



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

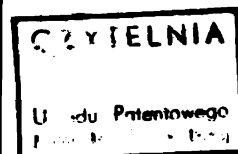
Zgłoszono: 28.07.78 (P. 208701)

Pierwszeństwo: 29.07.77 dla zastrz. 1—2  
22.09.77 „ 3—4  
02.02.78 „ 5—6  
16.05.78 „ 7—8  
26.05.78 „ 9—10  
Japonia

Int. Cl.<sup>2</sup> C07H 13/12  
C07C 135/00

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1982



Twórcy wynalazku: Kenji Tsujihara, Masakatsu Ozeki, Yoshihisa Arai

Uprawniony z patentu: Tanabe Seiyaku Co., Ltd., Osaka (Japonia)

### Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza rodnik alkilowy lub hydroksyalkilowy o 1—6 atomach węgla albo rodnik alkenylowy lub alkinyłowy o 3—5 atomach węgla, a R<sup>2</sup> oznacza grupę aldopentofuranozyłową, aldopentopiranozyłową, aldoheksopiranozyłową lub 0-aldoheksopiranozylo-(1→4)-aldoheksopiranozyłową lub grupę o wzorze -CH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH, w którym n oznacza zero albo liczbę całkowitą 1—4.

Wiadomo, że pochodne (N'-chloroetylo-N'-nitrozokarbamoilo)-aminowe monosacharydów wytwarza się przez nitrozowanie (N'-chloroetylokarbamoilo)-aminomonosacharydów azotynem metalu alkalicznego, takim jak azotyn sodowy. W opisach tych podano również, że 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-D-mannopiranozyłomocznik i 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-D-glikopiranozyłomocznik (zwany dalej w opisie GANU) przedłużają życie myszy, którym wszczepiono dootrzewnowo komórki nowotworu limfoidalnej białaczki L-1210. Wiadomo również, że pochodne (N'-chloroetylo-N'-nitrozokarbamoilo)-aminowe dwucukrów, takie jak 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-D-laktozyłomocznik i 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-D-maltozyłomocznik, wytwarza się z odpowiednich (N'-chloroetylokarbamoilo)-amino-dwucukrów w sposób wyżej podany i że związki te przejawiają działanie przeciwnowotworowe w stosunku do komórek powodujących białaczkę.

2

Stwierdzono, że nowe pochodne mocznika wytwarzane sposobem według wynalazku działają silnie przeciwnowotworowo i przeciwbiałaczkowo, a ich toksyczność jest nieznaczna, toteż mogą być stosowane do hamowania wzrostu złośliwych komórek nowotworowych u zwierząt ciepłokrwistych. Na przykład, jeżeli działanie przeciwnowotworowe przy białaczkę określa się przez dootrzewnowe podawanie leków myszom zakażonym komórkami nowotworowymi, np. myszom mającym wszczepione komórki białaczki L-1210, w ciągu kolejnych 5 dni, to 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-D-galaktopiranozyłomocznik przy dawce dziennej 1,0 mg/kg i 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznik przy dawce dziennej 0,9 mg/kg przedłużają życie takich myszy średnio o 30%. Zapobiegawcze działanie 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-glikopiranozyłomocznika, 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-D-galaktopiranozyłomocznika i 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika na nowotwór puchliny brzusznej Ehrlicha jest również około 8—16 razy silniejsze od działania 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-cykloheksylomocznika, zwanego dalej CCNU i będącego związkiem o wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza atom wodoru i R<sup>2</sup> oznacza rodnik cykloheksylowy, opisanego przez T.P. Johnsona i współpracowników w J. Med. Chem. 9, 892 (1966). Poza tym, związki wytwarzane sposobem

według wynalazku mają nieznacznie tylko toksyczność i mogą być bezpiecznie stosowane jako środki przeciwnowotworowe. Na przykład, jeżeli wskaźnik leczniczy określa się stosunkiem optymalnej dawki, to jest dawki, przy której występują największe przedłużenie życia myszy z wszczepionymi komórkami nowotworowymi, do ILS<sub>30</sub>, to jest do dziennej dawki, która w przypadku takich samych myszy przedłuża ich życie o 30%, w odniesieniu do Leukemia L-1210, wówczas wskaźnik taki dla 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika jest ponad 10 razy wyższy od odpowiedniego wskaźnika dla CCNU i GANU.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku cechuje także wysoki wskaźnik leczniczy określany stosunkiem Maks. D do Min. D, to jest stosunkiem największej dawki środka, przy której występuje 100% zahamowania wzrostu nowotworu puchliny brzusznej Ehrlicha u myszy z utrzymaniem jej przy życiu, do najmniejszej dawki środka, przy której występuje 100% zahamowania wzrostu tego nowotworu. Na przykład, wskaźniki takie, to jest Maks. D:Min. D dla 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-galaktopiranozylo-3-izobutylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika i 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(2-propenylo)-3-L-arabino-piranozylo-3-mocznika są trzykrotnie większe od odpowiednich wskaźników dla GANU i CCNU. Związki o wzorze 1 wykazują także małą toksyczność w stosunku do szpiku kostnego.

W związkach o wzorze 1 R<sup>1</sup> oznacza proste albo rozgałęzione rodniki alkilowe, np. takie jak rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylo- izobutylo- II-rzęd. butylowy, III-rzęd. butylowy, n-pentylowy, izopentylowy, neopentylowy, 1-metylobutylo- 1-etylopropylowy, III-rzęd. pentylowy, n-heksylowy, 2-metylopentylowy, izoheksylowy i 3,3-dwumetylobutylo- albo proste lub rozgałęzione rodniki alkenylowe i alkinylo- np. takie jak rodnik 2-n-propenylo- 2-metylo-2-n-propenylo- 2-n-butenylo- 3-n-butenylo- 2-propenylo- 2-butylo- 3-n-butylo- i 2-metylo-3-butylo- zaś jako rodnik hydroksy-alkilowy R<sup>1</sup> oznacza np. rodnik 2-hydroksyetylo- i 3-hydroksy-n-propylo-.

Podstawnik R<sup>2</sup> we wzorze 1 jako grupa aldopentofuranozylo- oznacza np. grupę D-rybofuranozylo- i D-dezoksyrybofuranozylo- jako grupę aldopentopiranozylo- oznacza np. grupę L-arabinopiranozylo- i D-ksylopiranozylo- jako grupę aldoheksopiranozylo- oznacza np. grupę D-glikopiranozylo- D-galaktopiranozylo- D-mannopiranozylo- L-ramnopiranozylo- D-fukopiranozylo- i D-talopiranozylo- jako grupę 0-aldoheksopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-aldoheksopiranozylo- oznacza np. grupę 0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo- (=D-maltozylo) i 0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo- (=D-laktozylo), zaś jako grupę o wzorze -CH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH oznacza np. grupę 2-hydroksyetylo- 2,3-dwuhydroksy-n-propylo- 2,3,4-trójhdroksy-n-butylo- 2,3,4,5-czterohydroksy-n-pentylowy i 2,3,4,5,6-pięciohydroksy-n-heksylowy. Szczególnie korzystne wła-

ściwości mają te związki o wzorze 1 w którym R<sup>1</sup> oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, rodnik alkenylowy o 3—4 atomach węgla, rodnik alkinylo- o 3 atomach węgla albo rodnik 2-hydroksyetylo- zaś R<sup>2</sup> oznacza grupę D-aldopentofuranozylo- D- lub L-aldopentopiranozylo- D- albo L-aldoheksopiranozylo- 0- $\alpha$ -D-aldoheksopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-aldoheksopiranozylo- albo grupę o wzorze -CH<sub>2</sub>(CHOH) CH<sub>2</sub>OH, w którym n ma wyżej podane znaczenie. Korzystne właściwości mają również związki o wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla lub rodnik alkenylowy o 3 albo 4 atomach węgla i R<sup>2</sup> oznacza grupę D-glikopiranozylo- D-galaktopiranozylo- D-mannopiranozylo- D-ksylopiranozylo- L-arabinopiranozylo- 0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo- albo grupę o wzorze -CH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>H, w którym n oznacza liczbę 1, 2 albo 4. Bardzo korzystne właściwości mają także związki o wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylo- izobutylo- n-pentylowy, izopentylowy, neopentylowy, 2-n-propenylo- 2-metylo-2-n-propenylo- 2-n-butenylo- lub 3-n-butenylo- a R<sup>2</sup> oznacza grupę D-glikopiranozylo- D-galaktopiranozylo- L-arabinopiranozylo- 0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo- 2,3-dwuhydroksy-n-propylo- albo 2,3,4-trójhdroksy-n-butylo-. Najkorzystniejsze właściwości mają związki o wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza rodnik n-butylo- izobutylo- lub 2-metylo-2-n-propenylo- i R<sup>2</sup> oznacza grupę D-galaktopiranozylo- L-arabinopiranozylo- albo 0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo-.

Zgodnie z wynalazkiem związki o wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mają wyżej podane znaczenie, wytwarzają się przez nitrozowanie związków o ogólnym wzorze 2, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mają wyżej podane znaczenie.

