

บทที่ 2

การทดลอง



การวิเคราะห์ธาตุ (elemental analysis)

วิเคราะห์ธาตุ C, H, N, และ S โดยความร่วมมือของ ดร.วิลเลียม ดี. โครว์ (William D. Crow) แห่งภาควิชาเคมีมหาวิทยาลัยแห่งชาติ ออสเตรเลีย (Department of Chemistry Australian National University)

การหาลจุดหลอมเหลว (melting point)

ใช้เครื่องมือ " Fisher - Johns Melting Point Apparatus "

อินฟราเรด แอบซอร์พชัน สเปกโตร

ใช้เครื่องมือ " UNICAM SP 200 G Grating Infrared Spectrophotometer "

นิวเคลียร์แมกเนติก รีโซแนนซ์ สเปกโตร

ได้รับความร่วมมือจาก ดร.วิลเลียม ดี. โครว์ (William D. Crow) แห่งภาควิชาเคมีมหาวิทยาลัยแห่งชาติออสเตรเลียและ คณะวิทยาศาสตร์เคมี คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยมหิดล

สารเคมีที่ใช้

สารประกอบโรตาดีน และ แอลฟา-ดี-อะซีโตโบโรโมกลูโคสบางส่วนจากบริษัท ซิกมา-เคมีคัล (Sigma Chemical Co.) อนุพันธ์ของสารประกอบแอลดีไฮด์จากบริษัทแอลดริคส์เคมีคัล (Aldrich Chemical Co.) ซิลิกาเจลสำหรับ TLC ใช้ "Kieselgel G (Type 60)" และ สำหรับคอลัมน์โครมาโตกราฟีใช้ "Kieselgel 60, 70-230 mesh" จากบริษัท อี. เมร์ค (E. Merck Co.)

(1) การสังเคราะห์สารประกอบ 5 - เบนซิลิดีนโรดาณีน (5-benzylidenerhodanine) ละลาย 13.3 g. (0.1 mol.) ของสารประกอบโรดาณีนลงในกรดกลีเซอิก (glacial acetic acid) ที่ร้อนจำนวน 100 cm^3 เติม 24.6 g. (0.3 mol.) ของสารประกอบโซเดียมอะซิเตทที่ปราศจากน้ำ (anhydrous sodium acetate) จำนวนครึ่งหนึ่งของสารละลายแล้วเติม 10.61 g. (0.1 mol.) ของสารประกอบเบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde) ต้มก้นสารละลายแบบรีฟลักซ์ นาน 45 นาที ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เทผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดลงในน้ำจำนวน 500 cm^3 แยกด้วยกระดาษกรอง 1 ชิ้น กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้งได้สารทั้งหมด 19.42 g. (87.9 %) นำมาตกผลึกซ้ำด้วยตัวทำละลายเมทานอลจะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอมส้มจุดหลอมเหลว 205 - 207 $^{\circ}$ (จากรายงาน 208 - 209 $^{\circ}$) (95)

(2) การสังเคราะห์สารประกอบ 5 - (ออร์โท - คลอโรเบนซิลิดีน) โรดาณีน (5 - (o - chlorobenzylidene)rhodanine)

เติม 12.5 g. (0.15 mol.) ของสารประกอบโซเดียมอะซิเตทที่ปราศจากน้ำลงในสารละลายของสารประกอบโรดาณีนจำนวน 6.66 g. (0.05 mol.) ใน 100 cm^3 ของกรดกลีเซอิกที่ร้อน จำนวนครึ่งหนึ่งของสารละลายแล้วเติม 7 g. (0.05 mol.) ของสารประกอบออร์โท - คลอโรเบนซาลดีไฮด์ (o - chlorobenzaldehyde) ทำการต้มก้นสารละลายแบบรีฟลักซ์ (reflux) นาน 90 นาที ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เทผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงในน้ำจำนวน 500 cm^3 เก็บไว้ในตู้เย็น 1 คืน กรองตะกอนสีเหลืองที่แยกออกมาล้างตะกอนด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้งจนหมดกรด จะได้ตะกอนหนัก 11.30 g. (89.11 %) และทำการตกผลึกซ้ำ ในตัวทำละลายเมทานอลจะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองจุดหลอมเหลว 188 - 189 $^{\circ}$ (จากรายงาน 191 - 192 $^{\circ}$) (96)

