la 1-bencilamino-1-desoxi-D-treo-pentulosa (III, $R = C_6H_5CH_2$), por condensación de la D-xilosa / (I) con bencilamina y posterior isomerización con ácido oxálico, de acuerdo con el esquema formulado anteriormente.

De manera análoga, Viscontini y Provenzale (17), describen la preparación del oxalato de la 1-bencilamino-1-desoxi-L-eritro-pentulosa y Neilson y Wood (18), preparan la 1-bencilamino-1-desoxi-D-eritropentulosa, utilizando como productos de partida la L y D-arabinosa.

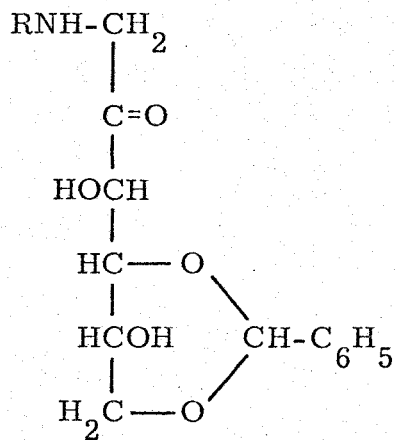
Micheel y Frowein (19) describen la preparación de las N-n-propil(butil)-4,6-O-benciliden-D-glucosilaminas (XXIX), por reacción de la 4,6-O-benciliden-D-glucosa (XXVIII) con la propil(butil)amina. Su isomerización con ácido oxálico, les conducía a los oxalatos de / la 1-n-propil(butil)amino-1-desoxi-4,6-O-benciliden-D-arabinohexulosas. (XXX).



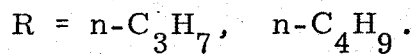
XXVIII



XXIX



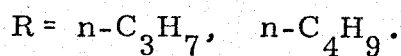
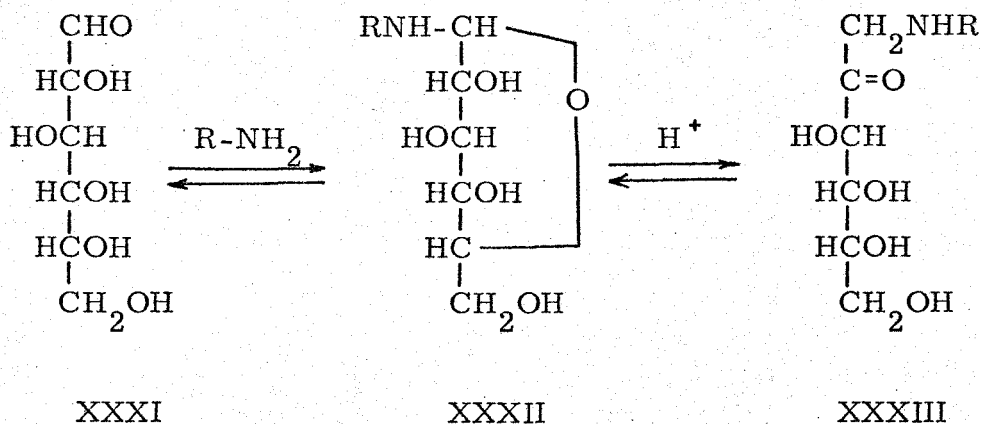
XXX



Estos mismos autores, preparan por eliminación del ácido /
oxálico con hidroxido sódico la 1-n-propil(butil)amino-1-desoxi-4, 6-

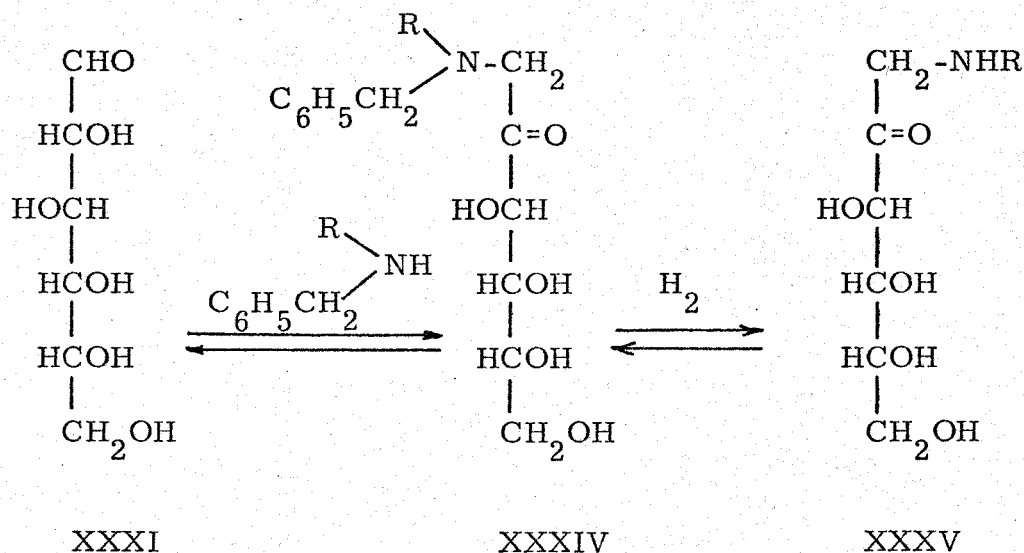
-O-benciliden-D-arabinohexulosa. También obtienen el oxalato de la 1-n-propilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa, por eliminación del resto O-benciliden con ácido clorhídrico y posterior transformación en oxalato.

En trabajos posteriores, Micheel y Hagemann (16) (20), describen la preparación de la 1-n-propil(butil)amino-1-desoxi-D-arabinohexulosa, por eliminación del ácido oxálico con metilato sódico, del oxalato de la 1-propil(butil)amino-1-desoxi-D-arabinohexulosa, / (XXXIII), este es obtenido por isomerización de la N-n-propil(butil)-D-glucosilamina (XXXII), producto de la condensación de la D-glucosa (XXXI) con propil(butil)amina. El esquema de la reacción es el que se formula.



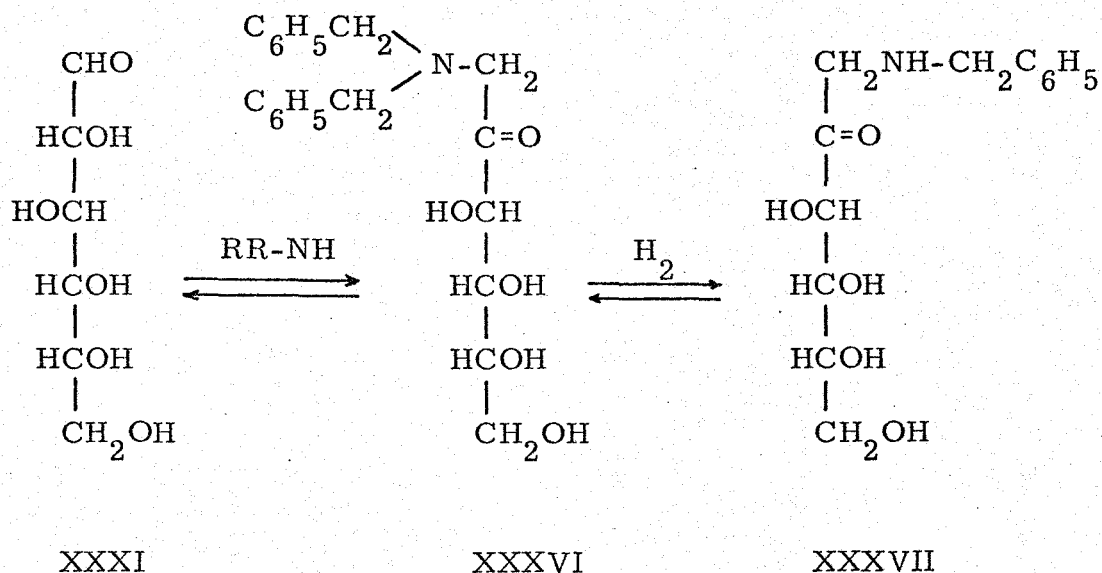
Schneider y Geyer (21), han preparado la serie completa de las 1-alquilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosas los términos pares de C_4 - C_{18} , que aislan en forma de oxalatos. Por reacción / de la D-glucosa con las correspondientes alquilaminas, obtienen las N-n-alkil-D-glucosilaminas que posteriormente isomerizan en medio ácido. Este mismo procedimiento lo aplican a la D-galactosa y preparan el oxalato de la 1-n-hexadecilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa. Estos autores hacen el estudio de la tensioactividad / de los términos superiores de los productos obtenidos.

La preparación de los primeros términos de las 1-alkil-amino-1-desoxi-D-arabinohexulosas, fue llevada a cabo por Huber y col. (22). Estos autores describen la obtención del acetato de / la 1-metil(etil)amino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XXXV, $R = CH_3, C_2H_5$) por hidrogenación catalítica de la 1-metil(etil)bencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XXXIV), obtenida por condensación de la D-glucosa (XXXI), con la metil(etil)bencilamina.



R = CH₃, C₂H₅.

Druey y Huber (23), preparan por condensación de la D-glucosa (XXXI) con la dibencilamina, la 1-dibencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XXXVI). H.J. Haas (24) obtiene por reducción parcial de esta, el oxalato de la 1-bencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XXXVII).



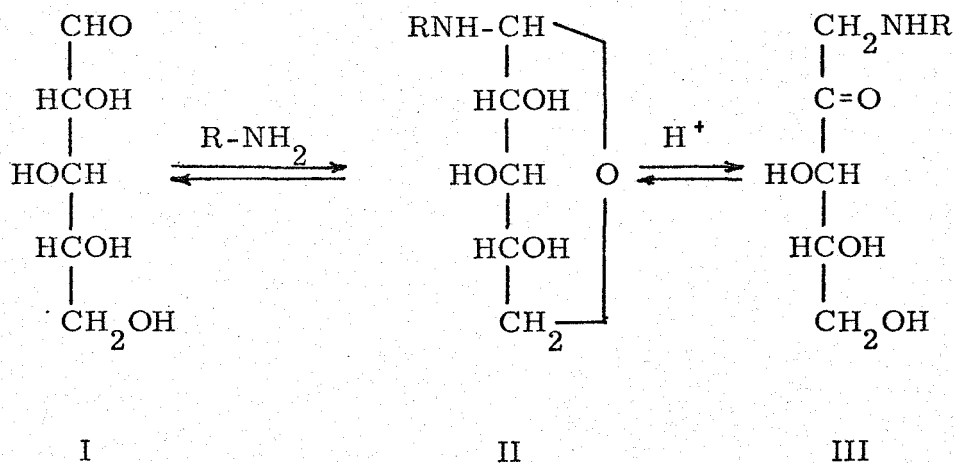
Analogamente Druey y Huber (23), y H. J. Hass (24), describen respectivamente, la preparación de la 1-dibencilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa y el oxalato de la 1-bencilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa, utilizando como aldosa de partida la D-galactosa. Micheel y Hageman (16), preparan directamente el oxalato de 1-bencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa, por isomerización con ácido oxálico del producto que se obtiene por reacción de la D-glucosa con la bencilamina, la N-n-bencil-D-glucosilamina.

II. 1. 2. 1-n-Alquilamino-1-desoxi-D-treo(L-eritro)-pentulosas.

Es muy reducido el número de las 1-n-alquilamino-1-deso_xi-pentulosas conocidas, como se ha puesto de manifiesto en el apartado anterior sobre antecedentes.

En este trabajo describimos los términos pares superiores de C₈-C₁₈ de los oxalatos de las 1-n-alquilamino-1-desoxi-D-treopentulo_sas.

La síntesis se ha realizado de acuerdo con el esquema que se formula.



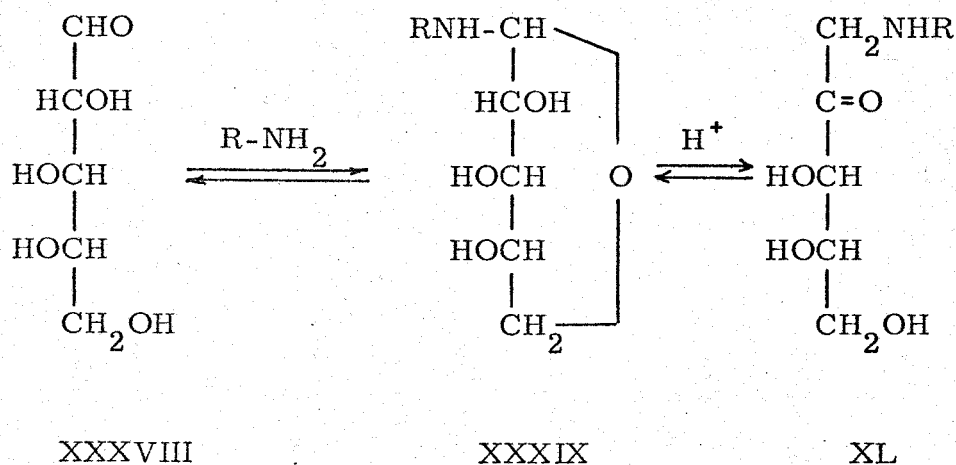
La D-xilosa (I) reacciona con las n-alkilaminas ($R-NH_2$, $R = n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$, $n-C_{18}H_{37}$) con formación de las correspondientes N-n-alkil-D-xilosilaminas (II, $R = n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$, $n-C_{18}H_{37}$). Su reacción se efectúa por la técnica de Micheel y Hagemann (16) en medio fundido en ausencia de disolventes. La purificación se ha realizado por cristalizaciones en metanol. En la Tabla I se incluyen los productos caracterizados y sus puntos de fusión.

Posteriormente, se procede a la isomerización de las N-n-alkil-D-xilosilaminas (II) que se realiza por calentamiento con ácido oxálico en alcohol isopropílico, obteniendo los oxalatos de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-treopentulosas (III). La purificación se ha realizado por cristalizaciones en metanol y metanol-dioxano. En la Tabla II se incluyen los productos obtenidos, sus puntos de fusión y sus poderes rotatorios.

La estructura de α -aminocetona de las 1-alkilamino-1-desoxi-D-treopentulosas (III), se ha demostrado por su reacción con sulfocianuro potásico en medio ácido, que conduce a la formación de 1-alkil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tionas. La técnica seguida se detalla en la sección II.2.2. de esta parte teórica.

Los productos obtenidos tienen interés como tensioactivos, ya que encontramos en la misma molécula una cadena polihidroxílica de naturaleza hidrófila y grupos alquílicos grasos de naturaleza lipófila.

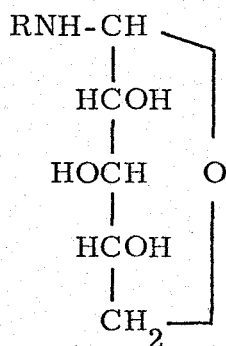
De manera análoga se ha efectuado la síntesis de la 1-n-decilamino-1-desoxi-L-eritropentulosas (XL). Por reacción de la L-arabinosa (XXXVIII) con la n-decilamina se ha obtenido la N-n-decil-L-arabinosilamina (XXXIX) que posteriormente se isomeriza por calentamiento con ácido oxálico en alcohol isopropílico, obteniendo el oxalato de /



1-n-decilamino-1-desoxi-L-eritropentulosa. La purificación se realiza por cristalizaciones en metanol.

TABLA I

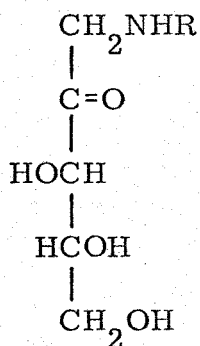
Puntos de fusión de las 1-n-alkil-D-xilosilaminas



R	P. f.	R	P. f.
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	73-75°	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	82-85°
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	75-76°	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	78-81°
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	75-77°	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	83-85°

TABLA II

Puntos de fusión y poderes rotatorios específicos de los oxalatos de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-treopentulosas.