Produkty wyjściowe o wzorze 2 wytwarzają się łatwo, np. przez kondensację pierwszorzędowej aminy o wzorze R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> w którym R<sup>1</sup> ma wyżej podane znaczenie, ze związkiem o wzorze R<sup>2</sup>-X, w którym R<sup>2</sup> ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza grupę hydroksylo- lub atom chlorowca. Reakcję kondensacji prowadzi się w temperaturze od około 20°C do 80°C w obojętnym rozpuszczalniku, np. w metanolu lub etanolu, po czym otrzymaną drugorzędową aminę o wzorze R<sup>1</sup>NHR<sup>2</sup>, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się z izocyjanianem 2-chloroetylu w temperaturze od 0°C do 30°C, w odpowiednim rozpuszczalniku, np. w czterowodorofuranie, metanolu albo etanolu.

Proces nitrozowania zgodnie z wynalazkiem prowadzi się działając na związek o wzorze 2 kwasem azotawym, trójtlenkiem azotu lub czterotlenkiem azotu w odpowiednim rozpuszczalniku. Reakcja przebiega korzystnie w temperaturze -20°C do 20°C, zwłaszcza w temperaturze od około 0°C do około 5°C. Jako obojętny rozpuszczalnik stosuje się niższe alkanole, np. metanol lub etanol, czterowodorofuran, chlorek metylenu, octan etylu, kwas octowy i kwas mrówkowy. Jeżeli wolny kwas azotawy przygotowuje się przez reakcję azotynu metalu alkalicznego, np. azotynu sodowego lub pota-

sowego, albo niższego estru alkilowego kwasu azotawego, np. azotynu butylu lub azotynu amylu, z kwasem mineralnym albo organicznym, np. z kwasem solnym, siarkowym, mrówkowym lub octowym, wówczas wytworzony kwas azotawy korzystnie stosuje się do nitrozowania natychmiast po jego wytworzeniu. Jeżeli zaś do nitrozowania stosuje się trójtlenek azotu albo czterotlenek azotu, wówczas korzystnie rozpuszcza się wyjściowy związek o wzorze 2 w odpowiednim rozpuszczalniku i następnie do roztworu wprowadza gazowy trójtlenek lub czterotlenek azotu; ewentualnie w obecności substancji pochłaniającej kwas, takiej jak np. wodorowęglan lub węglan sodowy, węglan potasowy. Po zakończeniu reakcji nitrozowania związek o wzorze 1 wyosabia się łatwo z mieszaniny reakcyjnej i ewentualnie oczyszcza znanymi metodami, np. metodą chromatografii na żelu krzemionkowym.

Pochodne nitrozomocznika o wzorze 1 wykazują silne działanie przeciwko różnym komórkom nowotworowym, takim jak rak Ehrlicha, mięsak Sarcoma 180, rak białaczki Leukemia L-1210, rak płucny Lewisa, mięsak Yoshida, puchlina wątrobowa szczura itp. Mogą one być skuteczne przy przedłużaniu życia zwierząt ciepłokrwistych zaatakowanych przez nowotwory i/albo hamować rozwój tych nowotworów u zwierząt. Środki zawierające związki o wzorze 1 można też stosować do leczenia złośliwego chłoniaka, białaczki, raka żołądka i wątroby oraz innych złośliwych nowotworów. Związki o wzorze 1 można stosować w postaci preparatów do podawania doustnego lub pozajelitowego. Można je także stosować w mieszaninach z odpowiednimi dodatkami nadającymi żądaną konsystencję. Dodatki takie nie powinny reagować ze związkami o wzorze 1. Odpowiednimi dodatkami są np. żelatyna, laktoza, glikoza, chlorek sodowy, skrobia, stearynian magnezu, talk lub oleje roślinne. Preparaty lecznicze mogą mieć postać stałą, np. tabletek, tabletek powlekanych, pigulek lub kapsułek, albo też mogą być ciekłe, np. w postaci roztworów lub zawiesin. Związki o wzorze 1 można też stosować w postaci preparatów do wstrzykiwania lub czopków mogą być wyjałowiane i/albo mogą zawierać substancje pomocnicze, np. konserwujące i utrwalające. Dawka związków o wzorze 1 zależy od sposobu podawania leku, wieku, wagi ciała i stanu pacjenta oraz od rodzaju schorzenia. Ogólnie biorąc, w celach leczniczych stosuje się 50 55 60 65

Wynalazek jest zilustrowany w przykładach. W całym opisie określenie „niższy alkanol” i „niższy rodnik alkilowy” oznaczają alkanole lub rodniki alkilowe o 1—6 atomach węgla.

Przykład I. (1) Mieszaninę 3,6 g D-glikozy z 10% roztworem metyloaminy w metanolu utrzymuje się w zalutowanej rurze w temperaturze 60°C w ciągu 20 minut, po czym odparowuje mieszaninę do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 3,8 g surowej 1-metyloamino-1-dezoksy-D-glikozy. Produkt ten rozpuszcza się w 40 ml metanolu i do roztworu wkrapla w temperaturze 0°—5°C roztwór 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu

w 10 ml czterowodorofuranu i miesza roztwór w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Następnie odparowuje się otrzymany roztwór pod zmniejszonym ciśnieniem i do pozostałości dodaje mieszaninę octanu etylu z eterem, otrzymując 4,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$  nujol (cm<sup>-1</sup>): 3300, 1630, 1530, 1070, 1030 maks.

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 3,10 (s, CH<sub>3</sub>).

(2) 1,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-D-glikopiranozylomocznika rozpuszcza się w 10 ml kwasu mrówkowego i miesza w temperaturze 0°—5°C dodaje w ciągu 1 godziny 0,56 g azotynu sodowego po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny, a następnie suszy mieszaninę przez wymrażanie. Pozostałość oczyszcza się chromatografując na żelu krzemionkowym, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę chloroform-octanu etylu-metanol (2:1:1). Otrzymuje się 0,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci proszku o barwie bładożółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 69°C.  $[\alpha]_D^{26} = -22,9^\circ$  (c = 1,1 w metanolu)

IR  $\nu$  nujol (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1690, 1070 maks.

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 3,15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,20 (t, 2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>).

Przykład II. 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-D-glikopiranozylomocznika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I (1) rozpuszcza się w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu i 80 ml chlorku metylenu i do roztworu dodaje 15 g bezwodnego węglanu sodowego, po czym do mieszaniny wprowadza się w ciągu 10 minut 5 g gazowego czterotlenku azotu, chłodząc mieszaninę lodem. Następnie miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 10 minut, po czym dodaje 10 ml metanolu i 3 ml wody i miesza dalej w ciągu 10 minut. Otrzymaną mieszaninę suszy się przesączając, odparowuje z przesączu rozpuszczalnik i pozostałość chromatografuje na żelu krzemionkowym, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę octanu etylu-chloroform-metanol (5:2:1). Otrzymuje się 2,4 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci proszku o barwie jasnożółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 69°C.  $[\alpha]_D^{25} = -22,9^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład III. (1) 3,6 g D-glikozy, 1,1 g etyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie I (1), otrzymując 5,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-etylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$  nujol (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1535, 1080, 1040 maks.

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 1,25 (t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

(2) 6,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-etylo-3-D-glikopiranozylomocznika rozpuszcza się w 15 ml kwasu mrówkowego i do otrzymanego roztworu dodaje mieszaninę w temperaturze 0°—5°C w ciągu 1 godziny stopniowo 4,0 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 20 minut i następnie dodaje 100 ml mieszaniny eteru z heksanem (1:1). Oleisty produkt oddziela się, płucze

go eterem i traktuje 100 ml mieszaniny chlorku metylenu z metanolem (5:1), po czym odsąca się nie rozpuszczone substancje i z przesączu odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość chromatografuje się na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną chloroform-octan etylu-metanol (2:1:1). Otrzymuje się 2,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-etylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci karmelu o jasnożółtej barwie.

IR  $\nu$  ciec. (cm<sup>-1</sup>): 3370, 1700, 1090

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 1,26 (t,3H, CH<sub>3</sub>), 4,20 (t,2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>-)

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +16,0° (c = 0,4 w metanolu).

Przykład IV. Do roztworu 3,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-D-glikopiranozylomocznika w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu i 80 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodząc lodem wprowadza się 5 g gazowego czterotlenku azotu. Otrzymaną mieszaninę traktuje się dalej w sposób opisany w przykładzie II, otrzymując 2,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-etylo-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu o barwie bladożółtej.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +16,0° (c = 0,4 w metanolu).

Przykład V. (1) Mieszaninę 3,6 g D-glikozy i 1,3 g n-propyloaminy w 15 ml metanolu utrzymuje się w temperaturze 60°C w ciągu 30 minut, po czym odparowuje do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość przemywa eterem, otrzymując 4,4 g surowej 1-n-propyloamino-1-dezoksy-D-glikozy. Produkt ten rozpuszcza się w 50 ml metanolu, chłodzi roztwór do temperatury 0°-5°C i wkrapla roztwór 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu w 10 ml czterowodorofuranu. Następnie miesza się w pokojowej temperaturze w ciągu 1 godziny i odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 20 ml kwasu mrówkowego i pozostawia na okres 20 minut w temperaturze pokojowej, po czym dodaje się 200 ml mieszaniny eteru z n-heksanem (1:1), oddziela oleisty produkt i przemywa go kilkakrotnie eterem. Otrzymuje się 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci brązowo zabarwionego karmelu. Produkt ten chromatografuje się na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną chloroform-octan etylu-metanol (1:2:1). Otrzymuje się czysty produkt bezbarwny.