(3) การสังเคราะห์สารประกอบ 5 - (พารา - คลอโรเบนซิลิดีน) โรดาณีน - (5 - (p - chlorobenzylidene)rhodanine)

ละลาย 6.66 g. (0.05 mol.) ของสารประกอบโรดาณีนและ 12.5 g. (0.15 mol.) ของสารประกอบโซเดียมอะซิเตทที่ปราศจากน้ำลงในกรดกลีเซอิกจำนวน 75 cm^3 จำนวนสารละลายแล้ว เติม 7.05 g. (0.05 mol.) ของสารประกอบพารา - คลอโรเบนซาลดีไฮด์ (p - chlorobenzaldehyde) ต้มก้นสารละลายแบบรีฟลักซ์นาน 1 ชม. ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงในน้ำจำนวน 500 cm^3 ตั้งทิ้งค้างคืนไว้ในตู้เย็นกรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วย น้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้งจนหมดกรตจะได้สารหนักทั้งสิ้น 10.24 g. (80.13%) นำมาตกผลึกในตัวทำละลายเมทานอล จะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองจุดหลอมเหลว 224 - 226 $^{\circ}$ (จากรายงาน 227 $^{\circ}$) (97)

(4) การสังเคราะห์สารประกอบ 5 - (พารา - เมทอกซี เบนซิลิดีน) โรดาณีน (5 - (p - methoxybenzylidene) rhodanine)

เติมสารประกอบโซเดียมอะซิเตตที่ปราศจากน้ำจำนวน 12.5 g. (0.15 mol) ลงในสารละลายของสารประกอบโรดาณีนจำนวน 6.66 g. (0.05 mol) ใน 100 cm^3 ของกรดเกลือไฮดรอกซีติกที่อุ่นจนร้อน จากนั้นไปจนกระทั่งสารละลายใสแล้วเติม 6.8 g. (0.05 mol) ของสารประกอบพารา - เมทอกซีเบนซาลดีไฮด์ (p - methoxybenzaldehyde) ลงไป ต้มก้นสารละลายแบบรีฟลักซ์นาน 45 นาที ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดลงในน้ำจำนวน 500 cm^3 . แยกเป็นทั้งไว้ 1 คืน กรองและล้างตะกอนที่ได้ทั้งหมด 7.40 g. (58.72 %) และนำมาตกผลึกในตัวทำละลายเมทานอล จะได้ผลึกรูปเข็มสีส้มจุดหลอมเหลว 250 - 252 $^{\circ}$ (จากรายงาน 251 - 252 $^{\circ}$) (98)

(5) การสังเคราะห์สารประกอบ 5 - (เมตา - ไนโตรเบนซิลิดีน) โรดาณีน (5 - (m - nitrobenzylidene) rhodanine)

ละลายสารประกอบโรดาณีนจำนวน 6.66 g. (0.05 mol) ลงในกรดเกลือไฮดรอกซีติกที่ร้อนจำนวน 75 cm^3 เติม 12.5 g. (0.15 mol) ของสารประกอบโซเดียมอะซิเตตที่ปราศจากน้ำอุ่นจนกระทั่งสารละลายใส เติม 6.75 g. (0.05 mol) ของสารประกอบ เมตา - ไนโตรเบนซาลดีไฮด์ (m - nitrobenzaldehyde) ลงไป และต้มก้นสารละลายแบบรีฟลักซ์นาน 1 ชม. ทั้งไว้ให้เป็นที่อุณหภูมิห้อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดลงในน้ำจำนวน 500 cm^3 แยกเป็นทั้งไว้ 1 คืน กรองตะกอนและล้างด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้งจนหมดกรต จะได้ตะกอนหนัก 7.83 g. (98.53%) ซึ่งนำมาตกผลึกซ้ำด้วยตัวทำละลายเมทานอลจะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง จุดหลอมเหลว 260 - 263 $^{\circ}$ d (จากรายงาน 263 $^{\circ}$ d) (99)

(6) การเตรียมสารประกอบ 2, 3, 4, 6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - แอลฟา - ดี - กลูโคไพราโนซิล โบรไมด์ (2, 3, 4, 6 - tetra - O - acetyl - α - D - glucopyranosyl bromide)