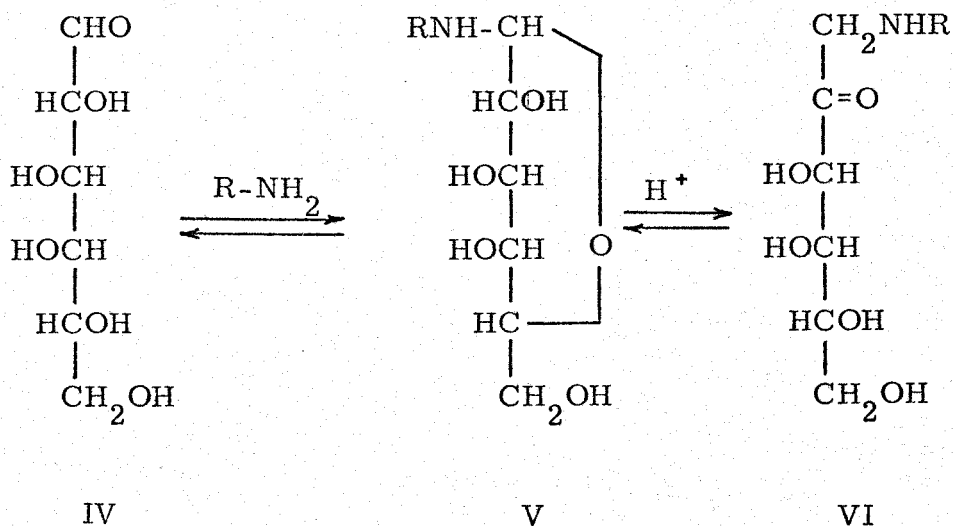
R	P. f.	$(\alpha)^{27}$	Concentración
n-C ₈ H ₁₇	146-148°	-10°	(0,5, en metanol)
n-C ₁₀ H ₂₁	141-143° (desc)	- 3°	(0,5, en metanol)
n-C ₁₂ H ₂₅	130-134° (desc)		
n-C ₁₄ H ₂₉	130-135° (desc)	- 2°	(0,25, en metanol)
n-C ₁₆ H ₃₃	138-140° (desc)	- 8°	(0,25, en metanol)
n-C ₁₈ H ₃₇	135-138° (desc)	-12°	(0,15, en metanol)

II. 1. 3. 1-n-Alquilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas.

En los antecedentes bibliográficos recogidos en el apartado II. 1. 1., se pone de manifiesto que el único producto conocido de este tipo es la 1-n-hexadecilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa.

En este trabajo nos proponemos ampliar el número de ellos y se describe la preparación de los términos pares superiores de $C_{10}-C_{18}$ de los oxalatos de las 1-n-alquilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas.

La síntesis se ha efectuado de acuerdo con el esquema que / se formula.



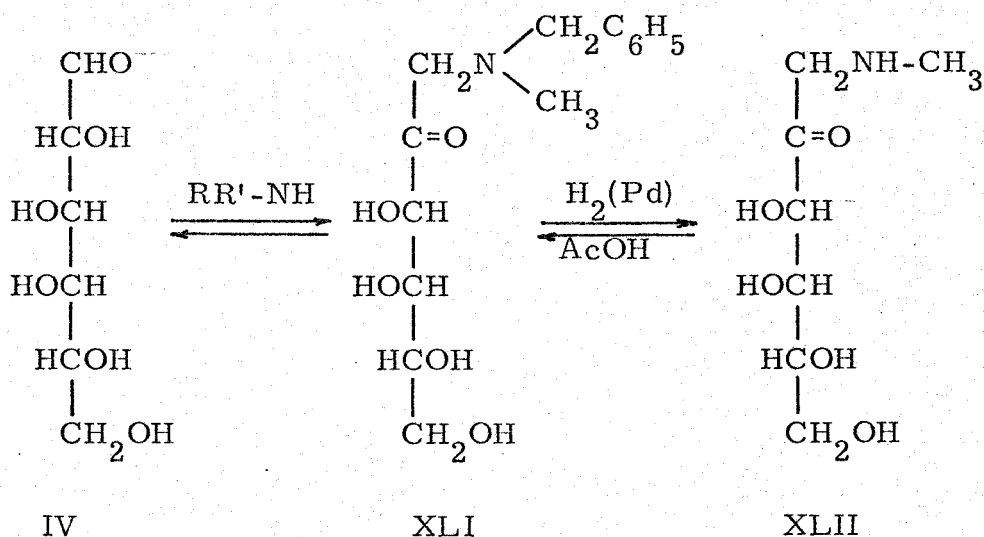
La D-galactosa (IV) reacciona con las n-alquilaminas ($R-NH_2$, $R = n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$, $n-C_{18}H_{37}$) con formación de las correspondientes N-n-alquil-D-galactosilaminas (V, $R = n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$, $n-C_{18}H_{37}$). Su reacción se efectúa por la técnica de Schneider y Geyer (21) calentando en medio metanólico la aldosa y las n-alquilaminas. La purificación se ha realizado por cristalizaciones en metanol. En la tabla III se incluyen los productos caracterizados y sus puntos de fusión.

Posteriormente, se procede a la isomerización de las N-n-alquil-D-galactosilaminas (V) que se realiza por calentamiento con ácido oxálico en dioxano-metanol obteniendo, los oxalatos de las 1-n-decil(dodecil, tetradecil, hexadecil, octadecil)amino-1-desoxi-D-lixohexulosas (VI). La purificación se ha realizado por cristalizaciones en metanol y metanol-dioxano. El oxalato de la 1-decil(dodecil, octadecil)amino-1-desoxi-D-lixohexulosa, no se han conseguido obtener con pureza analítica. En la Tabla IV se incluyen los productos obtenidos, sus puntos de fusión y sus poderes rotatorios.

La estructura de α -aminocetona de las 1-n-alquilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas (VI), se ha demostrado por su reacción con sulfocianuro potásico en medio ácido, que conduce a la formación de 1-alquil-

4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas. La técnica seguida se detalla en la sección II. 2. 3. de esta parte teórica.

El primer término de la serie, la 1-metilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa (XLII), se obtiene de acuerdo con el esquema que se formula, por reducción de la 1-metilbencilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa (XLI).



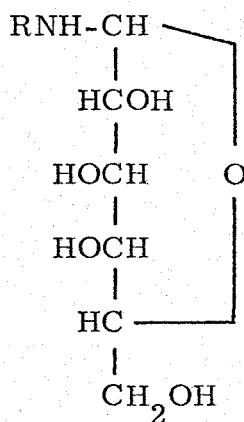
La reacción se efectúa siguiendo la técnica de G. Huber y colaboradores (22). La 1-metilbencilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa (XLI) resultante de la condensación de la D-galactosa (IV) con la metilbencilamina, se hidrogena catalíticamente en ácido acético, transformándose

en el acetato de la 1-metilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa (XLII), que se obtiene cromatograficamente puro, pero que no se ha conseguido aislar en estado cristalino.

En este trabajo hemos caracterizado la 1-metilbencilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa (XLI) por su punto de fusión y análisis elemental.

TABLA III

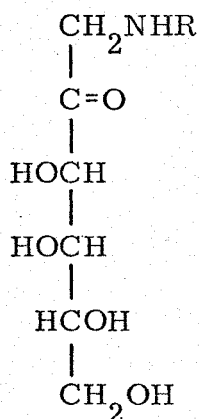
Puntos de fusión de las N-n-alkil-D-galactosilaminas.



R	P. f.	R	P. f.
n-C ₁₀ H ₂₁	111-114°	n-C ₁₆ H ₃₃	105-107°
n-C ₁₂ H ₂₅	106-108°	n-C ₁₈ H ₃₇	106-108°
n-C ₁₄ H ₂₉	107-112°		

TABLA IV

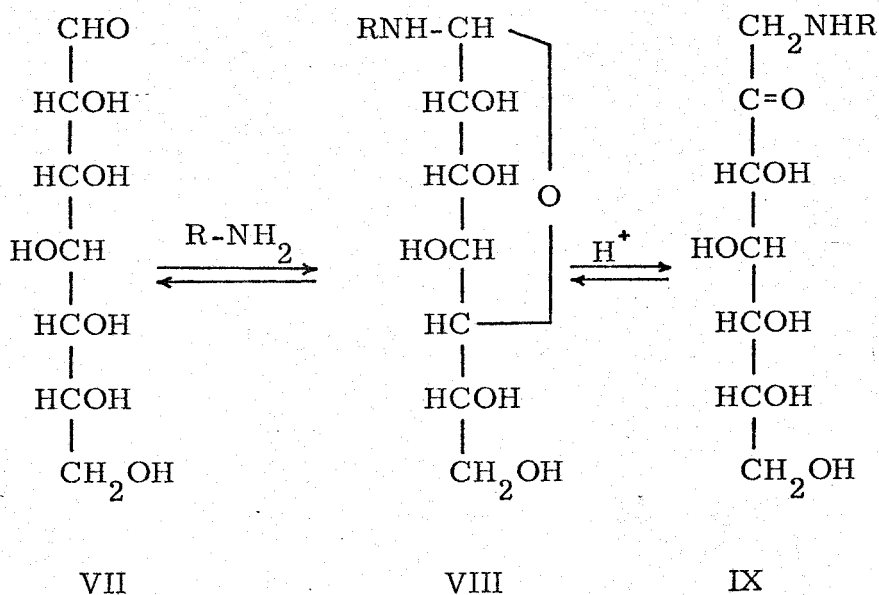
Puntos de fusión y poderes rotatorios específicos de los oxalatos de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas.



R	P. f.	$(\alpha)^{27}$	Concentración
n-C ₁₀ H ₂₁	135-137°		
n-C ₁₂ H ₂₅	137-140°	-8, 5°	(0, 5, en metanol)
n-C ₁₄ H ₂₉	124-131° (desc)	-3, 5°	(0, 5, en metanol)
n-C ₁₆ H ₃₃	125-130° (desc)	- 7°	(0, 5, en metanol)
n-C ₁₈ H ₃₇	111-116° (desc)		

II. 1. 4. 1-n-Alquilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosas.

La síntesis de estos compuestos, que no se encuentran descritos en la bibliografía, la hemos realizado, de acuerdo con el esquema que se formula.

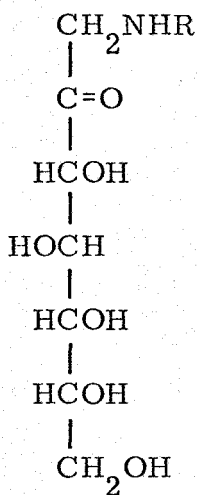


En este trabajo, describimos la preparación de los oxalatos de las 1-n-octil(hexadecil)amino-1-desoxi-D-glucoheptulosas. La D-glicero-D-gulo-heptosa (VII), que se ha preparado por síntesis cianhidrínica a partir de la D-glucosa siguiendo la técnica /

descrita por N.H. Richtmyer (25), reacciona con las n-alquilami-
nas ($R-NH_2$, $R = n-C_8H_{17}$, $n-C_{16}H_{33}$) con formación de las co-
rrespondientes N-n-alquil-D-heptosilaminas (VIII, $R = n-C_8H_{17}$,
 $n-C_{16}H_{33}$). La reacción se efectúa, calentando a reflujo en me-
tanol, la aldosa y las n-alquilaminas. No se ha conseguido aislar
en forma cristalina las N-n-alquil-D-heptosilaminas (VIII), por lo
que se procede a la transposición de Amadori del producto bruto
obtenido en la condensación. La isomerización se realiza por ca-
lentamiento con ácido oxálico en alcohol isopropílico, obteniéndose
se los oxalatos de las 1-n-octil(hexadecil)amino-1-desoxi-D-gluco-
heptulosas (IX). El método seguido para su purificación, se deta-
lla en la parte experimental. En la Tabla V se incluyen los pro-
ductos obtenidos, sus puntos de fusión y sus poderes rotatorios.

TABLA V

Puntos de fusión y poderes rotatorios específicos de los oxalatos de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosas.



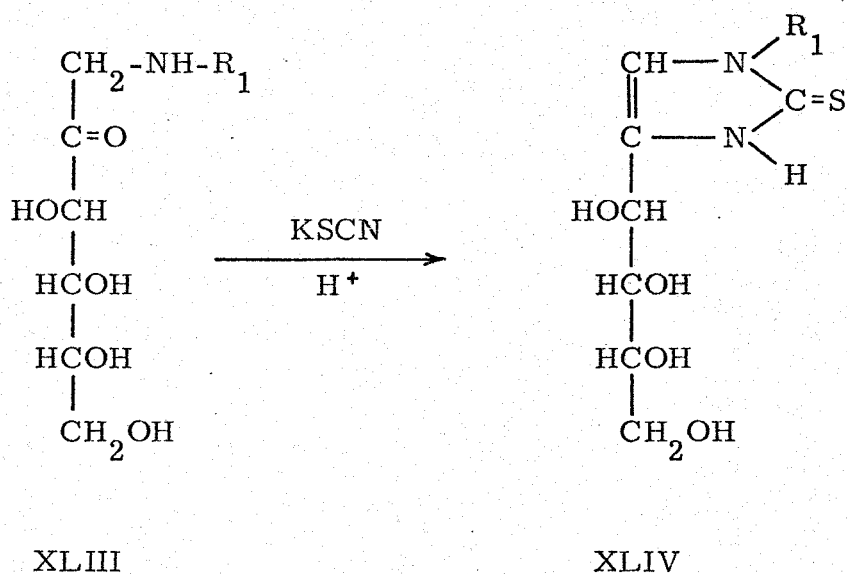
R	P. f.	$(\alpha)^{27}$	Concentración
n-C ₈ H ₁₇	138-141°	+29°	(0, 5, en metanol)
n-C ₁₆ H ₃₃	141-146° (desc)	+16°	(0, 5, en metanol)

II. 2. 1-ALQUIL-4-POLIHIDROXIALQUIL-4-IMIDAZOLINA-2-TIONAS.

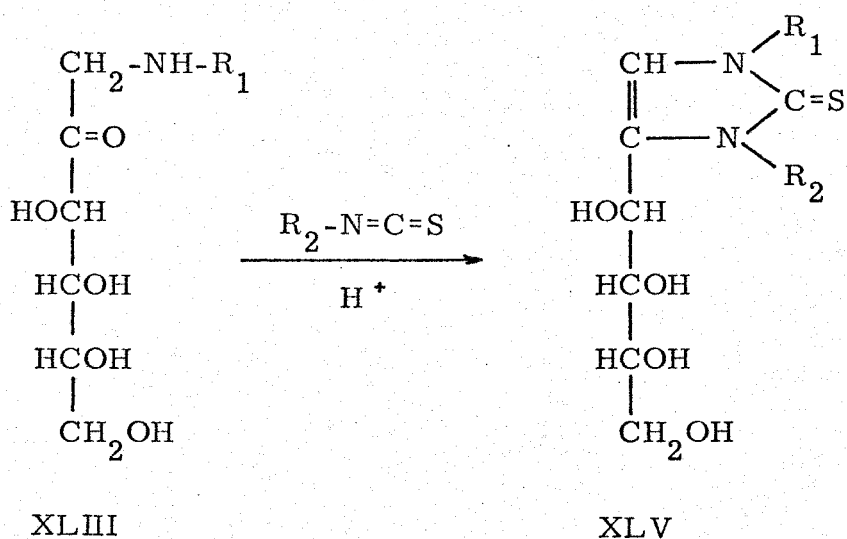
II. 2. 1. Antecedentes.

La estructura de α -aminocetona de las 1-alquilamino-1-desoxi-2-cetosas permite aplicar estos compuestos en la síntesis de heterocícl_os polihidroxilados.

En estos últimos años se han descrito derivados de imidazoles con cadena poli_olica, utilizando como producto de partida alquil(aril)amino-2-cetosas. Así, Hurber y col. (22) (26), y posteriormente García González, Fernández-Bolaños y col. (27) han sintetizado 1-alquil(aril)-4-D-arabinotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas (XLIV) por reacción de 1-alquil(aril)amino-1-desoxi-D-arabinohexulosas (XLIII) con tiocianato amónico ó potásico en medio ácido. Los derivados con sustituyentes alifáticos son muy reducidos, limitándose a los primeros términos de la serie (XLIV, $R_1 = CH_3, C_2H_5$).



Otros compuestos análogos con estructura de 3-alkil (aril)-4-D-arabinotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas (XLV, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$, C_6H_5) se han obtenido tambien en este Depar_ tento (28) por reacción de la 1-amino-1-desoxi-D-arabinohexulosa con alkil(aril)isotiocianatos.



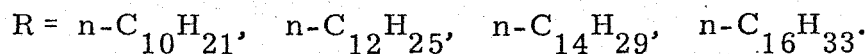
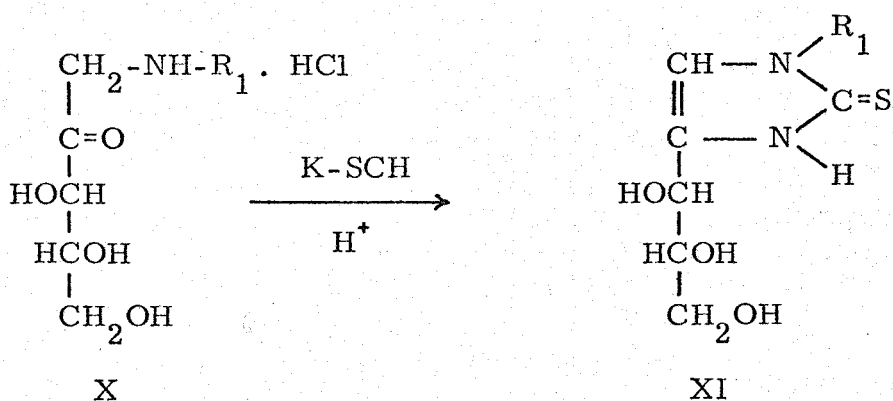
Por reacción de las 1-arilamino-1-desoxi-D-arabino-hexu losas (XLIII, $R_1 = \text{aril}$) con alquil(aril)isotiocianatos se han prepara do (29) 1-aril-3-alquil(aril)-4-D-arabinotetrahidroxibutil-4-imida zolina-2-tionas (XLV, $R_1 = \text{aril}$, $R_2 = \text{alquil, aril}$). Los compues tos con sustituyentes alifáticos se limitan también a los primeros términos de la serie.