IR  $\nu$  nujol maks. (cm<sup>-1</sup>): 3300, 1630, 1530, 1080, 1040

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 0,93 (t,3H,CH<sub>3</sub>), 1,35-2,0 (m,2H,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

(2) 4,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-D-glikopiranozylomocznika rozpuszcza się w 20 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury 0°-5°C i miesząc dodaje w ciągu 1 godziny 2,8 g azotynu sodowego. Następnie miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny, po czym dodaje 20 ml metanolu i chłodząc lodem zubożnia się mieszaninę węglanem potasowym. Po zubożnieniu dodaje się 150 ml octanu etylu, przesącza, przemywa przesącz wodnym roztworem wodorowęglanu sodowego, suszy i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość oczyszcza się chromatografując na żelu krzemionkowym, przy użyciu metanolu z chloroformem (5:1) jako eluatu. Otrzymuje się 1,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-D-glikopi-

ranozylomocznika w postaci karmelu o barwie bladożółtej.

IR  $\nu$  CHCl<sub>3</sub> maks. (cm<sup>-1</sup>): 3300, 1700, 1070

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 0,90 (t,3H,-CH<sub>3</sub>), 1,6-2,0 (m,2H,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4,20 (t,2H,-N(NO)-CH<sub>2</sub>-)

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +5,0° (c = 1,5 w metanolu).

Przykład VI. Do roztworu 3,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-D-glikopiranozylomocznika w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym do mieszaniny chłodzonej lodem wprowadza się w ciągu 10 minut 5 g gazowego czterotlenku azotu. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie II otrzymuje się 2,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci karmelu o barwie żółtej.

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +5,0° (c = 1,5 w metanolu).

Przykład VII. (1) 3,6 g D-glikozy, 2,0 g izo-propyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu traktuje się w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,8 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$  nujol maks. (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1535, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 1,38 (d,-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

(2) Do roztworu 6,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropylo-3-D-glikopiranozylomocznika w 50 ml 10% kwasu solnego dodaje się miesząc, stopniowo, w temperaturze 0°-5°C 6 g azotynu sodowego i miesza dalej w ciągu 10 minut, po czym ekstrahuje się mieszaninę octanem etylu. Wyciąg płucze się wodnym roztworem wodorowęglanu sodowego, suszy i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość chromatografuje się na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną chloroform-metanol (5:1). Otrzymuje się 2,0 g czystego 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izopropylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci karmelu o barwie bladożółtej.

IR  $\nu$  CHCl<sub>3</sub> maks. (cm<sup>-1</sup>): 3400, 1690, 1070

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 1,35 d,6H,-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4,10 (t,2H,-N)NO-(-CH<sub>2</sub>)

[α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +21,0° (c = 1,2 w metanolu).

Przykład VIII. (1) 3,6 g D-glikozy, 1,7 g n-butyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$  nujol maks. (cm<sup>-1</sup>): 3300, 1630, 1530, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 0,75-1,70 (m,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

(2) 2,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-glikopiranozylomocznika rozpuszcza się w 10 ml kwasu mrówkowego i miesząc roztwór w temperaturze 0°-5°C w ciągu 40 minut dodaje stopniowo 1 g azotynu sodowego, po czym kontynuuje mieszanie w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Następnie mieszaninę traktuje się w sposób opisany w przykładzie V (2), otrzymując 1,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci karmelu o barwie bladożółtej.

IR  $\nu$  nujol maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1700, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70—1,80 (m,7H), 4,15 (t,2H), 5,10 (d,1H).

$[\alpha]_D^{26} = +8,0^\circ$  ( $c = 0,8$  w metanolu).

Przykład IX. Do roztworu 3,4 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butyl-3-D-glikopiranozylomocznika w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu i 60 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węglanu sodowego, chłodzi mieszaninę lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Następnie mieszaninę traktuje się w sposób opisany w przykładzie II, otrzymując 2,9 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie żółtej.

$[\alpha]_D^{26} = +8,0^\circ$  ( $c = 0,8$  w metanolu).

Przykład X. (1) 3,6 g D-glikozy, 2,5 g izobutyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie żółtej poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie żółtej.

IR  $\nu$  nujol maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1635, 1535, 1070, 1030

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (d,6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,7—2,3 (m,1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

(2) Do roztworu 3,4 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutyl-3-D-glikopiranozylomocznika w mieszaninie 70 ml czterowodorofuranu i 70 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węglanu sodowego i do chłodzonej lodem mieszaniny wprowadza się mieszając w ciągu 10 minut 5 g gazowego czterotlenku azotu. Następnie mieszaninę traktuje się w sposób opisany w przykładzie II, otrzymując 2,8 g 1-(chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie żółtej.

IR  $\nu$   $\text{CHCl}_3$  maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1700, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (d,6H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,8—2,3 (m,1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4,15 (t,2H, $-\text{N}(\text{NO})-\text{CH}_2-$ )

$[\alpha]_D^{18} = -12,1^\circ$  ( $c = 1,4$  w metanolu).

Przykład XI. (1) 3,6 g D-glikozy, 2,1 g n-pentyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i brązowej barwie poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 6,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i brązowej barwie.

IR  $\nu$   $\text{CHCl}_3$  maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1540, 1070

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70—2,00 (m, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ).

(2) 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentyl-3-D-glikopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu i 60 ml chlorku metylenu, dodaje 15 g bezwodnego węglanu sodowego, chłodzi lodem mieszaninę i w ciągu 10 minut wprowadza do niej 5 g gazowego czterotlenku azotu. Następnie mieszaninę obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 3,1 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-pentyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu$   $\text{CHCl}_3$  maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1690, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70—2,00 (m,9H, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 4,15 (t,2H, $-\text{N}(\text{NO})-\text{CH}_2-$ )

$[\alpha]_D^{25} = +3,3^\circ$  ( $c = 1,0$  w metanolu).

Przykład XII. (1) 3,6 g D-glikozy, 2,5 g n-heksyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i brązowej barwie poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 6,8 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-heksyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie brązowej.

IR  $\nu$   $\text{CHCl}_3$  maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1520, 1080, 1040.

(2) 4,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-heksyl-3-D-glikopiranozylomocznika rozpuszcza się w 15 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury  $0^\circ-5^\circ\text{C}$  i mieszając dodaje w ciągu 1 godziny 2,4 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Otrzymaną mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 1,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-heksyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji oleju i żółtej barwie.

IR  $\nu$   $\text{CHCl}_3$  maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1700, 1495, 1080

NMR ( $\text{CHCl}_3$ ) $\delta$ : 0,70—1,60 (m, $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ )

$[\alpha]_D^{26} = +4,4^\circ$  ( $c = 1,2$  w metanolu).

Przykład XIII. Do roztworu 3,7 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-heksyl-3-D-glikopiranozylomocznika w mieszaninie 69 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węglanu sodowego, chłodzi mieszaninę lodem i w ciągu 10 minut wprowadza się 5 g gazowego czterotlenku azotu. Traktując dalej mieszaninę w sposób opisany w przykładzie II, otrzymuje się 3,1 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-heksyl-3-D-glikopiranozylomocznika w postaci oleju o barwie żółtej.

$[\alpha]_D^{26} = +4,4^\circ$  ( $c = 1,2$  w metanolu).

Przykład XIV. (1) 3,6 g D-glikozy, 1,5 g n-propyl-3-D-glikopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i brązowej barwie poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propyl-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$  nujol maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1635, 1530, 1070, 1040

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,95 (t,3H, $\text{CH}_3$ ), 1,70—2,10 (m,2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

(2) 6,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propyl-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w 15 ml kwasu mrówkowego, chłodzi roztwór do temperatury  $0^\circ-5^\circ\text{C}$  i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 1 godziny 4,2 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 1,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propyl-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i białej barwie.

IR  $\nu$  ciecz maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3380, 1690, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (t,3H, $\text{CH}_3$ ), 1,60—2,00 (m,2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )

$[\alpha]_D^{23} = +18,0^\circ$  ( $c = 1,0$  w metanolu).

Przykład XV. Do roztworu 3,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propyl-3-D-galaktopiranozylomocznika w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węglanu sodowego, chłodzi mieszaninę lodem i mieszając wprowadza do niej w ciągu 10 minut 5 g

gazowego czterotlenku azotu. Następnie poddaje się mieszaninę obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie bladeżółtej.

$[\alpha]_D^{23} = +18,0^\circ$  ( $c = 1,0$  w metanolu).

Przykład XVI. (1) 3,6 g D-galaktozy, 2,4 g izopropyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{nujol} \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1535, 1050

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 1,38 (d, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

(2) 6,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropylo-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w 20 ml kwasu mrówkowego, chłodzi roztwór do temperatury 0°–5°C i mieszając dodaje stopniowo 4,2 g azotynu sodowego, po czym kontynuuje się mieszanie w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie V (2), otrzymuje się 1,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izopropylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie bladeżółtej.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{CHCl}_3 \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1690, 1070

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 1,40 (d, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4,16 (t, 2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>-)

$[\alpha]_D^{20} = +21,1^\circ$  ( $c = 0,9$  w metanolu).