บรรจุ 200 g. ของอะซีติกแอนไฮไดรด์ลงในขวดสามคอขนาด 500 cm³. ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องคนอัตโนมัติ (automatic stirrer) และเทอร์โมมิเตอร์ ปรับให้อุณหภูมิอยู่ที่ 0° โดยแช่ในอ่างน้ำแข็ง ค่อย ๆ ผ่าน 70 % ของกรดเปอร์คลอริกจำนวน 1.2 cm³. ลงไปที่ละหยด ปรับอุณหภูมิของสารละลายให้สูงถึงอุณหภูมิห้องแล้วเติมสารประกอบ ดี - กลูโคสที่ปราศจากน้ำจำนวน 50 กรัม ลงไปที่ละส่วนให้หมดภายในเวลา 1 ชม. ด้วยอัตราเร็วที่ทำให้อุณหภูมิของสารละลายอยู่ในช่วง 30 - 40° ในขณะที่คนสารละลายอยู่ตลอดเวลา เติม 15 g. ของฟอสฟอรัสแดงลงไปหลังจากปรับอุณหภูมิของสารละลายให้อยู่ที่ 20° แล้วจึงเติมโบรมีน จำนวน 90 g. (29.5 cm³) ลงไปด้วยอัตราเร็วที่ทำให้อุณหภูมิของสารละลายไม่เกิน 20° เติมน้ำ 18 g. ลงไปที่ละหยดขณะที่คนสารละลายอยู่ตลอดเวลาและรักษาอุณหภูมิของสารละลายไม่เกิน 20° เป็นเวลานานครึ่งชั่วโมง คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องต่อไปอีก 2 ชั่วโมง แล้วจึงเติมคลอโรฟอร์มจำนวน 150 cm³. ลงไปกรองสารละลายผ่านใยแก้ว (glass wool) เทสารละลายที่กรองได้ลงในน้ำแข็งในขณะที่คนสารละลายไปด้วย แยกเอาชั้นของคลอโรฟอร์มออกมา และสกัดชั้นน้ำด้วยคลอโรฟอร์มจำนวน 50 cm³ อีกครั้งหนึ่ง รวมสารละลายในคลอโรฟอร์มทั้งหมด แล้วค่อย ๆ เติมสารประกอบโซเดียมโบคาร์บอเนต ลงไปที่ละส่วนจนกระทั่งสารละลายไม่มีฟองของกาซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นอีก ล้างสารละลายด้วยน้ำเย็นแล้วทำให้แห้งด้วยสารประกอบโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ ระเหยเอาคลอโรฟอร์มออกโดยเครื่องโรตาเวเปอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60° ในที่สุดจะได้สารเหนียวซึ่งนำไปตกผลึกในตัวทำละลายผสมอีเทอร์ - เฮกเซนอีเทอร์ - เฮกเซน ในอัตราส่วน 2 : 1 (ปริมาตรโดยปริมาตร) จำนวน 250 cm³. ซึ่งบรรจุอยู่ในมอร์ตาร์ (mortar) บดกระจายสารเหนียวในตัวทำละลายนี้ ตะกอนของสารประกอบแอลฟา - ดี - อะซีโตโบรมิโนกลูโคสจะค่อย ๆ ตกลงมา กรองตะกอนที่ได้ทั้งหมดและล้างด้วยอีเทอร์เย็น สารประกอบแอลฟา - ดี - อะซีโตโบรมิโนกลูโคสที่ได้มีจุดหลอมเหลว 82 - 85° (จากรายงาน 88 - 89°) (100)

(7) การเตรียมสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลิดีนโรดาณีน (N - (2,3,4,6 - tetra - 0 - acetyl - β - D - glucopyranosyl) - 5 - benzylidenerhodanine)