De manera similar se han sintetizado 1-alquil(aril)-4-D-arabinotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-onas por reacción de las / 1-alquil(aril)amino-1-desoxi-D-arabinohexulosa con ácido ciánico - (22) (23) (26) (30).

II. 2. 2 1-Alquil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2- tionas.

Los antecedentes bibliográficos que se recogen en el / apartado anterior ponen de manifiesto que el número de imidazoli- na-2- tionas con cadena polihidroxiladas es muy limitado, no cono- ciéndose compuestos de esta clase con cadenas trihidroxiproplicas.

En este trabajo, basándonos en el método general de síntesis descrito por Huber (22) (26), hemos llevado a cabo la ob- tención de 1-decil(dodecil, tetradecil, hexadecil)-4-D-treotrihidroxi- propil-4-imidazolina-2- tionas (XI), por reacción de los hidrocloru- ros de las 1-alkilamino-1-desoxi-D-treopentulosas (X, $R_1 =$ - / $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$) con tiocianato potásico.



Como producto de partida se utilizan los oxalatos de las 1-alquilamino-2-cetosas, que transformamos en los correspondientes hidroclo^uros para facilitar la reacción con el sulfocianuro potásico y el aislamiento de los productos de condensación. La eliminación del ácido oxálico se efectúa disolviendo los oxalatos en metanol y precipitando el ácido oxálico con metóxido de sodio. A continuación el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico hasta pH 6 y se evapora a sequedad. El residuo se disuelve en ácido acético 1N se adiciona el tiocianato potásico y se calienta a reflujo durante varias horas. Las 1-alquil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tionas se aislan en forma cristalina al enfriar la mezcla de reacción.

La caracterización de estos compuestos se ha realizado por su análisis elemental, poder rotatorio y espectroscopia UV.

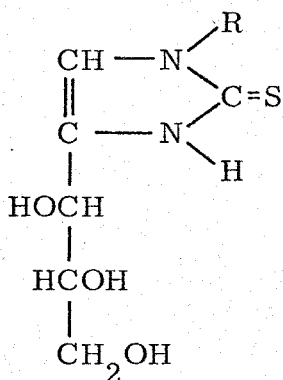
Los espectros UV de estos compuestos, cuyos datos se incluyen en la Tabla VI están de acuerdo con su estructura de imidazolina-2-tiona, mostrando la absorción característica a 265 nm que se ha puesto de manifiesto en diversas publicaciones de este /

Departamento (27) (28) (29). Las reproducciones de los espectros UV se incluyen en las páginas siguientes.

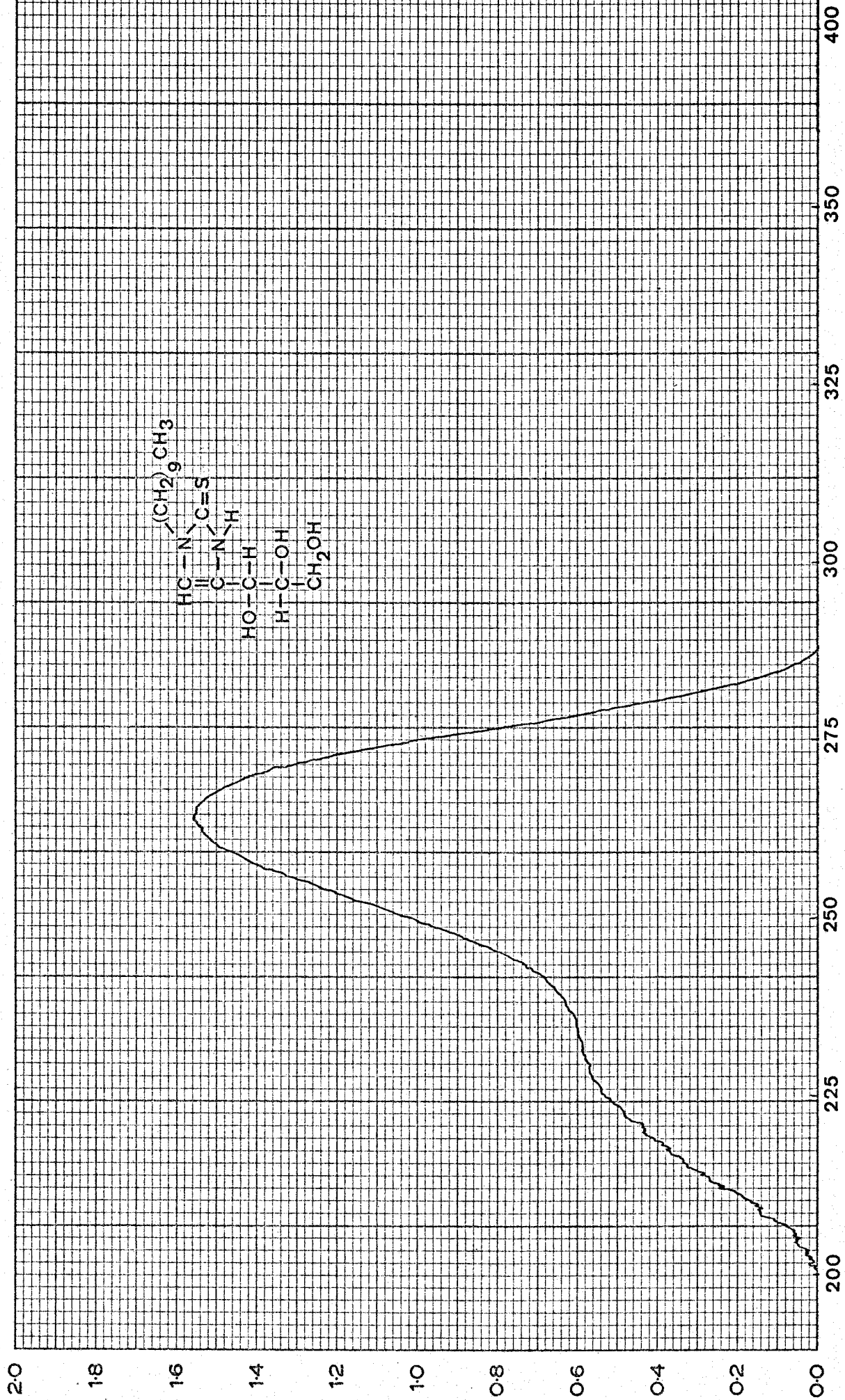
TABLA VI

ABSORCION EN EL UV (nm).

1-n-Alquil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tionas

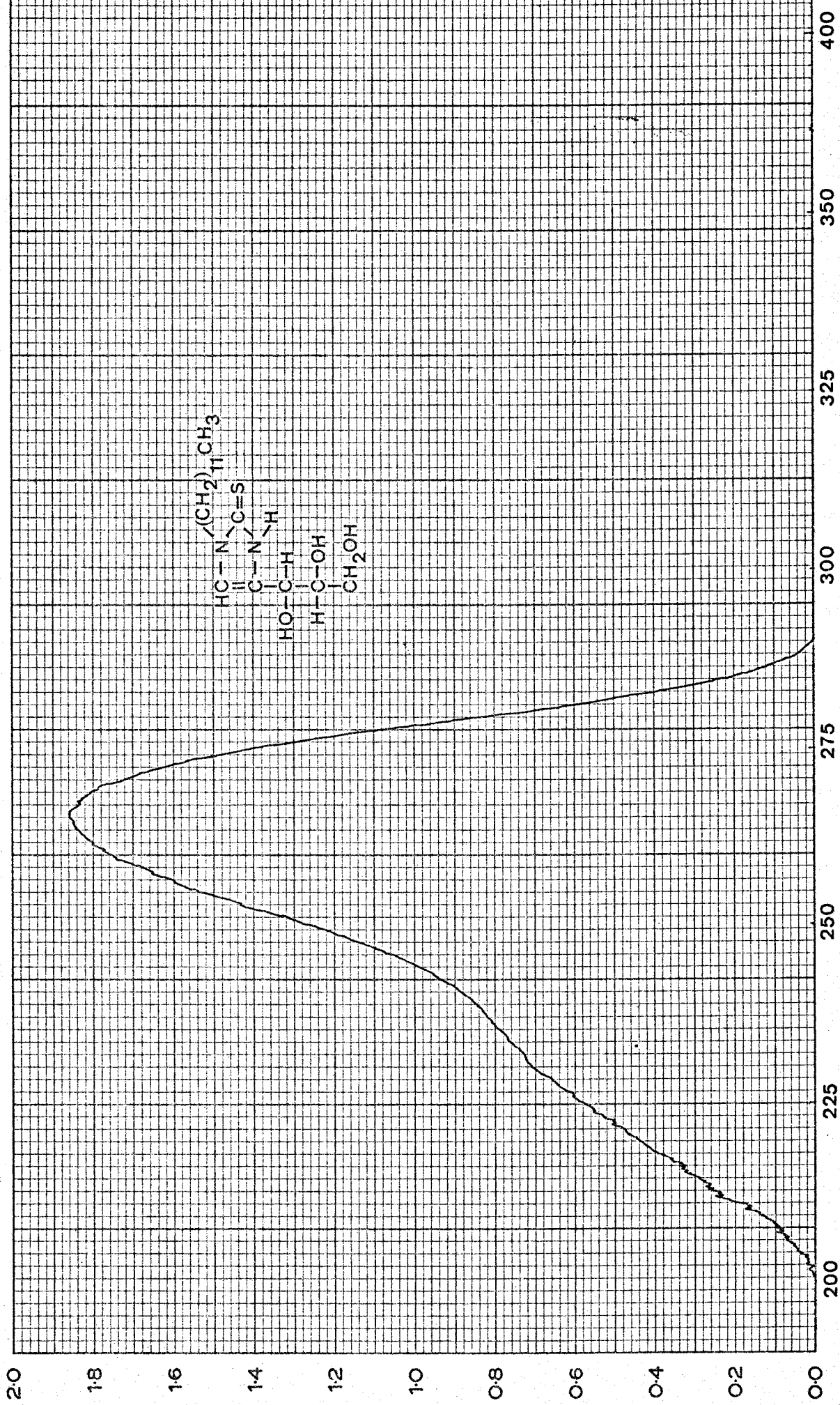


R	λ_{max}	ϵ
n-C ₁₀ H ₂₁	265	16.000
n-C ₁₂ H ₂₅	266	18.600
n-C ₁₄ H ₂₉	265	
n-C ₁₆ H ₃₃	266	



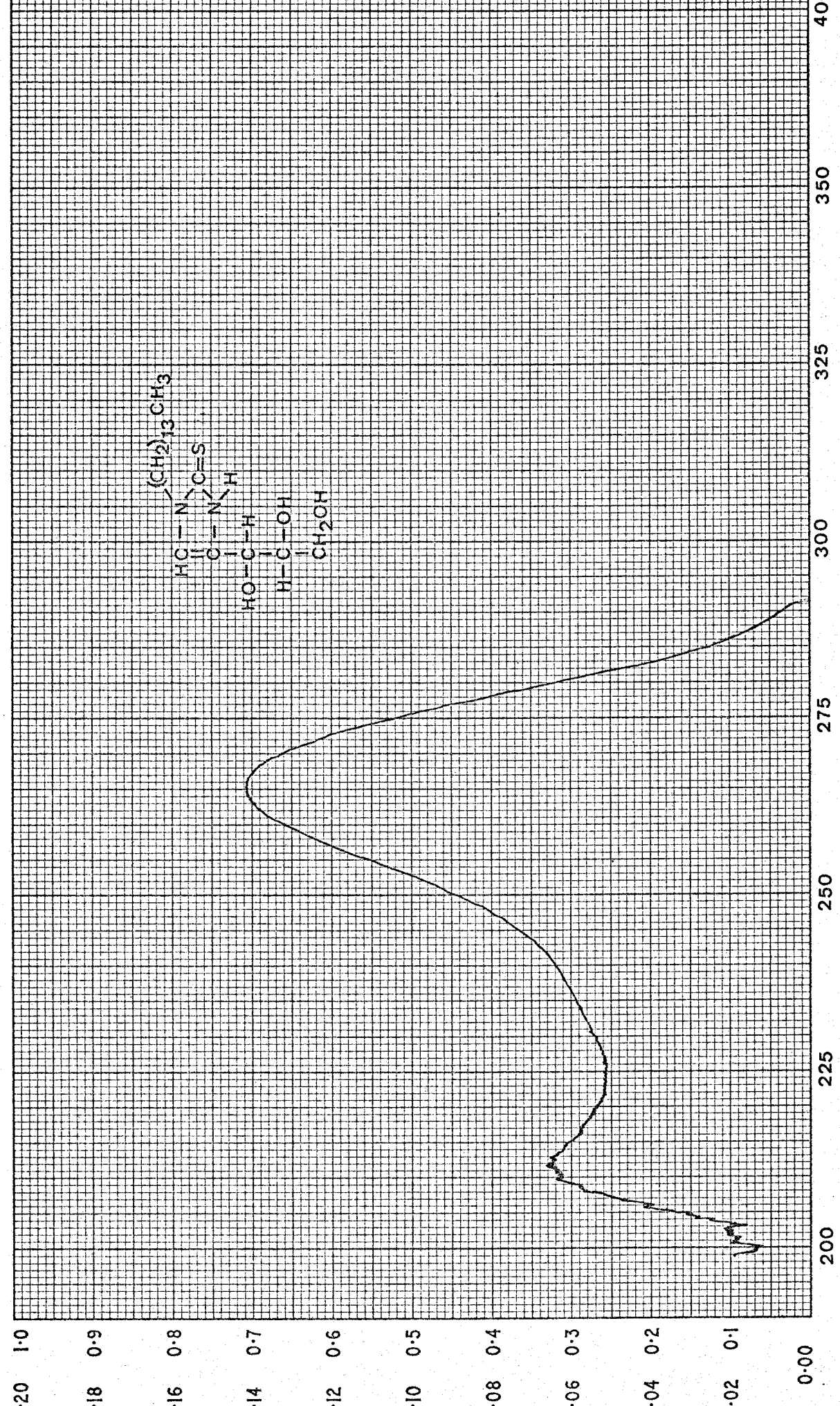
1-n-Decil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tiona

c. 10^{-4} M



1-n-Dodecil-4-D-treotrihidropropil-4-imidazolina-2-tiona.

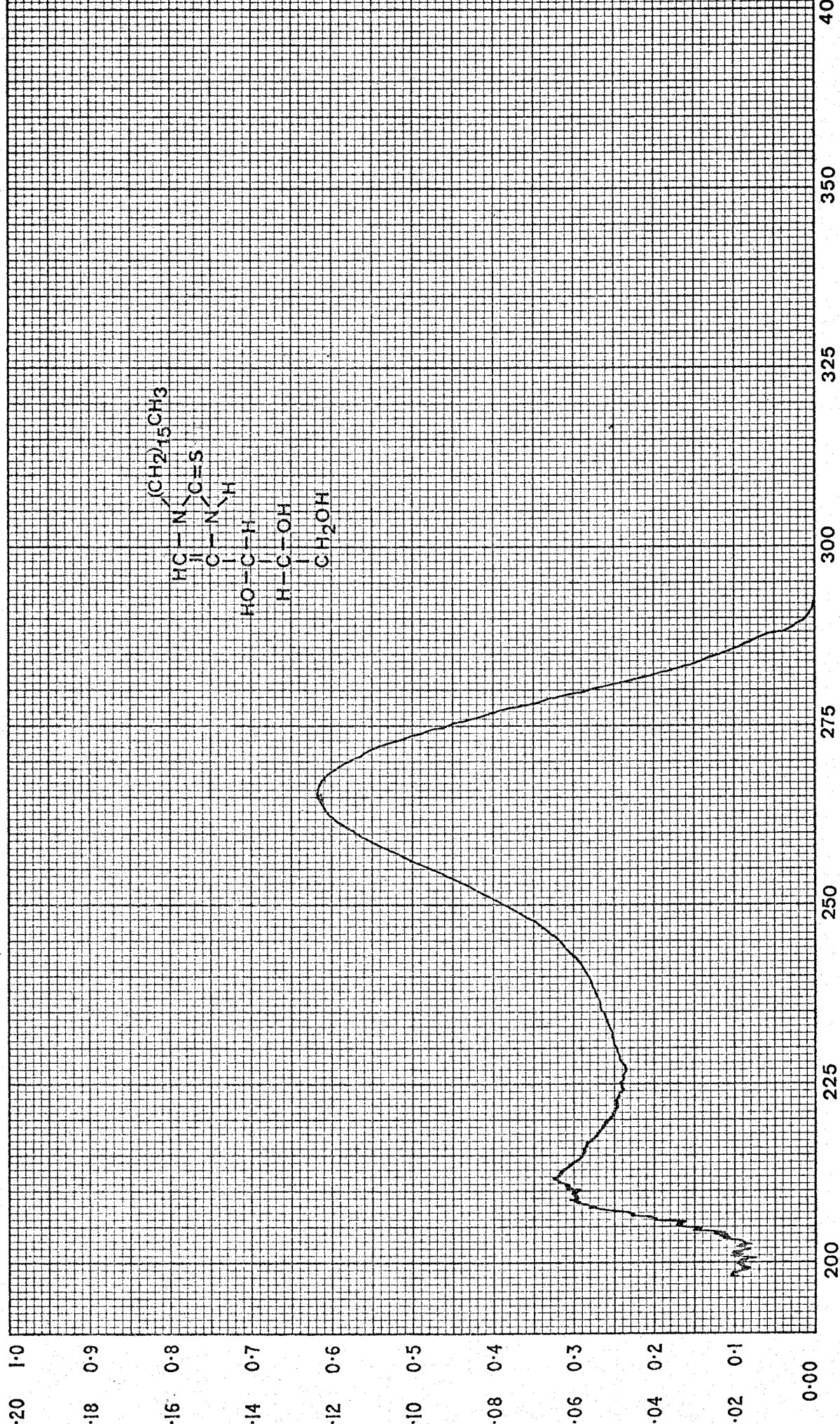
c. 10^{-4} M



1-n-Tetradecil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tiona.