Przykład XVII. (1) 3,6 g D-galaktozy, 1,8 g n-butyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie V (1), otrzymując 5,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w postaci bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{nujol} \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1540, 1070, 1030

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,8–1,90 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

(2) 4,8 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w 15 ml kwasu mrówkowego, roztwór chłodzi do temperatury 0°–5°C i mieszając dodaje w ciągu 1 godziny stopniowo 2,4 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Otrzymaną mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 1,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w postaci proszku o barwie żółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 44–46,5°C.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{CHCl}_3 \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1700, 1495, 1080

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 0,80–1,90 (m, 7H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,20 (t, 2H, -N(NO)CH<sub>2</sub>).

$[\alpha]_D^{26} = +16,4^\circ$  ( $c = 1,0$  w metanolu).

Przykład XVIII. Do roztworu 3,4 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu z 80 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węgla sodowego, chłodzi mieszaninę lodem i w ciągu 10 minut wprowadza do niej 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę traktuje się następnie w sposób opisany w przykładzie II, otrzymując 2,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w postaci proszku

o barwie żółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 44–46,5°C.

Przykład XIX. (1) Mieszaninę 3,6 g D-galaktozy, 2,0 g izobutyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{nujol} \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1540, 1070

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,93 (d, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,75–2,20 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

(2) 7,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w 15 ml kwasu mrówkowego, roztwór chłodzi do temperatury 0°–5°C i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 1 godziny 5,0 azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Mieszaninę traktuje się dalej w sposób opisany w przykładzie V (2), otrzymując 2,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w postaci proszku o barwie bladeżółtej, topniejącego w temperaturze 43–53°C.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{ciecz} \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3380, 1695, 1090.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 0,95 (d, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,80–2,25 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$[\alpha]_D^{23} = -3,6^\circ$  ( $c = 1,0$  w metanolu).

Przykład XX. Do roztworu 3,4 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu z 80 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi mieszaninę lodem i wprowadza do niej w ciągu 10 minut 5 g gazowego czterotlenku azotu. Następnie mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w postaci proszku o barwie żółtej, topniejącego w temperaturze 48–53°C.

$[\alpha]_D^{25} = -3,4^\circ$  ( $c = 1,0$  w metanolu).

Przykład XXI. (1) 3,6 g D-galaktozy, 5 g II-rzęd. butyloaminy i 3,0 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-II-rzęd. butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu barwy bladebrązowej.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{ciecz} \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3360, 1630, 1535, 1090.

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,20 (d, 3H, CH-CH<sub>3</sub>), 1,30–1,75 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

(2) 7,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-II-rzęd. butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w 20 ml kwasu mrówkowego, roztwór chłodzi do temperatury 0°–5°C i mieszając dodaje stopniowo 5,0 g azotynu sodowego, po czym miesza w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie poddaje się mieszaninę obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 1,7 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-II-rzęd. butylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu barwy bladeżółtej.

IR  $\nu$   $\begin{matrix} \text{ciecz} \\ \text{maks.} \end{matrix}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1690, 1070.

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,35 (d, 3H, CH-CH<sub>3</sub>), 1,55–2,00 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$[\alpha]_D^{20} = +13,8^\circ$  ( $c = 1,3$  w metanolu)

Przykład XXII. (1) 3,6 g D-galaktozy, 2,3 g n-pentyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1535, 1060

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,75—2,00 (m,  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ).

(2) Do roztworu 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w 80 ml czterowodorofuranu i 80 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi mieszaninę lodem i w ciągu 10 minut wprowadza do niej 5 g gazowego czterotlenku azotu. Następnie, poddaje się mieszaninę obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,7 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-pentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie żółtej.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1690 1090

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70—2,00 (m, 9H,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ),  
4,15 (t, 2H,  $-\text{N}(\text{NO})\text{CH}_2$ )

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +11,4^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład XXIII. (1) 3,6 g D-galaktozy, 2,3 g izopentyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddane się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1535, 1060

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,87 (d, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,20—2,00 (m, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

(2) Do roztworu 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika w 80 ml czterowodorofuranu i 80 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi mieszaninę lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Traktując dalej mieszaninę w sposób opisany w przykładzie II, otrzymuje się 2,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izopentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie żółtej.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3380, 1690, 1090

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,89 (d, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,20—1,90 (m, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ )

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3,2^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład XXIV. (1) 3,6 g D-galaktozy, 3,5 g neopentyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-neopentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1540, 1070

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

(2) 3,6 g 1-(2-chloroetylo)-3-neopentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu i do otrzymanego roztworu dodaje 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi się mieszaninę lodem i w ciągu 10 minut wprowadza do niej 5 g gazowego czterotlenku azotu. Następnie mieszaninę poddaje się obróbce w sposób opisany w przykła-

dzie II, otrzymując 2,9 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-neopentylo-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1705, 1075, 1045

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +48,7^\circ$  (c = 0,94 w metanolu).

Przykład XXV. (1) 3,6 g D-galaktozy, 1,5 g 2-propenyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propenylo)-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1640, 1535, 1070

NMR: nie można było oznaczyć.

(2) 3,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propenylo)-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu i do roztworu dodaje się 15 g bezwodnego węgla amonowego, po czym chłodzi się mieszaninę lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 5 g gazowego tlenku azotu. Następnie mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(2-propenylo)-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{CHCl}_3}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1700, 1090

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13,1^\circ$  (c = 1,1 w metanolu).

Przykład XXVI. (1) 3,6 g D-galaktozy, 1,4 g propynyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propynylo)-3-D-galaktopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1535, 1050

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 2,80 (m,  $-\text{C}=\text{CH}$ ).

(2) 3,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propynylo)-3-D-galaktopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu i dodaje 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi się mieszaninę lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 5 g gazowego czterotlenku azotu. Następnie mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(2-propynylo)-3-D-galaktopiranozylomocznika w postaci proszku o barwie bladej żółtej.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3370, 3280, 1690, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 2,75 (m, 1H,  $-\text{C}=\text{CH}$ ), 5,10 (d, 1H,  $\text{C}_1-\text{H}$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9,2^\circ$  (c = 1,1 w metanolu).

Przykład XXVII. (1) 3,0 g D-ribozy, 1,0 g metyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie I (1), otrzymując 4,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-D-rybofuranazyloamocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1635, 1540, 1050

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 3,08 (s,  $\text{CH}_3$ ).

(2) 2 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-D-rybofuranazyloamocznika rozpuszcza się w 10 ml kwasu mrówkowego, roztwór chłodzi do temperatury  $0^\circ-5^\circ\text{C}$  i w ciągu 1 godziny dodaje stopniowo 1,1 g azotynu

sodowego, mieszając, po czym miesza się dalej w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie I (2), otrzymując 1,4 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-D-rybofuranosylomocznika w postaci proszku o barwie żółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 57°—60°C.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$   $\text{CHCl}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1690, 1060

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 3,10 (s,3H, $\text{CH}_3$ ), 5,30 (d,1H, $\text{C}_1$ -H)

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -35,2^\circ$  (c = 1,1 w metanolu).

Przykład XXVIII. Do roztworu 2,7 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-D-rybofuranosylomocznika w 80 ml czterowodorofuranu i 80 ml chlorku metylenu dodaje się 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi roztwór lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Otrzymaną mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,1 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-D-rybofuranosylomocznika w postaci proszku o barwie żółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 57—60°C.

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -35,2^\circ$  (c = 1,1 w metanolu).

Przykład XXIX. (1) 3,9 g D-rybozy, 1,9 g n-butyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-rybofuranosylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$   $\text{CHCl}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1535, 1060

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70—1,90 (m,-( $\text{CH}_2$ ) $_2$  $\text{CH}_3$ )

(2) 3,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-rybofuranosylomocznika rozpuszcza się w 10 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury 0°—5°C i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 1 godziny 1,5 g azotynu sodowego, po czym miesza się dalej w ciągu 1 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie V (2), otrzymując 1,4 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-rybofuranosylomocznika o konsystencji karmelu i barwie żółtej.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$  ciec. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1700, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70—2,00 (m,7H,-( $\text{CH}_2$ ) $_2$  $\text{CH}_3$ ), 5,20 (d,1H, $\text{C}_1$ -H).

$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -3,0^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład XXX. (1) 3,6 g D-mannozy, 1,8 g n-butyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-mannopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$  nujol ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1540, 1070, 1030

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,7—1,9 (m,7H,-( $\text{CH}_2$ ) $_2$  $\text{CH}_3$ ), 5,1—5,3 (m,1H, $\text{C}_1$ -H).

(2) 3,4 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-mannopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu, dodając 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną traktuje się następnie w sposób opisany

w przykładzie II, otrzymując 2,9 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-mannopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$   $\text{CHCl}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1690, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,8—2,0 (m,7H,-( $\text{CH}_2$ ) $_2$  $\text{CH}_3$ ), 4,20 (t,2H,-N(NO) $\text{CH}_2$ -).