ละลาย 6.63 g. (0.03 mol) ของสารประกอบ 5 - เบนซิลิดีนโรดาณีนลงในตัวทำละลายอะซิโตนจำนวน 650 cm³ เติม 12.3 g. (0.03 mol) ของสารประกอบแอลฟา - ดี - อะซิโตโบรโมกลูโคส (α - D - acetobromoglucose) และตามด้วยสารละลาย 10 % โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) จำนวน 12 cm³ คนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน กรองตะกอนสีขาวที่อยู่ในสารละลายทิ้งไปแล้วระเหยเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศ (vacuum evaporator) ที่อุณหภูมิ 30 - 40° จะได้สารสีเหลืองซึ่งนำมาตกผลึกในตัวทำละลายเมทานอล จะได้ผลึกสีเหลือง นำมาตกผลึกในตัวทำละลายเมทานอล จะได้ผลึกสีเหลืองจำนวน 12.48 g. (75.45 %) จุดหลอมเหลว 192-194° (จากรายงาน 192-194°) (100)

(8) การเตรียมสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - (โอโท - คลอโรเบนซิลิดีน) โรดาณีน (N - (N - (2,3,4,6 - tetra - 0 - acetyl - β - D - glucopyranosyl) - 5 - (o - chlorobenzylidene) rhodanine)

ละลาย 7.73 g. (0.03 mol) ของสารประกอบ 5 - (โอโท - คลอโรเบนซิลิดีน) โรดาณีน (5 - (o - chlorobenzylidene) rhodanine) และ 12.3 g. (0.03 mol) ของสารประกอบอะซิโตโบรโมกลูโคส (acetobromoglucose) ลงในตัวทำละลายอะซิโตนจำนวน 500 cm³ คนกระทั่งสารละลายใส เติมสารละลาย 10 % โซเดียมไฮดรอกไซด์จำนวน 12 cm³ ลงไปคนสารละลายที่อุณหภูมิห้องนาน 4 วัน กรองสารละลายเพื่อเอาตะกอนสีขาวของโซเดียมโบรไมด์ทิ้งไป ระเหยเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศ (vacuum evaporator) ที่อุณหภูมิ 30 - 40° จะได้ตะกอนสีเหลืองซึ่งนำมาตกผลึกในตัวทำละลายเมทานอล - คลอโรฟอร์ม จะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองจำนวน 11.71 g. (72.32 %) จุดหลอมเหลว 201 - 202° (จากรายงาน 200 - 202°) (100)

(9) การเตรียมสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - (พารา - คลอโรเบนซิลดีน)โรดาณีน (N - (2,3,4,6 - tetra - O - acetyl - β - D - glucopyranosyl) - 5 - (p - chlorobenzylidene) rhodanine)

ละลาย 3.84 g. (0.015 mol) ของสารประกอบ 5 - (พารา - คลอโรเบนซิลดีน)โรดาณีน (5 - p - chlorobenzylidene) rhodanine) ลงในอะซิโตนจำนวน 300 cm³ เติม 6.15 g. (0.015 mol) ของสารประกอบอะซิโตโบรมิโกลูโคไซด์ เมื่อสารละลายใส่จึงเติมสารละลาย 10 % โซเดียมไฮดรอกไซด์จำนวน 6 cm³ ลงไป คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องนาน 3 วัน จะได้ตะกอนสีเหลืองแยกออกจากสารละลาย กรองตะกอนและล้างด้วยน้ำหลายครั้งเพื่อละลายเอาตะกอนของโซเดียมโบรมิเดต์ทิ้งไป ตกผลึกตะกอนที่ได้ด้วยเมทานอลจะได้ผลึกสีเหลืองจุดหลอมเหลว 226 - 228° (จากรายงาน 226 - 228°)⁽⁴⁰⁾ นำสารละลายที่ได้จากการกรองมาระเหยเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศ (vacuum evaporator) ที่อุณหภูมิ 30 - 40 ° จะได้ตะกอนสีเหลืองซึ่งนำมาตกผลึกในเมทานอล จะได้ผลึกสีเหลืองทั้งหมด 7.032 g. (80.1 %)

(10) การเตรียมสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - (พารา - เมทออกซีเบนซิลดีน)โรดาณีน (N - (2,3,4,6 - tetra - O - acetyl - β - D - glucopyranosyl) - 5 - (p - methoxybenzylidene) rhodanine)