Absorbance

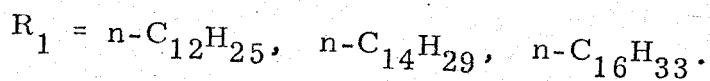
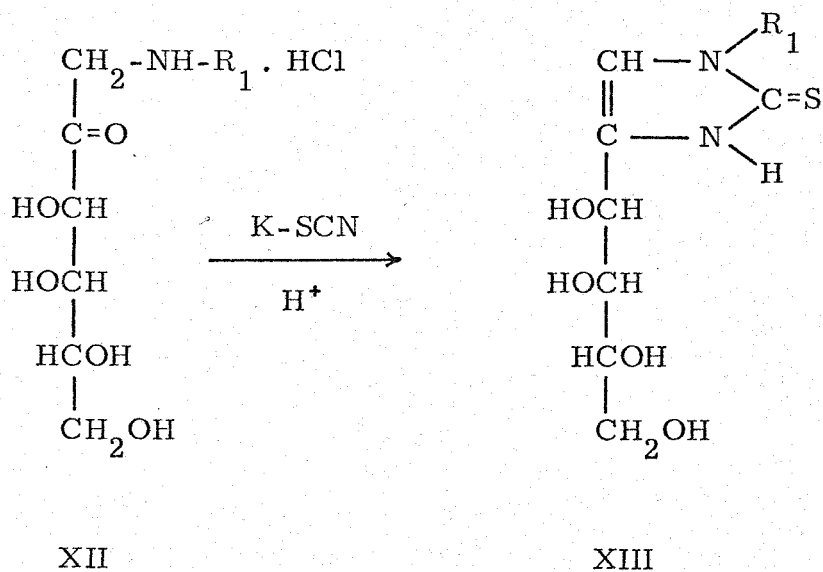
Transmittan



1-n-Hexadecil-4-D-treotrihydroxipropil-4-imidazolina-2-tiona.

II. 2. 3. 1-Alquil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas.

La síntesis de estos compuestos, que no se encuentran descritos en la bibliografía, la hemos realizado por reacción de los hidrocloruros de las 1-alkilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas (XII, $R_1 = n-C_{12}H_{25}, n-C_{14}H_{29}, n-C_{16}H_{33}$) con tiocianato potásico en etanol-agua (1:1) calentando a reflujo durante varias horas. / Al enfriar la mezcla de la reacción se aislan en forma cristalina los correspondientes 1-dodecil(tetradecil, hexadecil)-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas (XIII).



Estos compuestos reunen en una misma molécula sustituyentes alifáticos superiores de carácter lipofílico y una cadena polihidroxílica de naturaleza hidrofílica. Son de mucha estabilidad y constituyen una materia prima de especial interés de nuevos tensioactivos del imidazol.

La caracterización de estos compuestos se ha reali-zado por su análisis elemental, poder rotatorio y espectroscopía / UV. Los datos que se incluyen en la tabla VII muestran la absor- / ción característica ya mencionada a 265 nm. Las reproducciones - de los espectros van en las páginas siguientes.

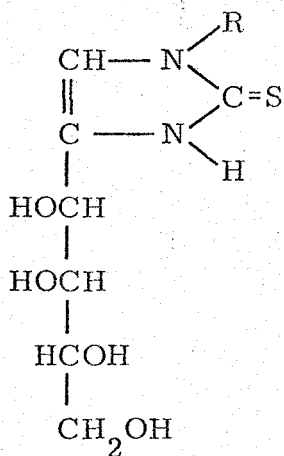
Un trabajo paralelo que se está realizando en este - / Departamento, confirma también la estructura de las 1-n-alkil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas. Por desulfuración reductiva con níquel Raney, conducen a 1-n-alkil-4-D-lixotetrahidroxibutil-imidazoles, que posteriormente por degradación de su cade- / na poliólica a grupo formilo, permiten obtener una serie de 1-n-alquil-4-formil-imidazoles.

También queda demostrada la existencia de cuatro /
hidroxilos contiguos en los 1-n-alkil-4-D-lixotetrahidroxibutil-imi
dazoles, por valoración oxidativa con metaperyodato sódico de su
cadena polihidroxilada.

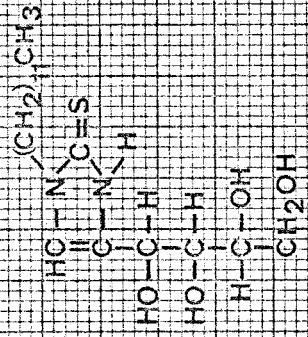
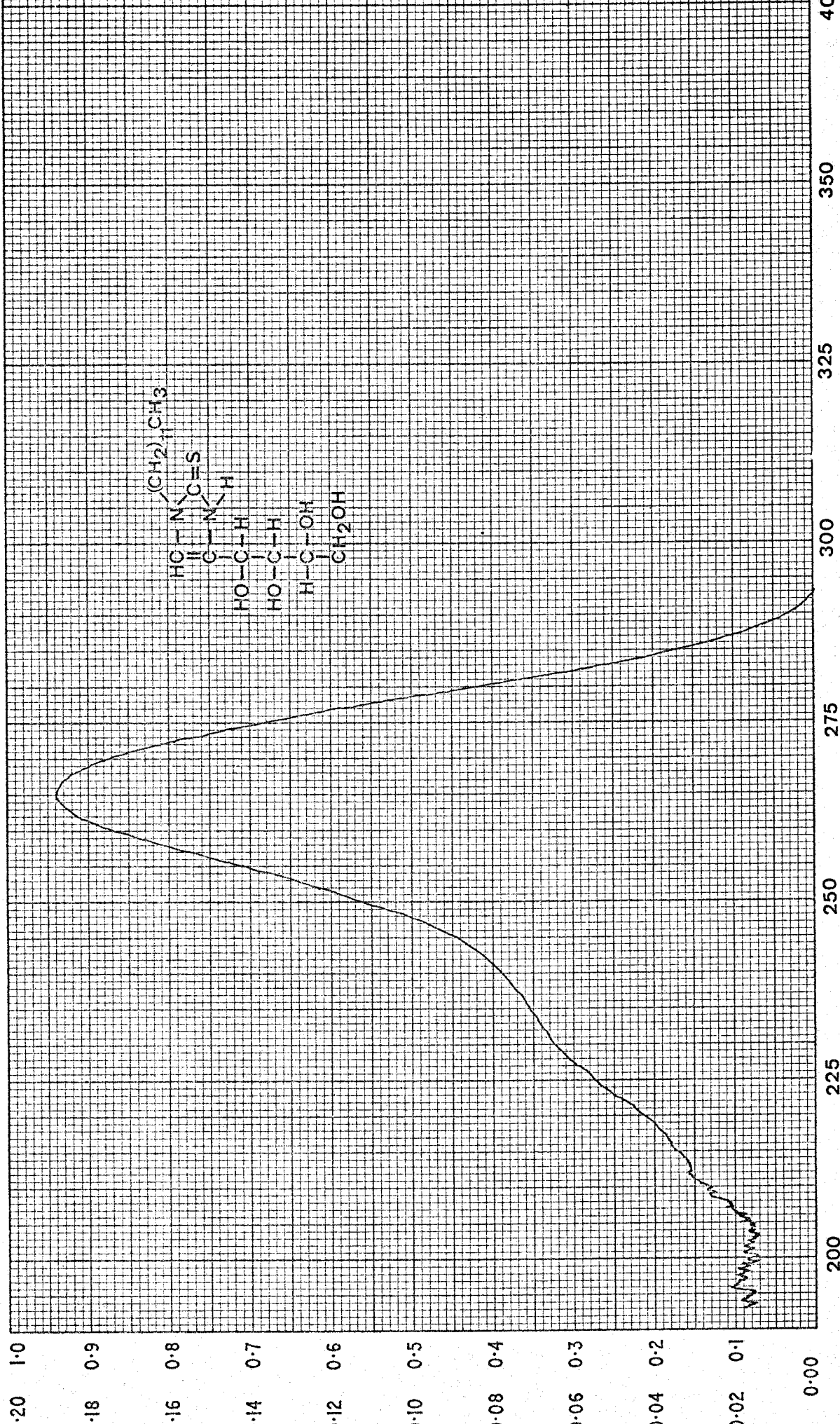
TABLA VII

ABSORCION EN EL UV (nm).

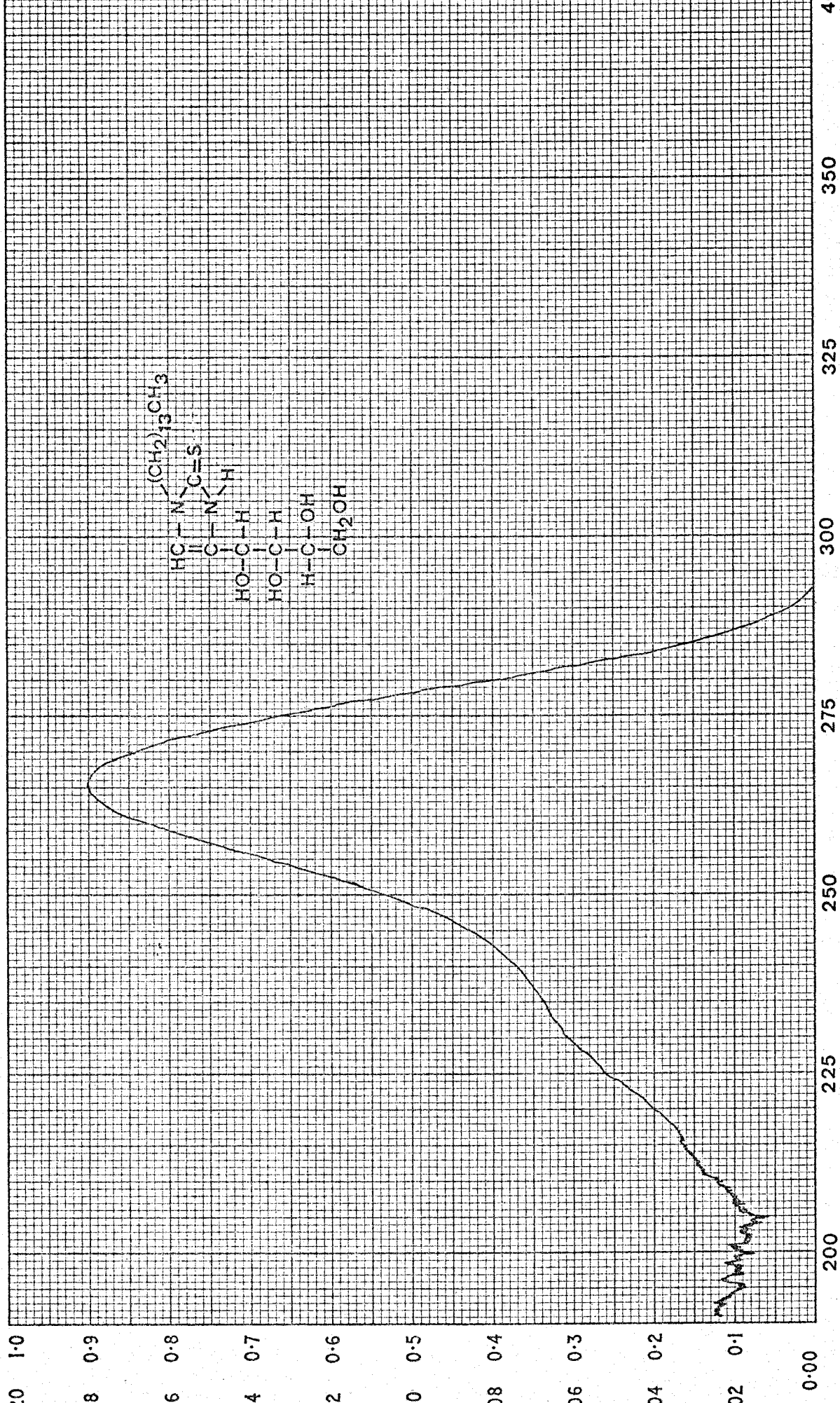
1-n-Alquil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas.



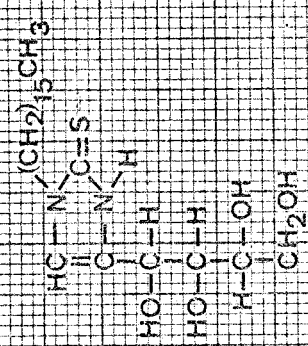
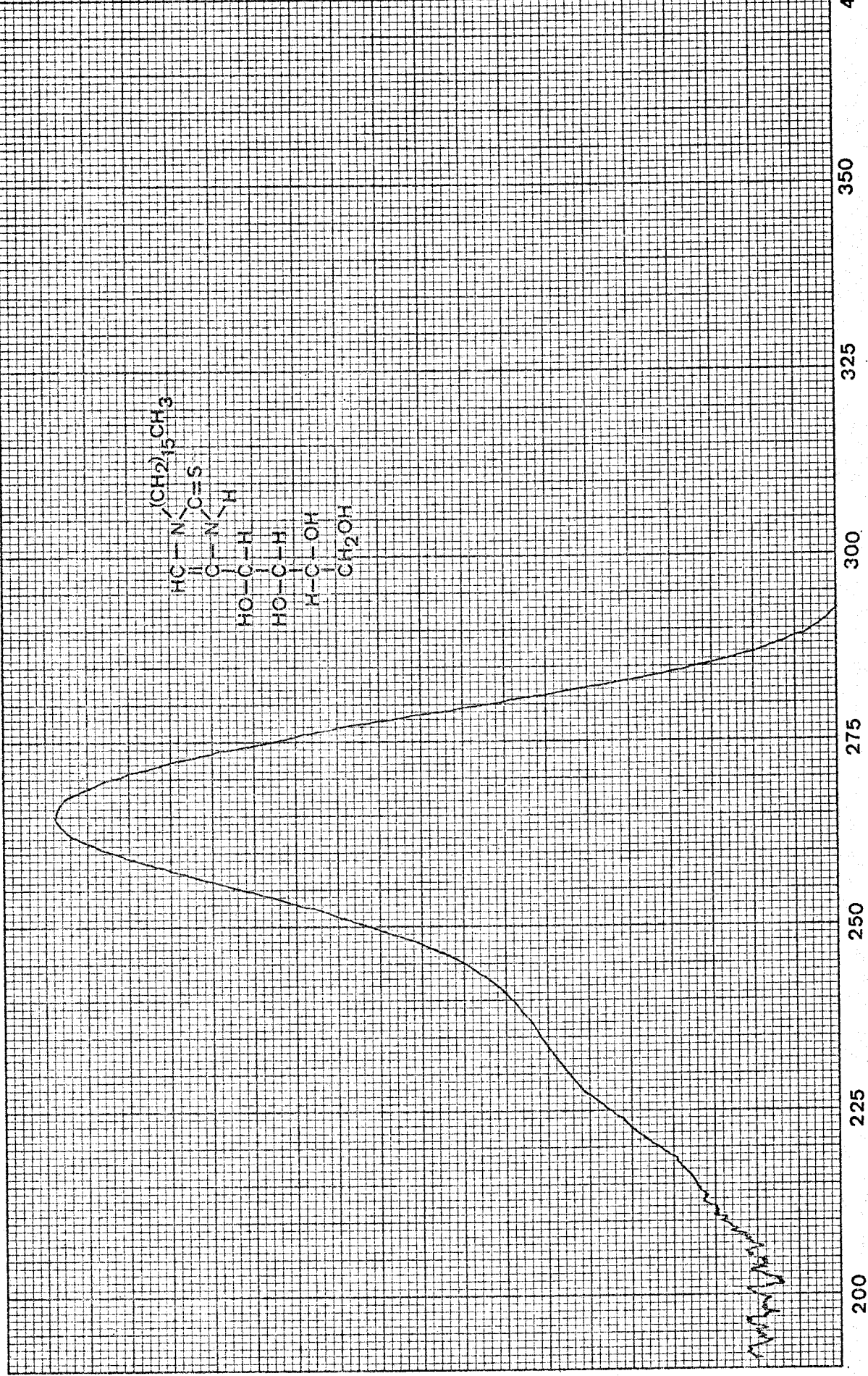
R	λ_{max}	ϵ
n-C ₁₂ H ₂₅	265	18.800
n-C ₁₄ H ₂₉	266	18.000
n-C ₁₆ H ₃₃	265	18.800



1-n-Dodecyl-4-D-lixotetrahydroxibutyl-4-imidazolina-2-tiona. c. $0,5 \cdot 10^{-4}$ M



1-n-Tetradecil-4-D-lixotetrahydroxibutil-4-imidazolina-2-tiona. c. $0,5 \cdot 10^{-4}$ M



1-n-Hexadecyl-4-D-lixotetrahydroxibutyl-4-imidazolina-2-tiona. c. $0.5 \cdot 10^{-4} M$

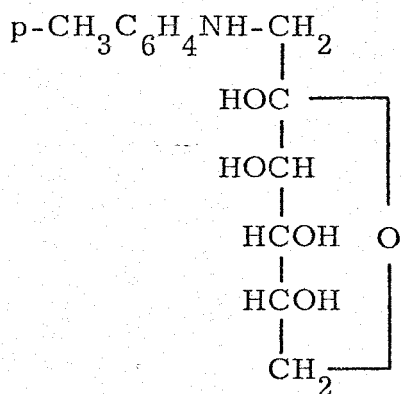
II. 3. ESTRUCTURA DE LAS 1-ALQUILAMINO-1-DESOXI-
2-CETOSAS.