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +33,1^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład XXXI. 5,4 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-mannopiranozylomocznika rozpuszcza się w 20 ml kwasu mrówkowego, chłodzi roztwór lodem i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 2 godzin 3,5 g azotynu sodowego, po czym dodaje się 40 ml metanolu i 30 g bezwodnego węgla potasowego i miesza w ciągu 10 minut chłodząc lodem. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 1,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-mannopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +33,1^\circ$  (c = 1,2 w metanolu).

Przykład XXXII. (1) 3,0 g D-ksylozy, 1,5 g n-propyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-D-ksylopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$  nujol ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3370, 1640, 1520, 1040

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,85 (t,3H, $\text{CH}_3$ ), 1,45—1,95 (m,2H,- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

(2) 9,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-D-ksylopiranozylomocznika rozpuszcza się w 25 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury 0°—5°C i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 1 godziny 6,0 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 39 minut. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 3,7 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-D-ksylopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie bladej żółtej.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$   $\text{CHCl}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1695, 1070

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,85 (t,3H, $\text{CH}_3$ ), 1,40—1,90 (m,2H,- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 4,15 (t,2H,-N(NO)- $\text{CH}_2$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5,8^\circ$  (c = 1,6 w metanolu).

Przykład XXXIII. 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-D-ksylopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu z 80 ml chlorku metylenu i dodaje 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi się mieszaninę lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-D-ksylopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5,8^\circ$  (c = 1,6 w metanolu).

Przykład XXXIV. (1) 3,0 g D-ksylozy, 2,5 g izopropylaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropyl-3-D-ksylopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{\text{maks.}}$   $\text{CHCl}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3325, 1665, 1540, 1090



NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 1,35 (d,  $CH(CH_3)_2$ ).

(2) 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropyl-3-D-ksylopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu z 80 ml chlorku metylenu i dodaje 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi się lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną traktuje się w sposób opisany w przykładzie II, otrzymując 2,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitro-3-D-ksylopiranozylomocznika w postaci proszku o barwie żółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 50–55°C.

IR  $\nu_{maks.}^{CHCl_3}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400, 1700, 1075

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 1,35 (d, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4,15 (t, 2H, -N(NO)- $CH_2$ -)

$[\alpha]_D^{25} = +22,2^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład XXXV. (1) 3,0 g L-arabinozy, 1,5 g n-propyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{maks.}^{nujol}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400, 1645, 1540, 1070

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 0,90 (t, 3H,  $CH_3$ ), 1,40–1,90 (m, 2H, - $CH_2-CH_3$ ).

(2) 9,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-L-arabinopiranozylomocznika rozpuszcza się w 25 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury 0°–5°C i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 1 godziny 6,0 g azotu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 30 minut. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitro-3-n-propylo-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu_{maks.}^{CHCl_3}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400, 1695, 1080

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 0,90 (t, 3H, - $CH_3$ ), 1,40–1,90 (m, 2H, - $CH_2-CH_3$ )

$[\alpha]_D^{20} = +44,5^\circ$  (c = 1,2 w metanolu).

Przykład XXXVI. 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-L-arabinopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu z 80 ml chlorku metylenu i dodaje 15 g węgla sodowego, po czym chłodzi lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitro-3-n-propylo-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

$[\alpha]_D^{20} = +44,5^\circ$  (c = 1,2 w metanolu).

Przykład XXXVII. (1) 3,0 g L-arabinozy, 2,5 g izopropylaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie V (1), otrzymując 4,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropyl-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{maks.}^{CHCl_3}$  ( $cm^{-1}$ ): 3350, 1660, 1540, 1090

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 1,35 (d,  $CH(CH_3)_2$ ).

(2) 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropyl-3-L-arabinopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 80 ml czterowodorofuranu z 80 ml chlorku metylenu i dodaje 15 g bezwodnego węgla sodowego,

po czym chłodzi się lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,4 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitro-3-izopropyl-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu_{maks.}^{CHCl_3}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400, 1695, 1080

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 1,35 (d, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4,15 (t, 2H, -N(NO)- $CH_2$ -)

$[\alpha]_D^{29} = +64,4^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład XXXVIII. (1) 3,0 g L-arabinozy, 1,8 g izobutyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 4,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu_{maks.}^{CHCl_3}$  ( $cm^{-1}$ ): 3360, 1630, 1540, 1090

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 0,90 (d, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1,90–2,30 (m, 1H, - $CH(CH_3)_2$ ).

(2) 3,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-L-arabinopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu i 60 ml chlorku metylenu i dodaje 15 g bezwodnego węgla sodowego, po czym chłodzi się lodem i w ciągu 10 minut wprowadza 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie II, otrzymując 2,3 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitro-3-izobutylo-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i barwie bladożółtej.

IR  $\nu_{maks.}^{ciecz}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400, 1690, 1080

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 0,95 (d, 6H, - $CH(CH_3)_2$ ), 1,90–2,40 (m, 1H, - $CH(CH_3)_2$ ), 4,10 (t, 2H, -N(NO)- $CH_2$ -).

$[\alpha]_D^{20} = +28,0^\circ$  (c = 1,4 w metanolu).

Przykład XXXIX. (1) 4,5 g L-arabinozy, 2,5 g 2-propenyloaminy i 3,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie V (1), otrzymując 5,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propenylo)-3-L-arabinopiranozylomocznika w postaci bezbarwnego proszku.

IR  $\nu_{maks.}^{nujol}$  ( $cm^{-1}$ ): 3340, 1630, 1530, 1080

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 5,0–6,3 (m, 4H, - $CH=CH_2$ ,  $C_1-H$ ).

(2) 3,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propenylo)-3-L-arabinopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu, dodaje 15 g bezwodnego węgla sodowego, chłodzi lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 2,3 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitro-3-(2-propenylo)-3-L-arabinopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu_{maks.}^{CHCl_3}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400, 1700, 1080

NMR ( $D_2O$ ) $\delta$ : 4,9–6,3 (m, 4H, - $CH=CH_2$ ,  $C_1-H$ )

$[\alpha]_D^{20} = +12,8^\circ$  (c = 1,3 w metanolu).

Przykład XL. (1) 3,3 g L-ramnozy, 1,8 g n-butyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie V (1), otrzymując 4,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-L-ramnopiranozylomocznika rozpuszcza się w 10 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury

0°—5°C i mieszając dodaje się w ciągu 1 godziny 1,5 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie V (2), otrzymując 0,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-L-ramnopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

IR  $\nu$   $\frac{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1700, 1070

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 0,70—2,00 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) obok protonów CH<sub>3</sub> (1,1ppm,d).

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = -20,1° (c = 1,4 w metanolu).

Przykład XLI. 3,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-L-ramnopiranozylomocznika rozpuszcza się w mieszaninie 60 ml czterowodorofuranu z 60 ml chlorku metylenu, dodaje 15 g węgla sodowego i chłodząc lodem wprowadza w ciągu 10 minut 5 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie II, otrzymując 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-L-ramnopiranozylomocznika o konsystencji karmelu i żółtej barwie.

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = -20,1° (c = 1,4 w metanolu).

Przykład XLII. (1) Mieszaninę 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 0,9 metyloaminy i 20 ml metanolu utrzymuje się w zalutowanej rurze w temperaturze 60°C w ciągu 1 godziny, po czym odparowuje do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przemywa się eterem, otrzymując 7,1 g surowej [0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-metyloaminy, to jest 1-metyloamino-1-dezoksy-D-maltozy. Produkt ten rozpuszcza się w 50 ml metanolu, chłodzi do temperatury 0°—5°C i dodaje roztwór 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu w 10 ml czterowodorofuranu, po czym miesza się w pokojowej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Otrzymany roztwór odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i do pozostałości dodaje mieszaninę octanu etylu z eterem. Otrzymuje się 7,4 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-D-maltozylomocznika o konsystencji bezbarwnego, bezpostaciowego proszku.

IR  $\nu$   $\frac{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1535, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 3,15 (s, CH<sub>3</sub>).

(2) 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w 10 ml kwasu mrówkowego, chłodzi roztwór do temperatury 0°—5°C i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 40 minut 1,0 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie I (2), lecz stosując jako eluent chloroform-octan etylu-metanol (1:1:1). Otrzymuje się 1,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-D-maltozylomocznika w postaci proszku o barwie bladożółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 66—70°C.

IR  $\nu$   $\frac{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3300, 1700, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 3,12 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 4,15 (t, 2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>)

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +42,9° (c = 1,2 w metanolu).

Przykład XLIII. 4,6 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w mieszaninie 170 ml czterowodorofuranu 30 ml kwasu octowego i dodaje 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodzi się lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu, a następnie miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 20 minut. Mieszaninę reakcyjną traktuje się 200 ml n-heksanu, przesącza i z przesącza odparowuje rozpuszczalnik. Do pozostałości dodaje się 200 ml mieszaniny metanolu z eterem (1:20) i oddziela oleisty produkt. Produkt ten oczyszcza się chromatograficznie na żelu krzemionkowym, elując octanem etylu z chloroformem i metanolem (2:1:1). Otrzymuje się 3,35 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-D-D-maltozylomocznika w postaci proszku o bladożółtej barwie, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 66—70°C.

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +42,9° (c = 1,2 w metanolu).

Przykład XLIV. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 1,5 g n-propyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie XLII, otrzymując 8,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-D-maltozylomocznika o konsystencji bezbarwnego, bezpostaciowego proszku.