เติมสารละลาย 10 % โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) จำนวน 6 cm³ ลงในสารละลาย 3.59 g. (0.015 mol) ของสารประกอบ 5 - (พารา - เมทออกซีเบนซิลดีน)โรดาณีน (5 - (p - methoxybenzylidene) rhodanine) และ 6.5 g. (0.015 mol) ของสารประกอบอะซิโตโบรมิโกลูโคไซด์ในตัวทำละลายอะซิโตนจำนวน 400 cm³ คนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) นาน 3 วัน จะได้ตะกอนสีเหลืองแยกออกมา กรองตะกอนที่ได้และล้างด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้ง นำตะกอนที่ได้มาตกผลึกในตัวทำละลายเมทานอล จะได้ผลึกสีเหลืองจุดหลอมเหลว 228 - 231° นำสารละลายที่ได้จากการกรองมาระเหยเอา

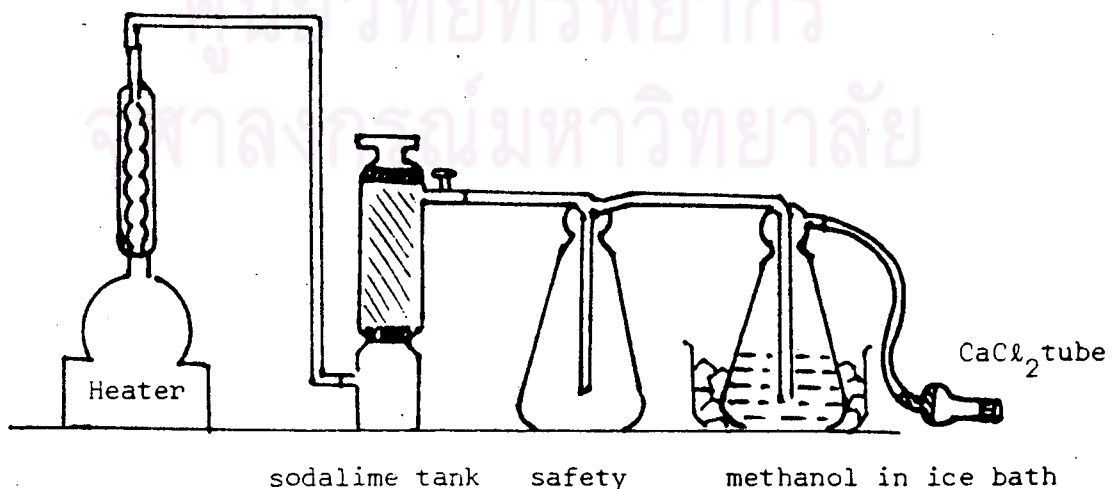
อะซิโตนออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ (vacuum evaporator) ที่อุณหภูมิ 30 - 40° นำตะกอนที่ได้มาตกผลึกในส่วทำละลายเมทานอล รวมผลิตรวมทั้งหมดได้ 3.7 g. (50.1 %)

(11) การเตรียมสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - (เมตา - ไนโตรเบนซิลิดีน)โรดาณีน (N - (2,3,4,6 - tetra - O - acetyl - β - D - glucopyranosyl) - 5 - (m - nitrobenzylidene) rhodanine)

ละลาย 5.40 g. (0.02 mol) ของสารประกอบ 5 - (เมตา - ไนโตรเบนซิลิดีน)โรดาณีน (5 - (m - nitrobenzylidene) rhodanine) และ 8.2 g. (0.02 mol) ของสารประกอบอะซิโตโบรโมกลูโคสลงในอะซิโตนจำนวน 400 cm³ จนกระทั่งสารละลายใสสีเข้ม 10 cm³ ของสารละลาย 10 % โซเดียมไฮดรอกไซด์ คนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 30 - 40° จะได้ตะกอนสีเหลืองซึ่งนำมาตกผลึกในส่วทำละลายเมทานอลจะได้ผลึกรูปเข็มสีเหลือง จุดหลอมเหลว 205 - 206° ผลิตรวมที่ได้ทั้งหมด 8.51 g. (71.58 %)

(12) การเตรียมสารละลายอิ่มตัวของแอมโมเนียหรือเอมีนในเมทานอลที่ 0° (101)

การเตรียมสารละลายแอมโมเนียหรือเอมีนให้อิ่มตัวในเมทานอลที่ 0° อาจทำได้โดยสดเตรียมเครื่องดังแสดงในรูปที่ 12.1