Los métodos empleados para demostrar la estructura abierta o cíclica, piránica o furánica, de las 1-alkil(aril)amino-1-desoxi-2-cetosas han sido químicos y espectroscópicos.

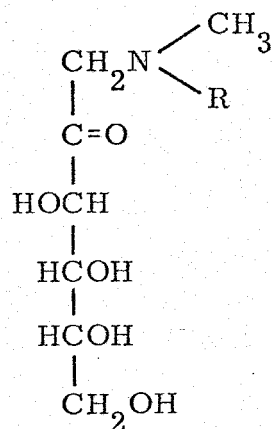
Kuhn y col. (31) haciendo uso de los primeros demos-
traron que la 1-p-tolilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XLVI), tie-
ne estructura cíclica piránica. Para ello aplicando al derivado -/
1-N,2-O-benciliden de la 1-p-tolilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa
(XLVI), las técnicas usuales de metilación y tras una serie de pa-
sos intermedios, obtienen el producto conocido y cristalino 1,3,4,5-
tetra-O-metil- β -D-arabinohexulopiranososa. El método utilizado por -/
Kuhn, se intentó aplicar a otras 1-arilamino-1-desoxi-D-arabinohexu-
losas, sin obtenerse resultados positivos.

Basándose en los datos de espectroscopía infrarroja, /
Weygand y col. (32), llegaron a la conclusión de que la 1-metilfenil

amino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XLVII a) así como la 1-metil-p-tolilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XLVII b), deberían poseer estructura abierta, ya que presentaban una fuerte banda de absorción/ carbonílica a 1720 cm^{-1} . En cambio observaron que la 1-piperidino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XLVIII) y una serie de 1-alkilbencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosas (XLIX) no presentaban esta banda.

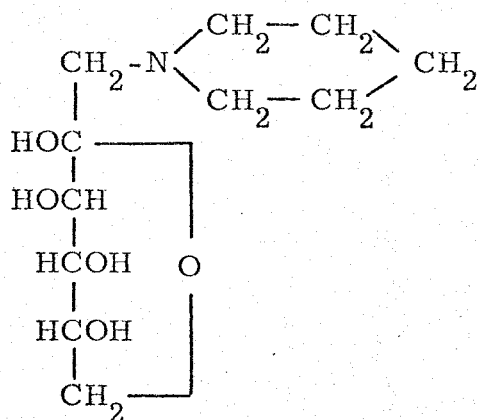


XLVI

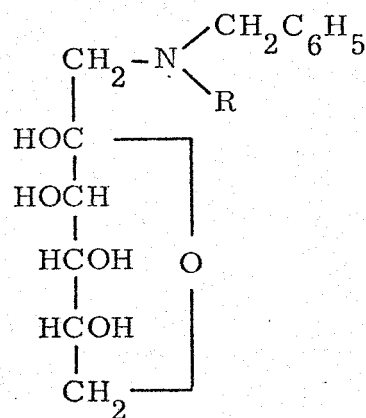


XLVII a R = C₆H₅

XLVII b R = p-CH₃C₆H₄

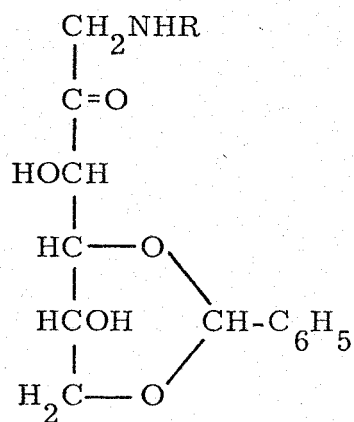


XLVIII

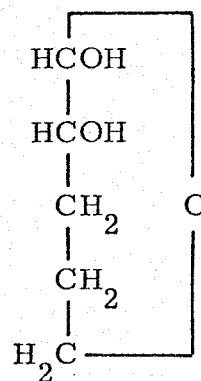


XLIX R = CH₃, C₂H₅,
C₄H₉.

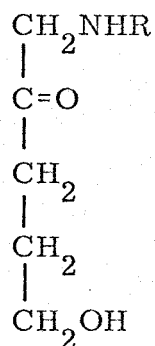
Micheel y Frowein (19) demostraron que los derivados -/ 4,6-O-benciliden de las 1-alkil(aril)amino-1-desoxi-2-cetosas (V), también existen en forma de cadena abierta, ya que presentan una banda de 1725-1715 cm^{-1} en sus espectros de I.R. En este caso - el cierre del anillo furánico está estéricamente impedido, pero re_sulta sorprendente que este no se forme en los siguientes compues_tos simples. Heyns y Stumme (33) condensaron el 2,5-dihidroxi-pentanal (LI), que solo presenta trazas de absorción carbonílica, / con p-toluidina y obtuvieron cristalino el 1-p-tolilamino-5-hidroxi-pentano-2-ona (LII a). Este compuesto, y su análogo 1-butilamino-5-hidroxipentano-2-ona (LII b) mostraban una fuerte banda de absor_ción carbonílica en sus espectros de I.R. y por lo tanto eran for-mas abiertas. Heyns y Stumme, predijeron que las 1-alkil(aril)-amino-1-desoxi-pentulosas podían existir también en forma abierta. De acuerdo con esta hipótesis Anet (34) encontró que la 1-glicina-1-desoxi-D-treopentulosa (LIII) muestra una banda de absorción de -/ 1728 cm^{-1} .



L

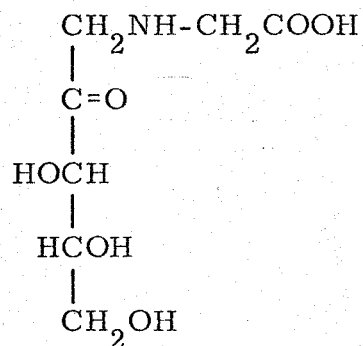


LI



LII a, R = p-CH₃C₆H₄

LII b, R = C₄H₉



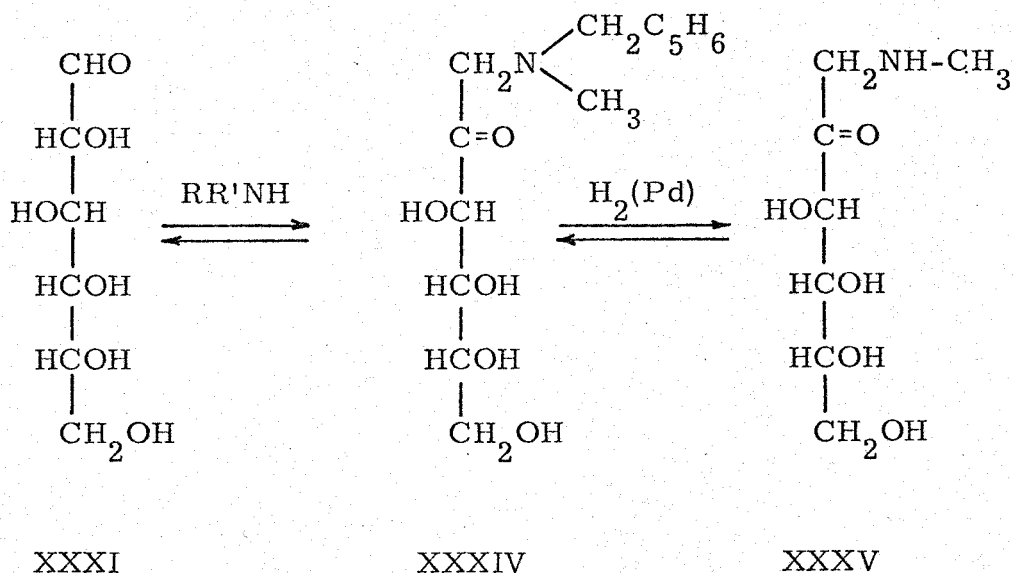
LIII

Sin embargo la ausencia de absorción carbonílica, ha sido demostrada para un número grande de 1-alkil(aril)amino-1-deso

xi-D-arabinohexulosas, (Micheel y Schleppinghoff (35), Anet (34), -/
Weygand y col. (32), Huber y col. (22), Micheel y Hühne (36), -/
Schneider y Geyer (21)) , y se atribuye a formas cíclicas pirano-
sas, pero sin haber una demostración inequívoca.

Dada la dificultad de aplicar los métodos químicos, para
determinar la estructura de nuestros compuestos, 1-alkilamino-1-
desoxi-2-cetosas, menos estables que las 1-amilamino-1-desoxi-2-ce
tosas, se ha recurrido a métodos físicos hasta ahora no utilizados,
de difracción de rayos X para demostrar la estructura fina de ellos.

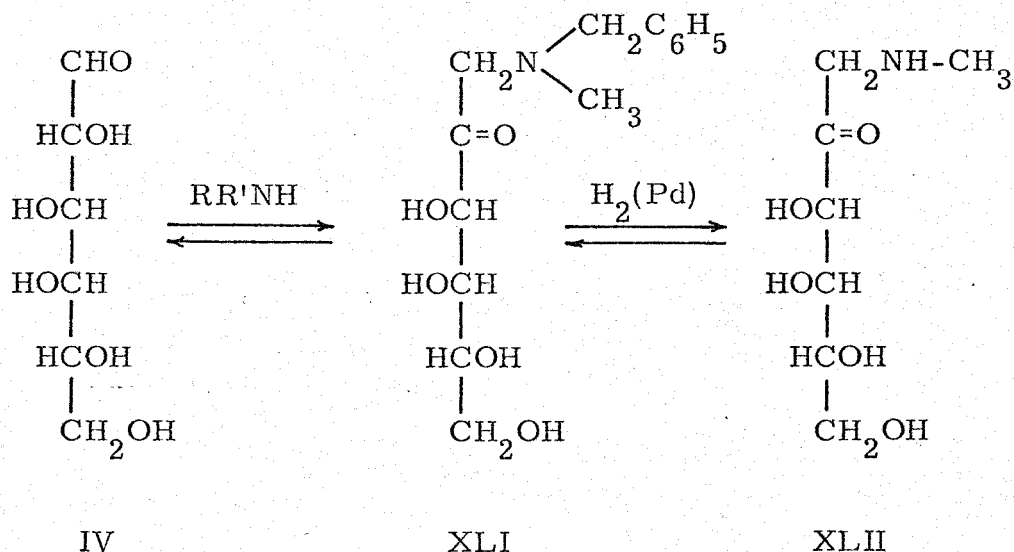
En el Departamento de Optica de esta Universidad, se -
estudia la estructura cristalina del hidrocloreuro de la 1-metilamino-
1-desoxi-D-arabinohexulosa (XXXV). Este compuesto se obtuvo según
la técnica de Huber y col. (22), por hidrogenación catalítica de la -
1-metilbencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XXXIV), preparada /
por reacción de la D-glucosa (XXXI) y la metilbencilamina, según el
esquema que se formula.



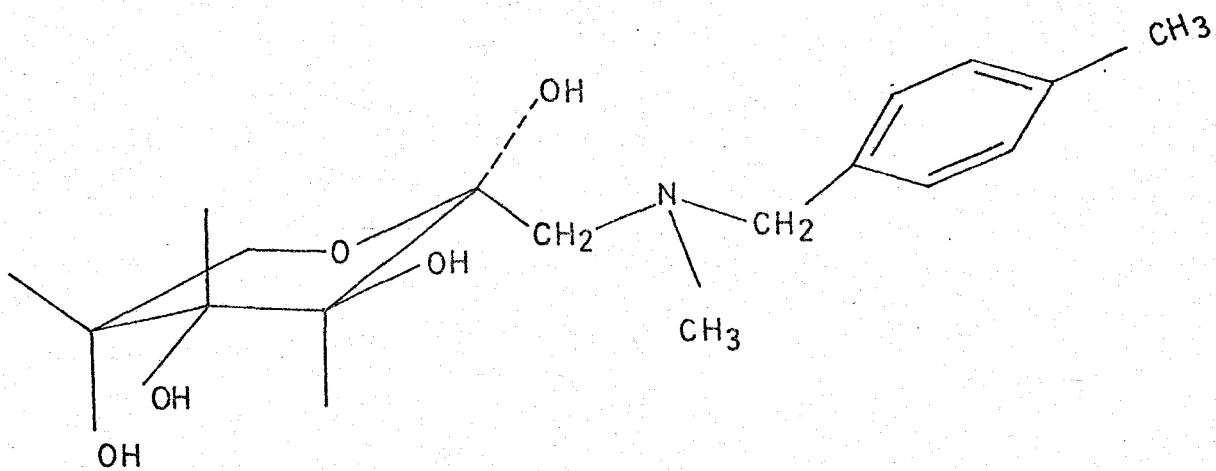
La estructura del producto intermedio, la 1-metilbencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa (XXXIV), se ha determinado por difracción de rayos X (37) y se ha comprobado que es el anómero β de la forma piránica de la 1-metilbencilamino-1-desoxi-D-arabinohexulosa, cuyo nombre correcto sería 1-metilbencilamino-1-desoxi- β -D-arabinohexulopiranososa. Al final de este apartado, se incluye un dibujo de su estructura, así como la proyección de esta, sobre el plano a b.