IR  $\nu$   $\frac{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1535, 1070

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 0,90 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,40—1,90 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

(2) 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w 20 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury 0°—5°C i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 1 godziny 1,5 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie I (2), elując mieszaniną chloroform-octan etylu-metanol (1:2:1). Otrzymuje się 0,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie bladożółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 59—62°C.

IR  $\nu$   $\frac{\text{KBr}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3380, 1690, 1050

NMR (D<sub>2</sub>O)δ: 0,91 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,4—1,9 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4,20 (t, 2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>).

[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +62,9° (c = 1,0 w metanolu).

Przykład XLV. 4,8 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo-(1→4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w mieszaninie 170 ml czterowodorofuranu z 30 ml kwasu octowego, dodaje 20 g bezwodnego octanu sodowego i chłodząc lodem oraz mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 3,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-[0-α-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-

-n-propylo-3-D-maltozomocznika w postaci proszku o barwie bladożółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 59—62°C.

$$[\alpha]_D^{26} = +62,0^\circ \quad (c = 1,0 \text{ w metanolu}).$$

Przykład XLVI. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 2,0 g izopropylaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie XLII (1), otrzymując 7,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropyl-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-izopropyl-3-D-maltozylomocznika, stanowiącego bezbarwny, bezpostaciowy proszek.

IR  $\nu$  <sub>maks.</sub> <sup>nujol</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1620, 1540, 1070, 1040

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 1,20 (d, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

(2) 4,8 g 1-(2-chloroetylo)-3-izopropyl-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w mieszaninie 170 ml czterowodorofuranu z 30 ml kwasu octowego, dodaje 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodzi lodem, i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną traktuje się w sposób opisany w przykładzie XLIII, otrzymując 3,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izopropyl-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izopropyl-3-D-maltozylomocznika w postaci proszku o bladożółtej barwie, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 66—71°C.

IR  $\nu$  <sub>maks.</sub> <sup>nujol</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3400, 1700, 1080, 1040

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 1,36 (d, 2H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4,15 (t, 2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>-)

$$[\alpha]_D^{25} = +70,5^\circ \quad (c = 1,0 \text{ w metanolu}).$$

Przykład XLVII. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 2,2 g n-butyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-maltozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 91—95°C.

IR  $\nu$  <sub>maks.</sub> <sup>nujol</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1540, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,7—2,0 (m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

(2) 4,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w 10 ml kwasu mrówkowego, chłodzi do temperatury 0°—5°C i mieszając dodaje stopniowo w ciągu 50 minut 1,5 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie I (2), otrzymując 1,4 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie bladożółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 76—80°C.

IR  $\nu$  <sub>maks.</sub> <sup>nujol</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1700, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,70—1,90 (m, 7H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,25 (t, 2H, -N(NO)CH<sub>2</sub>-)

$$[\alpha]_D^{26} = +61,5^\circ \quad (c = 1,7 \text{ w metanolu}).$$

Przykład XLVIII. 4,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 30 ml kwasu octowego, dodaje 20 g bezwodnego octanu sodowego i następnie chłodzi lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną traktuje się w sposób opisany w przykładzie XLIII, otrzymując 3,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-maltozylomocznika, mającego postać proszku o barwie bladożółtej i topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 76—80°C.

$$[\alpha]_D^{26} = +61,5^\circ \quad (c = 1,7 \text{ w metanolu}).$$

Przykład XLIX. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 2,9 g izobutyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-D-maltozylomocznika w postaci bezbarwnego proszku, który topnieje z objawami rozkładu w temperaturze 86—90°C.

IR  $\nu$  <sub>maks.</sub> <sup>nujol</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1635, 1540, 1080, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,91 (d, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,80—2,25 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

$$[\alpha]_D^{20} = +72,3^\circ \quad (c = 0,8 \text{ w metanolu}).$$

(2) Do roztworu 4,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego dodaje się 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym mieszaninę chłodzi się lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną traktuje się w sposób opisany w przykładzie XLIII, otrzymując 2,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-D-maltozylomocznika w postaci proszku o barwie żółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 69—74°C.

IR  $\nu$  <sub>maks.</sub> <sup>nujol</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1695, 1080, 1040

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,90 (d, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,80—2,25 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4,20 (t, 2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>-).

$$[\alpha]_D^{20} = +51,7^\circ \quad (c = 2,5 \text{ w metanolu}).$$

Przykład L. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 2,5 g n-pentyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentylo-3-D-maltozylomocznika w postaci bezbarwnego proszku.

IR  $\nu$  <sub>maks.</sub> <sup>nujol</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1540, 1070

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,7—1,0 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,0—2,0 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

(2) Do roztworu 5,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika w 20 ml kwasu mrówkowego ochłodzi

dzonemu do temperatury 0°—5°C dodaje się stopniowo, mieszając w ciągu 1 godziny 2 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej temperaturze w ciągu 1,5 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie I (2), otrzymując 1,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-pentylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-pentylo-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie białozółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 71—75°C.

IR  $\nu$   $\overset{\text{KBr}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3370, 1685, 1050

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,7—1,0 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,0—2,0 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4,15 (t, 2H, -N(NO)-CH<sub>2</sub>-),

$[\alpha]_D^{26} = +58,4^\circ$  (c = 0,8 metanol).

Przykład LI. 5,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-pentylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylomocznika] rozpuszcza się w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego i dodaje 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodzi mieszaninę lodem i mieszając wprowadza do niej w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną traktuje się dalej w sposób opisany w przykładzie XLIII, otrzymując 3,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-pentylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-pentylo-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie białozółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 71—75°C.

$[\alpha]_D^{26} = +58,4^\circ$  (c = 0,8 w metanolu).

Przykład LII. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 3,0 g n-heksyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,3 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-heksylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-n-heksylo-3-D-maltozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku.

IR  $\nu$   $\overset{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1540, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,70—2,10 (m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>).

(2) 5,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-heksylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika rozpuszcza się w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 30 g kwasu octowego, dodaje 20 g bezwodnego octanu sodowego, chłodzi lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 4,2 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-heksylo-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-heksylo-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie białozółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 70—72°C.

IR  $\nu$   $\overset{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3300, 1690, 1080, 1040

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 0,70—2,10 (m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)

$[\alpha]_D^{25} = +60,3^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład LIII. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 1,5 g 2-propenyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,0 g 1-(2-chloroetylo)-

lo)-3-(2-propenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku.

IR  $\nu$   $\overset{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1645, 1540, 1070, 1030.

(2) Do roztworu 4,8 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-propenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego dodaje się 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodzi lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 3,2 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(2-propenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(2-propenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie żółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 67°C.

IR  $\nu$   $\overset{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3300, 1695, 1050

$[\alpha]_D^{17} = +41,3^\circ$  (c = 1,4 w metanolu).

Przykład LIV. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 2,8 g 2-metylo-2-propenyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie XLII (1), otrzymując 7,8 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-metylo-2-propenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-(2-metylo-2-propenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku.

IR  $\nu$   $\overset{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1535, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 1,78 (s, CH<sub>3</sub>).

(2) Do roztworu 4,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-metylo-2-propenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego dodaje się 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodzi lodem i mieszając wprowadza się w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 3,6 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(2-metylo-2-propenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloro)-1-nitrozo-3-(2-metylo-2-propenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie białozółtej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 76—80°C.

IR  $\nu$   $\overset{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1690, 1060, 1040

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 1,80 (s, CH<sub>3</sub>).

$[\alpha]_D^{24} = +58,1^\circ$  (c = 0,8 w metanolu).

Przykład LV. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 2,1 g 2-butenyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-butenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-glikopiranozylo]-mocznika, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-(2-butenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 71—75°C.

IR  $\nu$   $\overset{\text{nujol}}{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1640, 1530, 1070, 1030

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 1,75 (d, CH<sub>3</sub>).

(2) 4,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-(2-butenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka rozpuszcza się w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego, dodaje 20 g bezwodnego octanu sodowego, chłodzi lodem i mieszając wprowadza w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 3,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(2-butenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-2-butenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie bladej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 73–76°C.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1690, 1080

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 1,65 (d,  $\text{CH}_3$ )

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +43,0^\circ$  (c = 0,9 w metanolu).

Przykład LVI. (1) 7,2 g jednowodzianu D-maltozy, 2,0 g 3-butenyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-(3-butenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-(3-butenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1635, 1530, 1070, 1030

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 2,40–2,60 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

(2) Do roztworu 4,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-(3-butenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego dodaje się 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodząc lodem i mieszając wprowadza się w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 3,9 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(3-butenylo)-3-[0- $\alpha$ -D-glikopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-(3-butenylo)-3-D-maltozylomocznika, w postaci proszku o barwie bladej, który topnieje z objawami rozkładu w temperaturze 74°C.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3380, 1690, 1640, 1070, 1035

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 2,38–2,60 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  
4,18 (t, 2H,  $-\text{N}(\text{NO})-\text{CH}_2$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{28} = +59,2^\circ$  (c = 1,0 metanol).

Przykład LVII. (1) 7,2 jednowodzianu D-laktozy, 1,9 g n-butyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-[0- $\alpha$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-D-laktozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1640, 1540, 1080, 1040

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70–1,90 (m,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ).