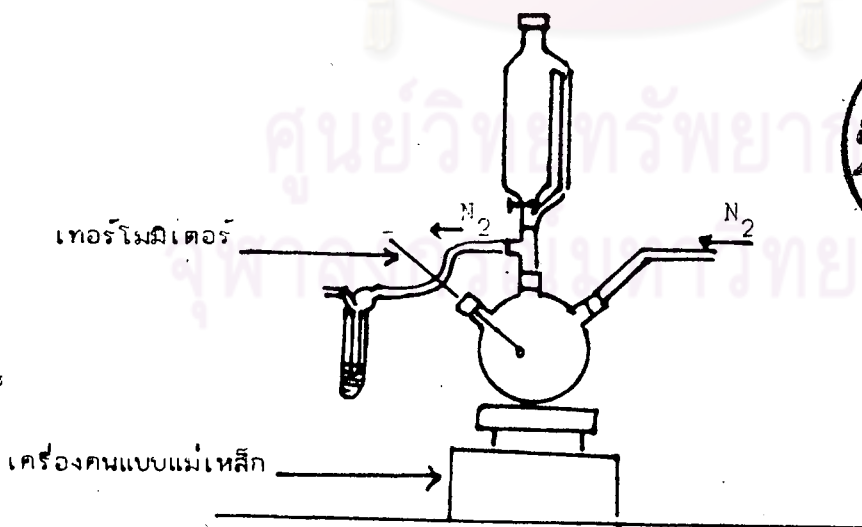


รูปที่ 12.1 รูปแสดงการเตรียมก๊าซแอมโมเนียหรือเอมีนให้อิ่มตัวในเมทานอลที่ 0°

ให้ความร้อนแก่สารละลายแอมโมเนียหรือดินจนกระทั่งกาชค้อย ๆ ถูกปล่อยออกมาตาม
 ท่อน้ำ (ใส่เม็ดโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปในการละลายด้วยเพื่อช่วยลดการละลายของกาชแอมโมเนีย
 หรือเอมีนในน้ำแล้วกาชดังกล่าวจะถูกปล่อยออกมาสูงขึ้น) แล้วผ่านมายังถังเก็บสารดูดน้ำซึ่งใช้โซดาไลม์
 (sodalime) สำหรับกาชแอมโมเนีย และเม็ดโซเดียมไฮดรอกไซด์สำหรับกาชเอมีน จากนั้นกาชจะ
 ผ่านมายังขวดแก้วนิริย แล้วผ่านไปยังตัวทำลายเมทานอลที่ 0° โดยแฉ่วไว้ในถังน้ำแข็งปนเกลือ

(13) การแอมโมโนไลซิสของสารประกอบเอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ -
 อะซีทิล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลิดีนโรดาณีน (ammonolysis of N -
 (2,3,4,6 - tetra - O - acetyl - β - D - glucopyranosyl) 5 - benzylidene
 rhodanine)

บรรจุสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - เบตา - ดี -
 กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลิดีนโรดาณีนจำนวน 5 g. (0.01 mol) ลงในขวด 3 คอขนาด
 500 cm³ ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมมิเตอร์และทางเข้าออกของกาชไนโตรเจนดังแสดงในรูป 12.2
 ค้อย ๆ ผ่านสารละลายอิมตัวของกาชแอมโมเนียในเมทานอลที่ 0° ลงไปช้า ๆ ภายใต้บรรยากาศ
 ไนโตรเจน