De forma similar y con el mismo fin se ha estudiado la preparación del hidrocloreuro de la 1-metil-amino-1-desoxi-D-lixo-

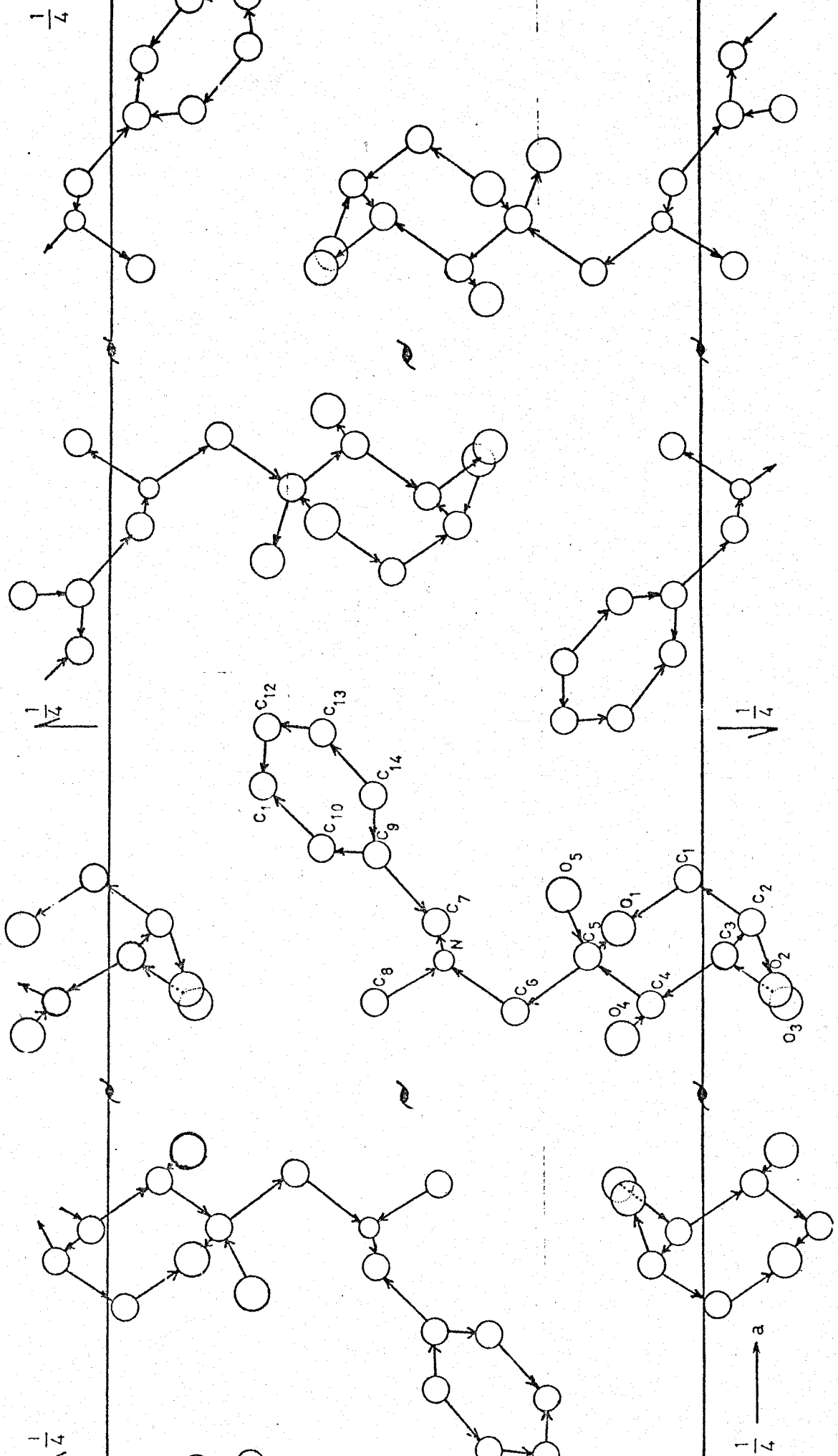
hexulosa (XLII), por hidrogenación catalítica de la 1-metilbencilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa (XLI), obtenida a su vez por reacción / de la D-galactosa (IV) con la metilbencilamina.



El hidrocioruro de la 1-metilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa (XLII), como ya se indicó en el apartado II.1.3. de esta parte teórica, no se ha conseguido obtener en forma cristalina. En cambio, / si fue posible aislar y caracterizar en estado cristalino, el produc_ to intermedio (XLI). En la actualidad se estudia también en el De- / partamento de Optica, su estructura cristalina por las técnicas de - difracción de rayos X.



1-METILBENCILAMINO-1-DESOXI-β-D-ARABINOHEXULOPIRANOSA.



III. PARTE EXPERIMENTAL

III. 1. METODOS GENERALES.

III. 1. 1. Técnicas generales de laboratorio.

Los puntos de fusión (p.f.) están corregidos. Se de terminaron en un aparato de la casa Büchi, modelo del Dr. To-/
toli.

Las evaporaciones de los disolventes, se efectuaron siempre a temperaturas inferiores a 70° y a presiones comprendidas entre 10 y 25 mm. de mercurio.

Los análisis elementales se han realizado en el Laboratorio de Microanálisis del Instituto de Química Orgánica General del Centro Nacional de Química Orgánica del C. S. I. C., bajo la dirección del Dr. J. Calderon.

III.1.2. Cromatografía en capa fina.

Se ha utilizado como método analítico cualitativo para controlar las reacciones y pureza de los productos obtenidos, siguiendo la técnica de Sthal y col. (38) empleando gel de sílice HF₂₅₄ Merck. El desarrollador empleado fue cloroformo-metanol (7:1) y (6:1), según los casos.

Los reveladores usados han sido:

- Acido sulfúrico al 50% en caliente.
- Luz ultravioleta, visualizándose los productos por exposición de las placas en una fuente de luz ultravioleta de longitud de onda 254 nm.
- Iodo, introduciéndose las placas en tanques que contenían cristales de iodo sólido resublimado.

III. 1. 3. Cromatografía en papel.

Se ha empleado unicamente con fines analíticos si-/
guiéndose la técnica descendente y horizontal sobre papel Whatman
1 y 3. Como eluyente se empleó n-butanol-ácido acético-agua -/
(4:1:5) y el revelador usado fue nitrato de plata-hidroxido sódico -
(39).

III. 1. 4. Rotaciones ópticas.

Se midieron en un polarímetro automático 143 c Ben
dix NPL de la casa Bendix Electronics Ltd., empleando luz verde
de mercurio ($\lambda = 5461 \overset{\circ}{\text{Å}}$). Se utiliza como símbolo para el poder
rotatorio específico la expresión $(\alpha)_{\lambda}^t$.

III. 1. 5. Espectros de absorción en el ultravioleta.

Se registraron en espectrofotómetros de doble haz y registro automático UNICAM-SP-800 y UNICAM-SP-8.000, siendo el camino óptico de 1 cm.

Se utilizaron disoluciones comprendidas entre 10^{-4} y $5 \cdot 10^{-5}$ M. En la parte teórica II.2. se incluyen las reproducciones de estos espectros.

III. 1. 6. Pruebas coloreadas con el 2,6-diclorofenol-indofenol.

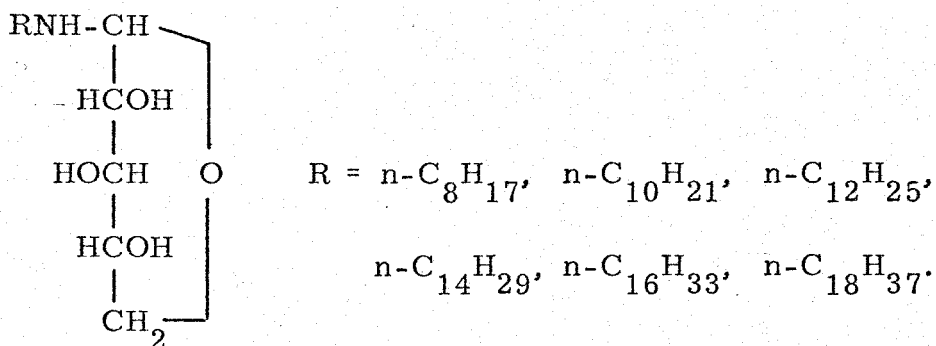
Se utilizan para distinguir las 1-alquilamino-1-desoxi-2-cetosas de las N-alquil-glicosilaminas.

El indicador se prepara disolviendo el 2,6-diclorofenol-indofenol (5 mg) y bicarbonato sódico (4 mg) en agua (20 ml).

A una disolución de los oxalatos de las 1-alquilami
no-1-desoxi-2-cetosas (40 mg) en metanol (5-10 ml), se le añade
metilato sódico hasta pH 8. Después de separar el oxalato sódico
formado, se adiciona a la disolución metanólica de las 1-alquil
amino-1-desoxi-2-cetosas, gota a gota la solución del indicador, /
observándose su decoloración. Cuando el indicador se adiciona a
la disolución de las N-alquil-glicosilaminas (40 mg) en metanol /
(5 - 10 ml) no se decolora.

III. 2. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-D-TREOPENTULOSAS.

III. 2. 1. N-n-Octil(decil, dodecil, tetradecil, hexadecil, octadecil)-D-xilosilaminas.



Una mezcla de D-xilosa (6 g, $4 \cdot 10^{-2}$ moles) con la correspondiente n-alkilamina ($4 \cdot 10^{-2}$ moles), se calienta en baño de vapor de agua hasta disolución completa. La masa resultante / color miel, se diluye con metanol (20 - 40 ml) y se deja estar en el frigorífico hasta que cristaliza. El producto se filtra y se seca sobre KOH. La purificación se realiza por recristalizaciones en metanol, hasta punto de fusión constante.

N-n-Octil-D-xilosilamina.

Rend. 9,39 g, 90%. P.f. 73-75°

N-n-Decil-D-xilosilamina.

Rend. 11 g, 95%. P.f. 75-76°

Análisis elemental. Calculado para $C_{15}H_{31}O_4N$: C, 62'25;
H, 10'79; N, 4'84. Encontrado: C, 62'47; H, 10'57; N, 4'91.

N-n-Dodecil-D-xilosilamina.

Rend. 12,56 g, 99%. P.f. 75-77°

Análisis elemental. Calculado para $C_{17}H_{35}O_4N$: C, 64'31;
H, 11'11; N, 4'41. Encontrado: C, 64'41; H, 11'06; N, 4'20.

N-n-Tetradecil-D-xilosilamina.

Rend. 13'76 g, 99%. P.f. 82-85°

Análisis elemental. Calculado para $C_{19}H_{39}O_4N$: C, 66'04;
H, 11'37; N, 4'05. Encontrado: C, 65'96; H, 11'14; N, 4'08.

N-n-Hexadecil-D-xilosilamina.

Rend. 14'23 g, 95%. P.f. 78-81°

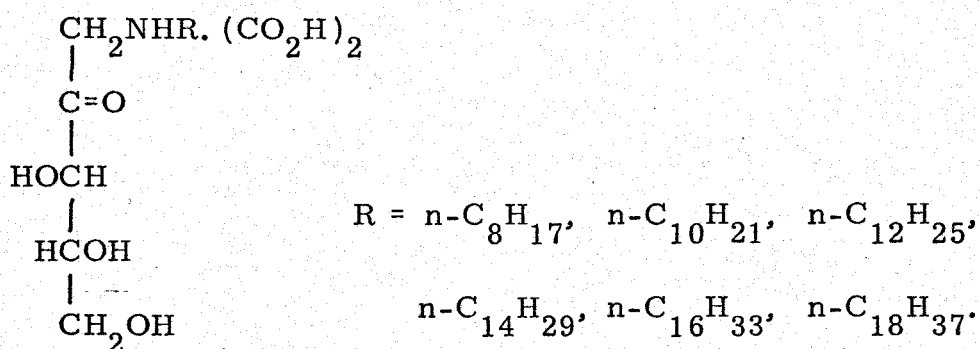
Análisis elemental. Calculado para $C_{21}H_{43}O_4N$: C, 67'51;
H, 11'60; N, 3'74. Encontrado: C, 67'36; H, 11'59; N, 3'90.

N-n-Octadecil-D-xilosilamina.

Rend. 15'10 g, 94%. P.f. 83-85°

Análisis elemental. Calculado para $C_{23}H_{47}O_4N$: C, 68'78;
H, 11'79; N, 3'48. Encontrado: C, 68'79; H, 12'01; N, 3'55.

III. 2. 2. 1-n-Octil(decil, dodecil, tetradecil, hexadecil, octadecil)
amino-1-desoxi-D-treopentulosas oxalatos.



A una disolución de las correspondientes N-alkil-D-xilosilaminas (0'04 moles) en alcohol isopropílico (40-70 ml), se le añade ácido oxálico anhidro (0'04 moles) disuelto en este mismo disolvente (20 ml), y se calienta brevemente (10-15 minutos) hasta que empieza la cristalización. La mezcla de reacción se deja es- / tar en el frigorífico durante una noche. El producto se filtra y se seca sobre KOH. La purificación se realiza por recristalizaciones en metanol absoluto y se controla por cromatografía sobre papel.

1-n-Octilamino-1-desoxi-D-treopentulosa oxalato.

Rend. 8'97 g, 64%. P.f. 146-148°. $(\alpha)_{\lambda}^{27} : -10^{\circ}$ (C 0'5, en metanol.)

Análisis elemental. Calculado para $C_{13}H_{27}N(CO_2H)_2$:
C, 51'26; H, 8'31; N, 3'98. Encontrado: C, 51'21; H, 8'11;
N, 4'11.

1-n-Decilamino-1-desoxi-D-treopentulosa oxalato.

Rend. 11'85 g, 78%. P.f. 141-143°. (desc). $(\alpha)_{\lambda}^{27} = -3^{\circ}$ (C 0'5, en metanol).

Análisis elemental. Calculado para $C_{15}H_{31}O_4N(CO_2H)_2$:
C, 53'81; H, 8'76; N, 3'69. Encontrado: C, 53'59; H, 8'66;
N, 3'83.

1-n-Dodecilamino-1-desoxi-D-treopentulosa oxalato.

Rend. 13'25 g, 80%. P.f. 130-134° (desc).

Análisis elemental. Calculado para $C_{17}H_{35}O_4N(CO_2H)_2$:
C, 56'00; H, 9'15; N, 3'43. Encontrado: C, 55'78; H, 9'10; N, 3'70.

1-n-Tetradecilamino-1-desoxi-D-treopentulosa oxalato.

Rend. 15'89 g, 91%. P.f. 130-135° (desc). $(\alpha)_{\lambda}^{27}$:
-2° (C 0'25, en metanol).

Análisis elemental. Calculado para $C_{19}H_{39}O_4N(CO_2H)_2$:
C, 57'90; H, 9'48; N, 3'21. Encontrado: C, 58'11; H, 9'33;
N, 3'47.

1-n-Hexadecilamino-1-desoxi-D-treopentulosa oxalato.

Rend. 15'74 g, 85%. P.f. 138-140° (desc). $(\alpha)_{\lambda}^{27}$:
-8° (C 0'25 en metanol).

Análisis elemental. Calculado para $C_{21}H_{43}O_4N(CO_2H)_2$:
C, 59'58; H, 9'78; N, 3'02. Encontrado C, 59'77; H, 9'88; N, 3'42.

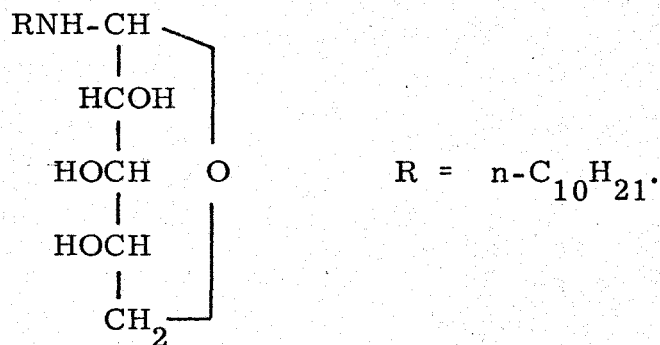
1-n-Octadecilamino-1-desoxi-D-treopentulosa oxalato.

Rend. 16'64 g, 84%. P.f. 135-138° (desc). $(\alpha)_{\lambda}^{27}$:
-12° (C 0'15, en metanol).

Análisis elemental. Calculado para $C_{23}H_{47}O_4N(CO_2H)_2$:
C, 61,07; H, 10'04; N, 2'84. Encontrado: C, 61'17; H, 9'84;
N, 2'64.

III. 3. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-L-ERITROPENTULOSA.

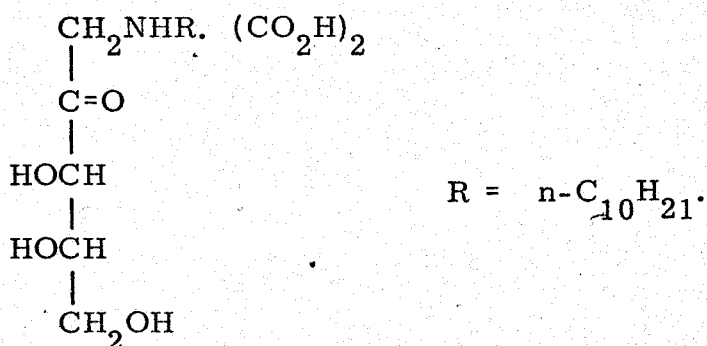
III. 3. 1. N-n-Decil-L-arabinosilamina.



Una mezcla de L-arabinosa (6 g, $4 \cdot 10^{-2}$ moles) con la n-decilamina ($4 \cdot 10^{-2}$ moles), se calienta en baño de vapor de agua hasta disolución completa. La masa resultante color miel se diluye con metanol (25 ml) y se deja estar en el frigorífico hasta que cristaliza. El producto se filtra y se seca sobre KOH. La purificación se realiza por recristalizaciones en metanol, hasta punto de fusión constante.

Rend. 11 g, 95%. P.f. 74-76°

III. 3. 2. 1-n-Decilamino-1-desoxi-L-eritropentulosa oxalato.

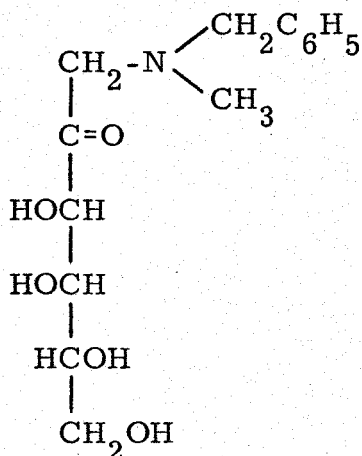


A una disolución de N-n-decil-arabinosilamina (0,04 moles) en alcohol isopropílico (45 ml), se le añade ácido oxálico anhidro - (0,04 moles) disuelto en este mismo disolvente (20 ml), y se calienta brevemente (10-15 minutos) hasta que empieza la cristalización./ La mezcla de reacción se deja estar en el frigorífico durante una noche. El producto se filtra y se seca sobre KOH. La purificación se realiza por recristalizaciones en metanol absoluto y se controla por cromatografía sobre papel. Rend. 10,5 g, 70%. P.f. 140-142°.