(2) Do roztworu 5,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-[0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka w 20 ml kwasu mrówkowego ochłodzonego do temperatury 0°–5°C dodaje się mieszając w ciągu 1 godziny stopniowo 2 g azotynu sodowego, po czym miesza się w tej samej tempe-

raturze w ciągu 1 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie I (2), otrzymując 0,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-[0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-laktozylomocznika, w postaci proszku o barwie bladej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 90–95°C.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1690, 1080, 1050

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70–1,95 (m, 7H,  $-(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)$ ),  
4,20 (t, 2H,  $-\text{N}(\text{NO})-\text{CH}_2$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8,0^\circ$  (c = 0,8 w metanolu).

Przykład LVIII. Do roztworu 4,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-[0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego dodaje się 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodząc lodem i mieszając wprowadza się w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 3,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-[0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-D-laktozylomocznika w postaci proszku o barwie bladej, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 90–95°C.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8,0^\circ$  (c = 0,8 w metanolu).

Przykład LIX. (1) 7,2 g jednowodzianu D-laktozy, 2,5 g izobutyloaminy i 2,5 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie XLII (1), otrzymując 8,2 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-[0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-D-laktozylomocznika, w postaci bezbarwnego proszku, topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 99–103°C.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1630, 1525, 1070

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,90 (d, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,80–2,20 (m, 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

(2) Do roztworu 4,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-izobutylo-3-[0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka w mieszaninie 150 ml czterowodorofuranu z 20 ml kwasu octowego dodaje się 20 g bezwodnego octanu sodowego, po czym chłodząc lodem i mieszając wprowadza się w ciągu 10 minut 8 g gazowego czterotlenku azotu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie XLIII, otrzymując 4,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-[0- $\beta$ -D-galaktopiranozylo-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glikopiranozylo]-moczniaka, to jest 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-izobutylo-3-D-laktozylomocznika, mającego postać proszku o barwie żółtej i topniejącego z objawami rozkładu w temperaturze 87–92°C.

IR  $\nu_{\text{maks.}}^{\text{nujol}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1690, 1070

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,93 (d, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,85–2,20 (m, 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4,0^\circ$  (c = 1,0 w metanolu).

Przykład LX. (1) Do roztworu 1,5 g N-metyloetanoloaminy w 30 ml czterowodorofuranu ochłodzonego do temperatury 0°–5°C wkrapla się 2,1 g izocyjanianu 2-chloroetylu i miesza roztwór w tem-

peraturze pokojowej w ciągu 1,5 godziny, po czym odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-(2-hydroksyetylo)-mocznika o konsystencji bezbarwnego oleju.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3320, 1620, 1530

Widmo masowe (m/e): 182, 180 (M<sup>+</sup>).

(2) Do roztworu 0,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-(2-hydroksyetylo)-mocznika w 10 ml kwasu octowego dodaje się mieszając 0,9 g azotynu sodowego i miesza w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny, po czym ponownie dodaje się 0,5 g azotynu sodowego i miesza w pokojowej temperaturze w ciągu 4 godzin. Następnie suszy się mieszaninę przez wymrażanie i pozostałość oczyszcza chromatograficznie na żelu krzemionkowym, elując mieszaniną chloroformu z metanolem (10:1). Otrzymuje się 0,7 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-(2-hydroksyetylo)-mocznika o konsystencji oleju i barwie bladożółtej.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3400, 1700

NMR (CHCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 2,85 (s,1H,OH), 3,23 (s,3H,CH<sub>3</sub>),  
3,60—4,25 (m,8H,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl).

Widmo masowe (m/e): 211, 209 (M<sup>+</sup>).

Przykład LXI. (1) Do roztworu 2,1 g dwu-etanoloaminy w 30 ml czterowodorofuranu wkrapla się w temperaturze 0°—5°C 2,1 g izocyjanianu 2-chloroetylu i miesza w pokojowej temperaturze w ciągu 2 godzin, po czym mieszaninę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 4,2 g 1-(2-chloroetylo)-3,3-bis(2-hydroksyetylo)-mocznika w postaci bezbarwnego oleju.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3330, 1620, 1540.

(2) Do roztworu 4,0 g 1-(2-chloroetylo)-3,3-bis(2-hydroksyetylo)-mocznika w 30 ml kwasu octowego dodaje się mieszając 2,5 g azotynu sodowego i miesza w pokojowej temperaturze w ciągu 4 godzin, po czym mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie LX (2). Otrzymuje się 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3,3-bis(2-hydroksyetylo)-mocznika o konsystencji oleju i barwie żółtej.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3370, 1690

NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 3,40—4,00 (m,10H,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 4,10 (t,2H,-N(NO)CH<sub>2</sub>-),  
4,50 (szeroki s,2H,OH).

Przykład LXII. (1) Mieszaninę 3,3 g 3-chloro-1,2-dwuhydroksy-n-propanu i 20 ml 30% roztworu metyloaminy w metanolu pozostawia się w temperaturze pokojowej na okres 3 dni, po czym odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 4,2 g chlorowodoru N-metylo-2,3-dwuhydroksy-n-propyloaminy. Otrzymany surowy produkt oraz 3 g trójetyloaminy rozpuszcza się w 30 ml metanolu i do otrzymanego roztworu w temperaturze 0°—5°C wkrapla 3,2 g izocyjanianu 2-chloroetylu, po czym miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie roztwór odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość oczyszcza chromatograficznie na żelu krzemionkowym, elując mieszaniną chloroformu z octanem etylu i metanolem (3:1:1). Otrzymuje się 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-(2,3-dwuhydroksy-n-

-propylo)-mocznika o konsystencji bezbarwnego oleju.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3350, 1630, 1540

Widmo masowe (m/e): 210 (M<sup>+</sup> słabe), 143 (B<sup>+</sup>).

(2) Do roztworu 2,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-(2,3-dwuhydroksy-n-propylo)-mocznika w 10 ml kwasu octowego dodaje się mieszając 1,4 g azotynu sodowego, po czym miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie dodaje się 2 ml stężonego kwasu solnego i 1 g azotynu sodowego i miesza w tej samej temperaturze w ciągu 2 godzin. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie LX (2), ale eluuje się mieszaniną chloroformu z octanem etylu i metanolem (3:1:1). Otrzymuje się 1,5 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-(2,3-dwuhydroksy-n-propylo)-mocznika o konsystencji oleju o barwie bladożółtej.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3400, 1690

NMR (D<sub>2</sub>O) $\delta$ : 3,20, (s,3H,CH<sub>3</sub>) 3,40—3,90  
(m,7H,CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl),  
4,20 (t,2H,-N(NO)-CH<sub>2</sub>-), 4,78 (szeroki  
s,2H,OH).

Przykład LXIII. (1) 6,1 g 1-n-butyloamino-1-dezoksy-2,4-0-etylideno-D-erytrytu, wytworzonego z 2,4-0-etylideno-D-erytrozy metodą według I. Ziderman i E. Dimant, J. Org. Chem., 31, 223 (1966), rozpuszcza się w 20 ml 10% wodnego roztworu kwasu solnego i utrzymuje w temperaturze 80°C w ciągu 1 godziny, po czym mieszaninę odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 6,4 g surowego chlorowodoru 1-n-butyloamino-1-dezoksy-D-erytrytu. Produkt ten wraz z 3 g trójetyloaminy rozpuszcza się w 40 ml metanolu, chłodzi roztwór do temperatury 0°—5°C i wkrapla 3,2 g izocyjanianu 2-chloroetylu. Mieszaninę reakcyjną poddaje się obróbce opisanej w przykładzie LXII (1), otrzymując 5,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-(1-dezoksy-D-erytrotolilo)-mocznika o konsystencji bezbarwnego oleju.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3320, 1620, 1540, 1260, 1070.

(2) Do roztworu 3,1 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-(1-dezoksy-D-erytrotolilo)-mocznika w 10 ml kwasu mrówkowego dodaje się 1,4 g azotynu sodowego i miesza w temperaturze 0°—5°C w ciągu 3 godzin, po czym mieszaninę poddaje się obróbce opisanej w przykładzie LXII (2), otrzymując 2,0 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-(1-dezoksy-D-erytrotolilo)-mocznika o konsystencji oleju i barwie żółtej.

IR  $\nu$  ciec. maks. (cm<sup>-1</sup>): 3400, 1680, 1080

NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 0,80—1,80 (m,7H,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> = -23,5° (c = 0,9 w metanolu).

Przykład LXIV. (1) Mieszaninę 3,3 g 3-chloro-1,2-dwuhydroksy-n-propanu 8 g n-propyloaminy pozostawia się w pokojowej temperaturze na okres 5 dni, po czym odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 5,0 g chlorowodoru N-n-propylo-2,3-dwuhydroksy-n-propyloaminy. Produkt ten wraz z 3 g trójetyloaminy rozpuszcza się w 40 ml metanolu, chłodzi otrzymany roztwór do temperatury 0°—5°C i dodaje doń 3,2 g izocyjanianu 2-chloroetylu. Mieszaninę poddaje się obróbce

opisanej w przykładzie LXII (1), otrzymując 3,0 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-(2,3-dwuhydroksy-n-propylo)-mocznika o konsystencji bezbarwnego oleju.

IR  $\nu$  ciec. maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 300, 1620, 1530, 1260, 1050  
Widmo masowe ( $m/e$ ): 238 ( $M^+$  bardzo słabe),  
171 ( $B^+$ ).

(2) Do roztworu 3 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-propylo-3-(2,3-dwuhydroksy-n-propylo)-mocznika w 10 ml kwasu octowego dodaje się mieszając 1,5 g azotynu sodowego i następnie miesza w ciągu 4 godzin. Po obróbce mieszaniny w sposób podany w przykładzie LXII (2), otrzymuje się 1,7 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-propylo-3-(2,3-dwuhydroksy-n-propylo)-mocznika o konsystencji oleju i barwie żółtej.

IR  $\nu$  ciec. maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1685, 1080  
NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 0,90 (t, 3H,  $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ ), 1,30—2,00  
(m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

Przykład LXV. (1) Do roztworu 2,9 g N-metyloglikaminy w 50 ml metanolu ochłodzonego lodem dodaje się roztwór 1,6 g izocyjanianu 2-chloroetylu w 5 ml czterowodorofuranu, po czym miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny i następnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przekształca się z mieszaniny etanolu z octanem etylu, otrzymując 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-(1-dezoksy-D-glicytililo)-mocznika w postaci bezbarwnego produktu krystalicznego, topniejącego w temperaturze 88—90°C.

IR  $\nu$  nujol maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 3270, 1630, 1540.

(2) Do roztworu 1,9 g 1-(2-chloroetylo)-3-metylo-3-(1-dezoksy-D-glicytililo)-mocznika w 10 ml kwasu mrówkowego ochłodzonego do temperatury 0°—5°C dodaje się mieszając w ciągu 1 godziny 0,9 g azotynu sodowego, po czym miesza w tej samej temperaturze w ciągu 30 minut i następnie suszy przez wyrażanie. Pozostałość oczyszcza się chromatograficznie na żelu krzemionkowym, elując mieszaniną chloroformu z octanem etylu i metanolem (2:1:1). Otrzymuje się 0,7 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-metylo-3-(1-dezoksy-D-glicytililo)-mocznika o konsystencji karmelu i barwie bladożółtej.

IR  $\nu$  nujol maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3330, 1690, 1080  
NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 3,23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,20 (t, 2H,  $-\text{N}(\text{NO})-\text{CH}_2-$ )  
[ $\alpha$ ] $_D^{26} = -14,7^\circ$  ( $c = 1,1$  w metanolu).

Przykład LXVI. (1) 2,4 g N-n-butyloglikaminy wytworzonej przez hydrogenolizę 1-n-butyloamino-1-dezoksy-D-glikozy sposobem podanym przez F. Kagan i współpracowników, J. Am. Chem. Soc., 79, 3541 (1957) wraz z 1,1 g izocyjanianu 2-chloroetylu poddaje się reakcji opisanej w przykładzie LXV (1), otrzymując 3,5 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-(1-dezoksy-D-glicytililo)-mocznika o konsystencji bezbarwnego karmelu.

IR  $\nu$  ciec. maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350, 1620, 1540, 1080,

(2) Do ochłodzonego lodem roztworu 4 g 1-(2-chloroetylo)-3-n-butylo-3-(1-dezoksy-D-glicytililo)-mocznika w 15 ml kwasu mrówkowego dodaje się stopniowo 2,5 g ozotynu sodowego, po czym miesza się w ciągu 30 minut. Następnie mieszaninę poddaje

się obróbce opisanej w przykładzie LXV (2), ale jako eluent stosuje się mieszaninę chloroform-metanol (5:1). Otrzymuje się 1,8 g 1-(2-chloroetylo)-1-nitrozo-3-n-butylo-3-(1-dezoksy-D-glicytililo)-mocznika o konsystencji proszku i barwie bladożółtej. Produkt ten topnieje z objawami rozkładu w temperaturze 65—67°C.

IR  $\nu$  nujol maks. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300, 1700, 1130, 1090  
NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta$ : 0,70—0,90 (m, 7H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  
4,15 (t, 2H,  $-\text{N}(\text{NO})-\text{CH}_2$ ).  
[ $\alpha$ ] $_D^{26} = -17,8^\circ$  ( $c = 1,5$  w metanolu).

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy albo hydroksyalkilowy o 1—6 atomach węgla i  $R^2$  oznacza grupę aldopentofuranozylową, aldopentopiranozylową, aldoheksopiranozylową lub 0-aldoheksopiranozyl-(1→4)-aldoheksopiranozylową albo grupę o wzorze  $-\text{CH}_2(\text{CHOH}_n \text{CH}_2\text{OH}$ , w którym  $n$  oznacza liczbę 3 lub 4, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1$  i  $R^2$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się nitrozowaniu kwasem azotawym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję nitrozowania prowadzi się działając na związek o wzorze 2 solą lub estrem kwasu azotawego w obecności kwasu organicznego albo nieorganicznego, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze 0°—5°C.

3. Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy albo hydroksyalkilowy o 1—4 atomach węgla i  $R^2$  oznacza grupę o wzorze  $-\text{CH}_2(\text{CHOH}) \text{CH}_2\text{OH}$ , w którym  $n$  oznacza liczbę zero, 1 albo 2, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1$  i  $R^2$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się nitrozowaniu kwasem azotawym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję nitrozowania prowadzi się działając na związek o wzorze 2 solą lub estrem kwasu azotawego w obecności kwasu organicznego albo nieorganicznego, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze 0°—5°C.

5. Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  oznacza rozgałęziony rodnik alkilowy o 3—6 atomach węgla i  $R^2$  oznacza grupę aldopentofuranozylową, aldopentopiranozylową, aldoheksopiranozylową lub 0-aldoheksopiranozyl-(1→4)-aldoheksopiranozylową, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym  $R^1$  i  $R^2$  mają wyżej podane znaczenie, poddaje się nitrozowaniu trójtlenkiem azotu lub czterotlenkiem azotu.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że reakcję nitrozowania prowadzi się działając na związek o wzorze 2 trójtlenkiem azotu lub czterotlenkiem azotu w temperaturze 0°—5°C, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika.

7. Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym  $R^1$  oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym, za-

wierającym 1—6 atomów węgla i R<sup>2</sup> oznacza grupę aldopentofuranozyłową, aldopentopiranozyłową, aldoheksopiranozyłową lub 0-aldoheksopiranozylo-(→4)-aldoheksopiranozyłową, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mają wyżej podane znaczenie, poddaje się nitrozowaniu czterotlenkiem azotu.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że reakcję nitrozowania prowadzi się działając na związek o wzorze 2 czterotlenkiem azotu w temperaturze 0°—5°C, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika.

9. Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza rodnik alkenylowy lub alkinyłowy o 3—5 atomach węgla i R<sup>2</sup> oznacza grupę aldopentopiranozyłową, aldoheksopiranozyłową lub 0-aldoheksopiranozylo-(1→4)-aldoheksopiranozyłową, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mają wyżej podane znaczenie, poddaje się nitrozowaniu za pomocą kwasu azotawego, trójtlenku azotu albo czterotlenku azotu.

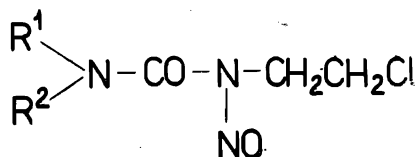
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że reakcję nitrozowania prowadzi się działając na związek o wzorze 2 solą lub estrem kwasu azotawego w obecności kwasu organicznego albo nieorganicznego, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze 0°—5°C, albo działając na związek o wzorze 2 trójtlenkiem azotu albo czterotlenkiem azotu w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze 0°—5°C.

11. Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy albo hydroksyalkilowy o 1—6 atomach węgla i R<sup>2</sup> oznacza grupę o wzorze -CH<sub>2</sub>(CHOH)-CH<sub>2</sub>OH, w którym n oznacza liczbę zero, 1, 2, 3 albo 4, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mają wyżej podane znaczenie poddaje się nitrozowaniu trójtlenkiem azotu lub czterotlenkiem azotu.

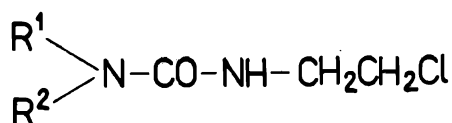
12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że reakcję nitrozowania prowadzi się działając na związek o wzorze 2 trójtlenkiem azotu lub czterotlenkiem azotu w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze -20°C do 20°C.

13 Sposób wytwarzania nowych pochodnych nitrozomocznika o ogólnym wzorze 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza rodnik hydroksyalkilowy o 1—6 atomach węgla i R<sup>2</sup> oznacza grupę aldopentofuranozyłową, aldopentopiranozyłową, aldoheksopiranozyłową lub 0-aldoheksopiranozylo-(1→4)-aldoheksopiranozyłową, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> mają wyżej podane znaczenie, poddaje się nitrozowaniu trójtlenkiem azotu lub czterotlenkiem azotu.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że reakcję nitrozowania prowadzi się działając na związek o wzorze 2 trójtlenkiem azotu lub czterotlenkiem azotu w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, w temperaturze -20°C do 20°C.



Wzór 1



Wzór 2