Análisis elemental. Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N(CO}_2\text{H)}_2$: C, 53'81; H, 8'76; N, 3'69. Encontrado C, 53'53; H, 8'80; N, 3'71.

III. 4. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-D-LIXOHEXULOSAS.

III. 4. 1. 1-Metilbencilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa.

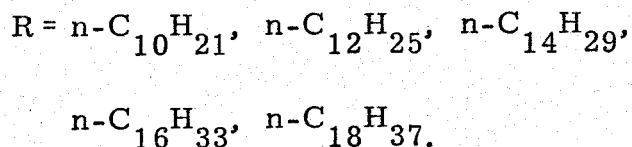
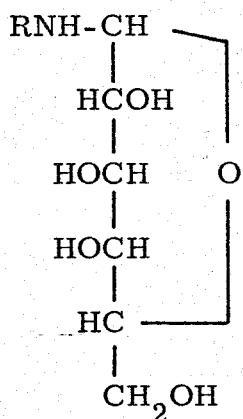


Una mezcla de D-galactosa (18 g, 0'1 moles), N-bencilme-
tilamina (15'42 ml, 0'12 moles) y etanol (50 ml) se calienta duran-
te una hora a 100°. Al cabo de este tiempo se adiciona cloruro amó-
nico (1 g) y se continua el calentamiento durante tres horas más y
se filtra en caliente para eliminar una pequeña cantidad de produc-/
tos que han quedado sin disolver. La mezcla de reacción se deja es

tar en el frigorífico hasta que cristaliza. El producto se filtra y se lava con etanol frío. La purificación se realiza por recristalizaciones en etanol, empleando carbón activo para decolorar. Rend. 11'33 g 40%. P.f. 146-148°.

Análisis elemental. Calculado para $C_{14}H_{21}O_5N$: C, 59'34; H, 7'47; N, 4'94. Encontrado: C, 59'07; H, 7'60; N, 4'96.

III. 4. 2. N-n-Decil (dodecil, tetradecil, hexadecil, octadecil)-D-
-galactosilaminas.



Una mezcla de D-galactosa (9 g, $5 \cdot 10^{-2}$ moles) con la correspondiente n-alkilamina ($5 \cdot 10^{-2}$ moles) en metanol (100-250 ml), se calienta a reflujo hasta disolución completa y se deja estar en el frigorífico hasta que cristaliza. El producto se filtra y se seca sobre KOH. La purificación se realiza por recristalizaciones en metanol absoluto, hasta que el punto de fusión permanece constante.

N-n-Decil-D-galactosilamina.

Rend. 11'66 g, 73%. P.f. 111-114°

Análisis elemental. Calculado para $C_{16}H_{33}O_5N$: C, 60'15;
H, 10'41; N, 4'38; Encontrado C, 59'97; H, 10'51; N, 4'51.

N-n-Dodecil-D-galactosilamina.

Rend. 12'95 g, 74'5%. P.f. 106-108°.

Análisis elemental. Calculado para $C_{18}H_{37}O_5N$: C, 62'21;
H, 10'73; N, 4'03. Encontrado: C, 61'98; H, 10'56; N, 4'20.

N-n-Tetradecil-D-galactosilamina.

Rend. 16'37 g, 87%. P.f. 107-112°.

Análisis elemental. Calculado para $C_{20}H_{41}O_5N$: C, 63'96;
H, 11'00; N, 3'72. Encontrado: C, 63'92; H, 11'27; N, 3'66.

N-n-Hexadecil-D-galactosilamina.

Rend. 17'17 g, 85%, P.f. 105-107°.

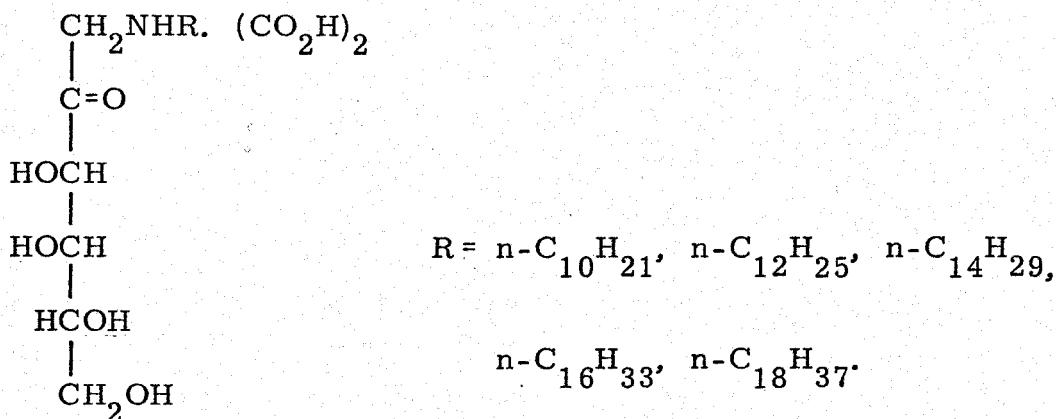
Análisis elemental. Calculado para $C_{22}H_{45}O_5N$: C, 65'46;
H, 11'23; N, 3'47. Encontrado: C, 65'52; H, 11'14; N, 3'36.

N-n-Octadecil-D-galactosilamina.

Rend. 18'91 g, 88%. P.f. 106-108°.

Análisis elemental. Calculado para $C_{24}H_{49}O_5N$: C, 66'77;
H, 11'44; N, 3'24. Encontrado: C, 66'59; H, 11'70; N, 3'09.

III. 4. 3. 1-n-Decil(dodecil, tetradecil, hexadecil, octadecil)amino-1-desoxi-D-lixohexulosas oxalatos.



Una mezcla de las correspondientes N-alkil-D-galactosilaminas (0'05 moles) y ácido oxálico (4'5 g, 0'05 moles) en dioxano-metanol (2:1) (450 ml), se calienta a reflujo hasta disolución completa. La mezcla de reacción se deja estar en el frigorífico durante una noche. El producto se filtra y se seca sobre KOH. La purificación se realiza por recristalizaciones en metanol absoluto y dioxano-metanol (4:1), controlándose por cromatografía sobre papel.

1-n-Decilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa oxalato.

Rend. 15'15 g, 74%. P.f. 135-137°.

1-n-Dodecilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa oxalato.

Rend. 16'35 g, 75%. P.f. 137-140°. $(\alpha)_{\lambda}^{27} : -8'5^{\circ}$
(C 0'5 en metanol).

1-n-Tetradecilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa oxalato.

Rend. 18'62 g, 80%. P.f. 124-131° (desc). $(\alpha)_{\lambda}^{27} : -3'5^{\circ}$
(C, 0'5 en metanol).

Análisis elemental. Calculado para $C_{20}H_{41}O_5N(CO_2H)_2$:

C, 56'75; H, 9'30; N, 3'00. Encontrado: C, 56'92; H, 9'40; N, 3'26.

1-n-Hexadecilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa oxalato.

Rend. 19'83 g, 80'5%. P.f. 125-130° (desc). $(\alpha)_{\lambda}^{27} : -7^{\circ}$
(C, 0'5 en metanol)

Análisis elemental. Calculado para $C_{22}H_{45}O_5N(CO_2H)_2$:

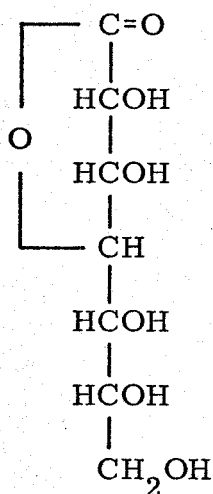
C, 58'39; H, 9'59; N, 2'83. Encontrado: C, 58'18; H, 9'70; N, 2'96.

1-n-Octadecilamino-1-desoxi-D-lixohexulosa oxalato.

Rend. 22'17 g, 85%. P.f. 111-116° (desc).

III. 5. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-D-GLUCOHEPTULOSAS.

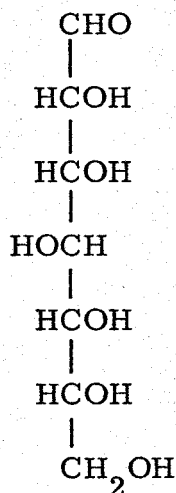
III. 5. 1. D-Glicero-D-gulo-heptono-1, 4-lactona. (25)



A una solución de D-glucosa (100 g, 5'5 moles) en agua -/ (700 ml) enfriada a 0º se añade una solución acuosa de cianuro sódico (50 g, en 300 ml de agua). La mezcla de reacción se deja es tar veinticuatro horas en el frigorífico y transcurrido este tiempo / se hierve suavemente durante seis horas, para hidrolizar los nitriu

los y expulsar el amoniaco, manteniendo el volumen constante por /
adiciones sucesivas de pequeñas cantidades de agua. Una vez enfria
da la solución se desioniza con Amberlita IR-120 (H⁺) y se concen-
tra a presión reducida en rotavapor. Si en la concentración cristali-
za algo de lactona, se separa por filtración. La solución concentra-
da se pasa a una capsula de evaporación que se calienta sobre un /
baño de agua a 100°, hasta que empieza a separarse un sólido y -
entonces se deja cristalizar en el frigorífico durante una noche. /
La masa cristalina se recoge con ayuda de etanol de 80%. Rendimien-
to 46 g. Se recrystaliza disolviendo en agua caliente (2 ml/g) y dilu-
yendo al doble con etanol de 95%. P.f. 151-152°. Ritchmyer da -/
P.f. 151-152°.

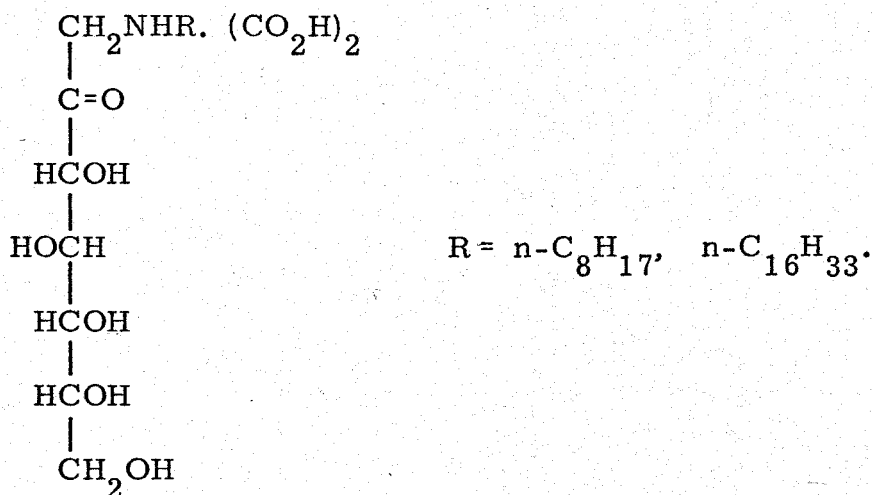
III. 5. 2. D-Glicero-D-gulo-heptosa. (40).



A una solución acuosa de D-glicero-D-gulo-heptono-1,4-lactona (15 g, $72 \cdot 10^{-3}$ moles en 100 ml) enfriada a 0° se añade gota a gota y con agitación una solución de borohidruro sódico / (2 g, $72 \cdot 10^{-3}$ moles) en agua (50 ml) manteniendo la temperatura de la reacción entre 0° y 3°. El pH de la mezcla se mantiene entre 3 y 4 por adición de ácido sulfúrico 1N. La adición de la solución de borohidruro debe hacerse en una hora aproximadamente. Una vez añadida la solución de borohidruro la mezcla de reacción se deja estar en reposo durante 10 minutos y transcurrido este tiempo se añade ácido sulfúrico 1N (5 ml) para destruir los

restos de agente reductor que quedaran sin reaccionar. La solución se diluye con agua (hasta 450 ml) y se agita durante varios minutos con Amberlita IR-120 (H^+) (35 ml) para separar el sodio y luego con exceso de Amberlita IR-45 (OH^-) hasta pH neutro. La solución resultante se concentra a presión reducida (hasta 50 ml) y se diluye con etanol (100 ml). La solución se concentra de nuevo a presión reducida (hasta 50 ml) y se deja estar una noche en el frigorífico, obteniéndose la D-glicero-D-gulo-heptosa casi pura (4'5 g). Se recristaliza de metanol, P.f. 191-193°; Wolfron y Wood, dan P.f. 191-192°, Por evaporaciones de las aguas madres y adición de etanol se obtiene una cantidad adicional de heptosa impurificada con D-glicero-D-gulo-heptitol.

III. 5. 3. 1-n-Octil(hexadecil)amino-1-desoxi-D-gluco-heptulosas oxalatos.



Una mezcla de D-glicero-D-gulo-heptosa (1'05 g, $5 \cdot 10^{-3}$ moles) y n-octil(hexadecil)amina ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) en metanol (80 ml) se calienta a reflujo durante dos horas, se filtra en caliente y se concentra a presión reducida hasta un aceite espeso. Al no conseguir / obtener las N-n-alkil-heptosilaminas en forma cristalina, se procede a la isomerización del producto bruto obtenido. Para ello se disuelve en alcohol isopropílico (20 y 50 ml, respectivamente), se le añade ácido oxálico (0'4 g, $4'5 \cdot 10^{-3}$ moles) y se calienta (10-15 mi

nutos) hasta que empieza la cristalización. La mezcla de reacción se deja estar en el frigorífico durante una noche.

1-n-Octilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosa oxalato.

Rend. 1'96 g, 83%. P.f. 138-141°. $(\alpha)_{\lambda}^{27} : +29$

(C 0'5, en metanol).

Su purificación se realiza por recristalizaciones en alcohol isopropílico y dioxano-metanol (4:1) y se controla por cromatografía sobre papel.

Análisis elemental. Calculado para $C_{15}H_{31}O_6N(CO_2H)_2$:
C, 49'62; H, 8'08; N, 3'40. Encontrado: C, 49'36; H, 7'87; N, 3'70.

1-n-Hexadecilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosa oxalato.

Rend. 2'2 g, 84'2%. P.f. 141-146° (desc). $(\alpha)_{\lambda}^{27} : +16$

(C 0'5 en metanol).

La purificación se realiza transformando el oxalato en la base libre y volviendo a obtener de nuevo el oxalato. Para ello el oxalato

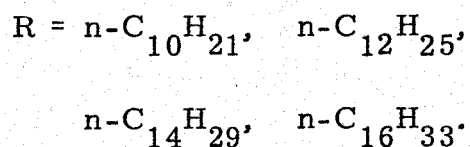
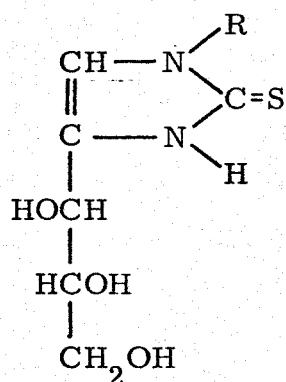
lato de la 1-n-hexadecilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosa se disuelve en metanol, se le añade metilato sódico hasta pH 8. El oxalato sódico formado se separa por centrifugación, y la disolución en metanol de la 1-n-hexadecilamino-heptulosa, se concentra a presión reducida hasta aceite espeso, se disuelve este en metanol caliente y se le añade éter. Se deja estar en el frigorífico y se separa en forma sólida la 1-n-hexadecilamino-1-desoxi-heptulosa. Se filtra, quedando en el filtrado la n-hexadecilamina, que en forma de oxalato impurificaba el oxalato de 1-n-hexadecilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosa.

Posteriormente a la disolución de la 1-n-hexadecilamino-1-desoxi-D-glucoheptulosa en dioxano-metanol (2:1) se le añade ácido oxálico, calentándose ligeramente hasta que aparece una pequeña turbidez. Se deja estar y cristaliza. Las recrystalizaciones se llevan a cabo en dioxano-metanol (4:1) y se controla por cromatografía sobre papel.

Análisis elemental. Calculado para $C_{23}H_{47}O_6N(CO_2H)_2$:
C, 57'33; H, 9'43; N, 2'67. Encontrado: C, 56'75, H, 9'81; N, 2'90.

III. 6. 1-n-ALQUIL-4-D-TREOTRIHIDROXIPROPIL-4-IMIDAZOLINA-2-TIONAS.

III. 6. 1. 1-n-Decil(dodecil, tetradecil, hexadecil)-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tionas.



A una disolución de los oxalatos de 1-n-alkilamino-1-deso_xi-D-treopentulosas ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) en metanol (150-200 ml), se le añade metilato sódico (0'23 g, $10 \cdot 10^{-3}$ moles de sodio en 15 ml de metanol). El oxalato sódico formado se separa por centrifugación. A la disolución en metanol de las 1-alkilamino-pentulosas, se le añade el ácido clorhídrico necesario para la formación de su cloro

hidrato (5 ml, ClH 1N) y se concentra a presión reducida hasta pequeño volumen (5-10 ml), se le añade un volumen igual de ácido acético 1N, se adiciona sulfocianuro potásico (0'485 g, $5 \cdot 10^{-3}$ moles) y se calienta en baño de agua a una temperatura comprendida entre 65-75°.

El transcurso de la reacción, que dura 6-7 horas, se controla por cromatografía en capa fina de gel de sílice, con cloroformo-metanol (7:1) como eluyente. Se da por terminada la reacción cuando se estabiliza la formación de un nuevo producto visible - / cuando se expone a los vapores de yodo y a la luz ultravioleta / (λ , 254 nm) que consideramos corresponde con el que tiene la estructura de 1-n-alquil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tiona.

El producto ordinariamente cristaliza dejando estar la mezcla de reacción una noche en el frigorífico. En caso de no hacerlo se elimina el disolvente a presión reducida. La purificación se realiza por recristalizaciones de etanol-agua y de acetona, y se controla por cromatografía en capa fina.

1-n-Decil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tiona.

Se recristaliza de etanol-agua (1:1) tres veces. Rend. 0'413 g
26'3%. P.f. 106-108°.

λ_{\max} (etanol) 265 nm (\mathcal{E} , 16.000).

Análisis elemental. Calculado para $C_{16}H_{30}O_3N_2S$: C, 58'14;
H, 9'14; N, 8'47; S, 9'70. Encontrado: C, 58'40; H, 9'17; N, 8'51;
S, 9'87.

1-n-Dodecil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tiona.

Se recristaliza de etanol-agua (1:1) tres veces. Rend. /
0'367 g, 20'5%. P.f. 111-114°.

λ_{\max} (etanol) 266 nm (\mathcal{E} , 18.600).

Análisis elemental. Calculado para $C_{18}H_{34}O_3N_2S$: C, 60'29;
H, 9'55; N, 7'81; S, 8'94. Encontrado: C, 60'09; H, 9'73; N, 7'54;
S, 9'22.

1-n-Tetradecil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tiona.

Se recristaliza de etanol-agua (1:1) tres veces. Rend. /
0'753 g, 39%. P.f. 109-112°.

λ_{\max} (etanol) 265 nm.

1-n-Hexadecil-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tiona.

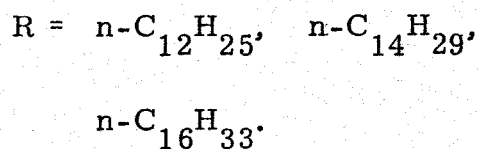
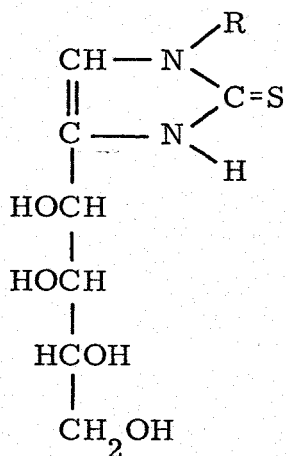
Se recristaliza de etanol-agua (1:1) tres veces. Rend. 0'622 g
30%. P.f. 108-110°.

λ_{\max} (etanol) 266 nm.

Análisis elemental. Calculado para $C_{22}H_{42}O_3N_2S$: C, 63'72;
H, 10'20; N, 6'75; S, 7'73. Encontrado: C, 63'60; H, 9'96; N, 6'46;
S, 7'33.

III. 7. 1-n-ALQUIL-4-D-LIXOTETRAHIDROXIBUTIL-4-IMI-
DAZOLINA-2-TIONAS.

III. 7. 1. 1-n-Dodecil(tetradecil, hexadecil)-4-D-lixotetrahidro-
xibutil-4-imidazolina-2-tionas.



A una disolución de los oxalatos de 1-n-alquilamino-1-deso-xi-D-lixohexulosas (0'02 moles) en metanol (150-200 ml), se le añade metilato sódico hasta pH 8. El oxalato sódico formado se separa por centrifugación. A la disolución en metanol de las 1-alquilamino-hexulosas, se le añade ácido clorhídrico concentrado hasta pH 4 y -

se concentra a presión reducida hasta un aceite espeso. Se añade - etanol-agua (1:1) (15-20 ml) y sulfocianuro potásico (1'94 g, 0'02 moles), se deja estar una noche en el frigorífico y se calienta en baño de agua a una temperatura comprendida entre 70-80°.

El transcurso de la reacción, que dura 8-10 horas, se controla por cromatografía en capa fina de gel de sílice, con cloroformo-metanol (6:1) como eluyente. Se da por terminada cuando se estabiliza la formación de un nuevo producto visible cuando se expone a los vapores de yodo y a la luz ultravioleta (λ , 254 nm) que consideramos corresponde con el que tiene la estructura de 1-n-alkil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tiona.

El producto cristaliza dejando estar la mezcla de reacción - una noche en el frigorífico. La purificación se realiza por recristalizaciones de etanol-agua, y se controla por cromatografía en capa fina.

1-n-Dodecil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-iona.

Se recristaliza de etanol-agua (1:1) tres veces. Rend. 2'12 g
27'3%. P.f. 114-117°. $(\alpha)^{24}$: +4'5 (C 1, en piridina).

λ_{\max} (etanol) 265 nm (ϵ , 18.800).

Análisis elemental. Calculado para $C_{19}H_{36}O_4N_2S$: C, 58'72;
H, 9'34; N, 7'20; S, 8'25. Encontrado: C, 58'60; H, 9'35; N, 6'99;
S, 8'59.

1-n-Tetradecil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-iona.

Se recristaliza de etanol-agua (1:1) tres veces. Rend. 1'84g
22%. P.f. 118-120°. $(\alpha)^{24}$: +2 (C 1, en piridina).

λ_{\max} (etanol) 266 nm (ϵ , 18.000).

Análisis elemental. Calculado para $C_{21}H_{40}O_4N_2S$: C, 60'54;
H, 9'67; N, 6'72; S, 7'69. Encontrado: C, 60'30; H, 9'67; N, 6'82;
S, 7'92.

1-n-Hexadecil-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-iona.

Se recristaliza de etanol-agua (1:1) tres veces. Rend. 3'84 g,
43%. P.f. 115-117°. $(\alpha)^{24}$: +11'6 (C 1, en piridina)

λ_{\max} (etanol) 265 nm (ϵ , 18.800).

Análisis elemental. Calculado para $C_{23}H_{44}O_4N_2S$: C, 62'12;
H, 9'97; N, 6'30; S, 7'21. Encontrado: C, 61'91; H, 10'04; N, 6'36;
S, 6'88.

IV CONCLUSIONES.

Primera. - Se describe la preparación de los oxalatos de la 1-n-alkil(octil, decil, dodecil, tetradecil, hexadecil, y octadecil)amino-1-desoxi-D-treopentulosas, por isomerización de las correspondientes N-n-alkil-D-xilosilaminas, que se obtienen por reacción / de la D-xilosa con las n-alkilaminas.

Segunda. - Se describe la preparación del oxalato de la 1-n-decilamino-1-desoxi-L-eritropentulosa, por isomerización de la / N-n-decil-L-arabinosilamina, que se obtiene por reacción de la / L-arabinosa con la n-decilamina.

Tercera. - Se describe la preparación de los oxalatos de las 1-n-alkil(decil, dodecil, tetradecil, hexadecil y octadecil)amino-1-desoxi-D-lixohexulosas, por isomerización de las correspondientes N-n-alkil-D-galactosilaminas, obtenidas por reacción de la D-galactosa con las n-alkilaminas.

Cuarta. - Se describe la preparación de los oxalatos de las 1-n-alkil(octil y hexadecil)amino-1-desoxi-D-glucoheptulosas, por isomerización de las correspondientes N-n-alkil-D-heptosilaminas, que se obtienen por reacción de la D-glicero-D-gulo-heptosa con / las n-alkilaminas.

Quinta. - Se efectua la síntesis de las 1-alkil-(decil, dodecil, tetradecil y hexadecil)-4-D-treotrihidroxipropil-4-imidazolina-2-tionas, por reacción de los hidrocioruros de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-treopentulosas con sulfocianuro potásico. De esta / manera se confirma la estructura de los productos de partida.

Sexta. - Se efectua la síntesis de las 1-alkil-(dodecil, tetradecil y hexadecil)-4-D-lixotetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas, por reacción de los hidrocioruros de las 1-n-alkilamino-1-desoxi-D-lixohexulosas con sulfocianuro potásico. De esta manera, se con firma también la estructura de los productos de partida.

V. BIBLIOGRAFIA.

1. J.E. Hodge, *Advanc. Carbohyd. Chem.*, 10, 169 (1.955).
2. M. Amadori, *Atti reale accad. nazl. Lincei*, [6]2, 337 (1.925).
3. M. Amadori, *Atti reale accad. nazl. Lincei*, [6]9, 68 (1.929).
4. M. Amadori, *Atti reale accad. nazl. Lincei*, [6]9, 226 (1.929).
5. M. Amadori, *Atti reale accad. nazl. Lincei*, [6]13, 72 (1.931).
6. R. Kuhn y A. Dansi, *Ber.*, 69, 1745 (1.936).
7. R. Kuhn y F. Weygand, *Ber.*, 70, 769 (1.937).
8. R. Kuhn y L. Birkofer, *Ber.*, 71, 621 (1.938).
9. W.W. Pigman y R. M. Goepp, Jr., "Chemistry of the Carbo_ hydrates", Academic Press Inc., New York, N.Y., 1.948, p. 386.
10. L.I. Smmith y R.H. Anderson, *J. Org. Chem.*, 16, 963 (1.951).
11. F. Weygand, *Ber.*, 73, 1259 (1.940); German Pat. 727, 402, (Oct.1,1.942); U.S. Pat. 2, 354, 846 (Aug. 1, 1.944).

12. J.E. Hodge y C.E. Rist, J. Am. Chem. Soc., 74, 1494 (1.952).
13. J.E. Hodge y C.E. Rist, J. Am. Chem. Soc., 75, 316 (1.953).
14. J.E. Hodge, Advanc. Carbohyd. Chem., 10, 177 (1.955).
15. H.S. Isbell, Ann. Rev. Biochem., 12, 206 (1.943).
16. F. Micheel y G. Hagemann, Chem. Ber., 92, 2836 (1.959).
17. M. Viscontini y R. Provenzale, Helv. Chim. Acta, 51, 6 (1.959).
18. T. Neilson y H.C.S. Wood, J. Chem. Soc., 44 (1.962).
19. F. Micheel y A. Frowein, Chem. Ber., 90, 1599 (1.957).
20. F. Micheel y G. Hagemann, Chem. Ber., 93, 2381 (1.960).
21. F. Scheneider y H.U. Geyer, Die Staerke, 16 (10), 309 (1.964)
22. G. Huber, O. Shier y J. Druey, Helv. Chim. Acta 43, 713 (1.960).

23. J. Druey y G. Huber, *Helv. Chim. Acta*, 40, 342 (1.957).
24. H. J. Hass, *Chem. Ber.*, 94, 2442 (1.961).
25. N. K. Richtmyer; *Methods Carbohyd. Chem.*, 1, 160 (1.962).
26. G. Huber, O. Schier y J. Druey, *Helv. Chim. Acta*, 43 1787 (1.960).
27. J. Fernández-Bolaños, F. García González, J. Gasch Gómez y M. Menéndez Gallego, *Tetrahedron*, 19, 1883 (1.963).
28. F. García González, J. Fernández-Bolaños, y J. Fuentes Mota, *Carbohyd. Res.*, 22, 436 (1.972).
29. F. García González, J. Fernández-Bolaños, J. Fuentes Mota, y M^a A. Pradera de Fuentes, *Carbohyd. Res.*, 26, 427 (1973)
30. J. Fernández-Bolaños y J. Viguera Rubio, *An. Quim.*, en -/ prensa.
31. R. Kuhn, G. Krüger y A. Seeliger, *Ann. Chem. Liebigs* 618, 82 (1.958).
32. F. Weygand, H. Simon y R. von Ardenne, *Chem. Ber.*, 92, / 3117 (1.959).

33. K. Heyns y W. Stumme, Chem, Ber., 89, 2833 (1.956).
34. E. F. L. J. Anet, Australian J. Chem. 12, 280 (1.959).
35. F. Micheel y B. Schleppinghoff, Chem. Ber., 89, 1702 - (1.956).
36. F. Micheel y V. Hühne, Chem. Ber., 93, 2383 (1.960).
37. E. Moreno y R. Jiménez Garay, Acta Cryst., pendiente de publicación.
38. J. M. Bobbit, "Thin Layer Chromatography" Reinhold Publishing Co., New York and London (1.963).
39. R. Block, E. L. Durrum y G. Zweig, "A manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis", Academic Press. Inc., New York, (1.964).
40. M. L. Wolfrom y H. B. Wood Jr., J. Am. Chem. Soc., / 73, 2933 (1.951).

INDICE

I.	INTRODUCCION.	5
II.	PARTE TEORICA.	14
1.	1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-2-CETOSAS .	15
1.1.	Antecedentes	15
1.2.	1-n-Alquilamino-1-desoxi-D- <u>treo</u> - (L- <u>eritro</u>)-pentulosas	28
1.3.	1-n-Alquilamino-1-desoxi-D- <u>lixohexulo</u> sas	33
1.4.	1-n-Alquilamino-1-desoxi-D- <u>glucohep</u> - tulosas	39
2.	1-ALQUIL-4-D-POLIHIDROXIALQUIL-4-IMI DAZOLINA-2-TIONAS	42
2.1.	Antecedentes	42
2.2.	1-Alquil-4-D- <u>treotrihidroxipropil</u> -4-imi dazolina-2-tionas	45
2.3.	1-Alquil-4-D- <u>lixotetrahidroxibutil</u> -4- imidazolina-2-tionas	53
3.	ESTRUCTURA DE LAS 1-ALQUILAMINO-1- DESOXI-2-CETOSAS	60

III. PARTE EXPERIMENTAL.	69
1. METODOS GENERALES	70
2. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-D- <u>TREOPEN</u> TULOSAS	75
2.1. N-n-Octil(decil, dodecil, tetradecil, - hexadecil, octadecil)-D-xilosilaminas .	75
2.2. 1-n-Octul(decil, dodecil, tetradecil, - hexadecil, octadecil)amino-1-desoxi-D - <u>treopentulosas</u> oxalatos.	78
3. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-L- <u>ERITRO-</u> PENTULOSA	81
3.1. N-n-Decil-L-arabinosilamina	81
3.2. 1-n-Decilamino-1-desoxi-L- <u>eritropen</u> tulosa oxalato.	82
4. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-D- <u>LIXOHEXU</u> LOSAS.	83
4.1. 1-Metilbencilamino-1-desoxi-D- <u>lixohe</u> - xulosa	83

4.2.	N-n-Decil(dodecil, tetradecil, hexadecil, <u>oc</u> tadecil)-D-galactosilaminas.	85
4.3.	1-n-Decil(dodecil, tetradecil, hexadecil, <u>oc</u> tadecil)amino-1-desoxi-D- <u>lixohexulosas</u> - / oxalatos	88
5.	5. 1-n-ALQUILAMINO-1-DESOXI-D- <u>GLUCOHEPTU-</u> LOSAS	90
	5.1. D- <u>Glicero</u> -D- <u>gulo</u> -heptono-1,4-lactona. . .	90
	5.2. D- <u>Glicero</u> -D- <u>gulo</u> -heptosa	92
	5.3. 1-n-Octil(hexadecil)amino-1-desoxi-D- / - <u>glucoheptulosas</u> oxalatos	94
6.	1-n-ALQUIL-4-D- <u>TREOTRIHIDROXIPROPIL</u> -4- IMIDAZOLINA-2-TIONAS	97
	6.1. 1-n-Decil(dodecil, tetradecil, hexadecil)-4- D- <u>treotrihidroxipropil</u> -4-imidazolina-2-tio nas	97
7.	1-n-ALQUIL-4-D- <u>LIXOTETRAHIDROXIBUTIL</u> -4- IMIDAZOLINA-2-TIONAS	101
	7.1. 1-n-Dodecil(tetradecil, hexadecil)-4-D- <u>lixo-</u> tetrahidroxibutil-4-imidazolina-2-tionas. .	101

IV.	CONCLUSIONES.	104
V.	BIBLIOGRAFIA	107
	INDICE.	112

al Tribunal de Examen de la Facultad de Ciencias de la

Universidad de Sevilla, para juzgar la Tesis Doctoral

de M. Paz Finemur Garcia

titulada "Estruc. de Tensioactivos, 1-Alquilamino-1-

oxo-2-Colosol"

Se le otorga la calificación de Sobresaliente
cum laude

Sevilla, de _____ 1.9...

El Vocal,

El Vocal

CC DOCTORANDO