รูปที่ 12.2

คนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 20° นาน 20 ชม. จะได้สารละลายสีเหลืองใส ระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศ (vacuum evaporator) ที่อุณหภูมิ $30 - 40^{\circ}$ จะได้สารเหนียวสีน้ำตาลอ่อนซึ่งนำมาตกผลึกในตัวทำละลายผสมระหว่างอะซิโตน และเอทานอลที่ปราศจากน้ำในอัตราส่วน 3:1 จะได้สารสีขาวจำนวน 1.1 g. (60.15 %) นำมาตกผลึกอีกครั้งด้วยตัวทำละลายเอทานอลที่ปราศจากน้ำจะได้สารสีขาวมีลักษณะเป็นอะมอร์ฟัส (amorphus) สีขาวจุดหลอมเหลว $210-212^{\circ}$ (จากรายงาน $210-212^{\circ}$) (40) ของสารประกอบ เอน - กลูโคไพราโนซิลไรโอยูเรีย (N - gluco-pyranosylthiourea) นำสารละลายที่เหลือจากการตกผลึก (mother liquor) ของสารประกอบไกลโคซิลไรโอยูเรียมาระเหยเอาตัวทำละลายออกแล้วเอาสารผสมที่ได้มาแยกโดยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟี (column chromatography) โดยใช้ซิลิกาเจล (Kieselgel 60, 70-230 mesh) เป็นแอดซอร์เบนต์ (adsorbent) ตัวทำละลายที่ใช้ผ่านคอลัมน์คือนอร์มอลเฮกเซน-คลอโรฟอร์ม ในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยเริ่มตั้งแต่ 100 % นอร์มอลเฮกเซน, 5% คลอโรฟอร์ม - เอน - เฮกเซน, 10 % คลอโรฟอร์ม - เอน - เฮกเซน ไปจนถึง 100 % คลอโรฟอร์ม ในที่สุดจะได้สารประกอบไรโอยูเรีย (thiourea) ซึ่งออกมาในส่วนของ 30 % คลอโรฟอร์ม - เอน - เฮกเซน และนำมาตกผลึกในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม - เอน - เฮกเซน จะได้สารสีขาวจุดหลอมเหลว $179 - 180^{\circ}$ (จากรายงาน $180 - 181^{\circ}$) (102) จำนวน 330.3 mg. (30.12 %)

ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของสารประกอบ เอน - กลูโคไพราโนซิลไรโอยูเรีย (N - gluco-pyranosylthiourea)

อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) : ν 3500 (-OH), 3400 (-NH₂), 3220 (-NH), 1650(-NH₂), 1030 (C = S) และ 910 (β - form) cm⁻¹

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)(DMSO) : δ 3 - 5 (glucose), 7.2 (S1H, -NH-), 7.9 (d 1H, -NH₂) พี.พี.เอ็ม.

ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของสารประกอบไรโอยูเรีย (thiourea)

อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) : ν 3500 (-OH), 3400 (-NH₂), 1650(-NH₂) 1070 (C = S) cm⁻¹

(14) การเอมีโนไลซิสของสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลดีนโรดาโนด้วยเมทิลามีน (aminolysis of N - (2,3,4,6 - tetra - O - acetyl - β - D-glucopyranosyl) - 5 - benzylidene - rhodanine with methylamine)

บรรจุสารประกอบเอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลดีนโรดาโนจำนวน 5 g. (0.01 mol) ลงในขวด 3 คอ ขนาด 500 cm³ ซึ่งต่อเข้ากับทางเข้าออกของเครื่องไนโตรเจน ค่อย ๆ ผ่านสารละลายอิ่มตัวของกาซ เมทิลามีนในเมทานอลที่ 0° ลงไปช้า ๆ ในบรรยากาศของกาซไนโตรเจน คนสารละลายด้วย เครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 25° นาน 30 นาทีจะได้สารละลาย สีเหลืองใส ระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศที่อุณหภูมิ 30 - 40° นำผลที่ได้ มาตกตะกอนโดยใช้สารละลายผลัมเมทานอล-คลอโรฟอร์ม จะได้ตะกอนสีขาวหนัก 1.38 g. (55.7 %) ตกผลึกในตัวทำละลายเมทานอลที่ปราศจากน้ำจะได้สารสีขาวมีลักษณะเป็นอะมอร์ฟัส (amorphus) จุดหลอมเหลว 224 - 225° (จากรายงาน 224 - 225°) (103) และสารตัวนี้ คือ เอน - (เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เอน - (เมทิล)ไธโอยูเรีย (N - (β - D - glucopyranosyl) - N' - methylthiourea) นำสารละลายที่ได้หลังจากการกรองตะกอนของ ผลิตภัณฑ์มาระเหยตัวทำละลายออก แล้วนำผลที่ได้มาแยกเอาสารประกอบไดเมทิลไธโอยูเรีย (dimethylthiourea) ออกมาโดยวิธีคอสัมโครมาโตกราฟี ใช้ซิลิกาเจล (Kieselgel 60, 70-230 mesh) เป็นแอดซอร์เบนท์ (adsorbent) ตัวทำละลายที่ใช้ผ่านคอสัม (eluent) คือ 100 % เอน - เอกเซน, 5% คลอโรฟอร์ม - เอน - เอกเซน, 10 % คลอโรฟอร์ม - เอน - เอกเซน แล้วเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของคลอโรฟอร์ม - เอน - เอกเซนขึ้นไปเรื่อย ๆ จนถึง 100 % คลอโรฟอร์ม ในที่สุดจะได้ผลึกรูปเข็มสีขาวจุดหลอมเหลว 117 - 119° (จากรายงาน 118-119°) (104) จำนวน 301.6 mg. (28.7 %)

ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของสารประกอบ เอน - (เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เมทิลไธโอยูเรีย

อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) : ν 3450 (-OH), 3320 (-NH-), 1010 (-C = S), ..
900 (β - form) cm^{-1}

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (DMSO) : δ 2.7 (d 3H, -CH₃), 7.5(1H,
-NH-), 7.8(1H, -NH-)

การวิเคราะห์ธาตุ C, H, N, S ของ C₈H₆N₂O₅S

% ธาตุจากการคำนวณ ; C, 38.10 ; H, 6.35

N, 11.11 ; S, 12.70

% ธาตุจากการวิเคราะห์ C, 37.89 ; H, 6.49

N, 10.80 ; S, 12.65

ข้อมูลทางสเปกโตรสโกปีของสารประกอบไดเมทิลโรโอยูเรีย (N,N'-dimethyl thiourea)

อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) : ν 3480 (-OH), 3100(-NH-), 1040(C = S) cm^{-1}

(15) การเอมีโนไลซิสของสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล -
เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลดีนโรดาโนด้วยเอทิลามีน (Aminolysis of N -
(2,3,4,6 - tetra - O - acetyl - β - D - glucopyranosyl) - 5 - benzylidene-
rhodanine with ethylamine)

ค่อย ๆ ผ่านสารละลายอิ่มตัวของเอทิลามีนในเอทานอลที่ 0° ลงไปในขวด 3 คอ
ขนาด 500 cm^3 ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมมิเตอร์และทางเข้าออกของก๊าซไนโตรเจนภายในบรรจุสาร
ตั้งต้นจำนวน 5 g. (0.01 mol) คนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
ที่อุณหภูมิ 25° นาน 30 นาทีจะได้สารละลายสีเหลืองใส ระเหยเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหย
ภายใต้สูญญากาศ (vacuum evaporator) แล้วนำสารที่ได้จากปฏิกิริยามาแยกเพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์
โดยวิธีคอสัมน์โครมาโตกราฟี ซึ่งใช้ซิลิกาเจล (Kieselgel 60,70-230 mesh) เป็นแอตซอบเบนท์
ตัวทำละลายที่ใช้ผ่านคอสัมน์ (eluent) เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนตั้งแต่ 10 - 30 % เมทานอล-
คลอโรฟอร์ม ภายหลังการแยกจะได้สารสีขาวมีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มออกมาในส่วนของ 20 - 21 โดย

เก็บสารละลายที่ผ่านลงมาครั้งละ $\frac{1}{4}$ ของปริมาตรคอสัมน์ในเวลา 15 นาที นำสารที่ได้มาตกผลึกอีกครั้งในเอทานอล-คลอโรฟอร์มจะได้ผลึกรูปเข็มสีขาวจุดหลอมเหลว $117-119^{\circ}$ (จากรายงาน $117-119^{\circ}$) (103) และมีคุณสมบัติในการดูดความชื้น (hygroscopic) สารที่ได้คือ สารประกอบ เอน - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล - เอน' - เอทิลโรโอยูเรีย (N - β - D - glucopyranosyl - N' - ethylthiourea) จำนวน 312.3 มก. (12.5 %) ส่วนสารสีขาวอีกตัวหนึ่งได้ออกมาในครั้งที่ 4-6 มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มขาวหลังจากตกผลึกในตัวทำละลาย นอร์มอลเฮกเซน-คลอโรฟอร์มจุดหลอมเหลว $73-75^{\circ}$ (จากรายงาน $76-77^{\circ}$) (104) ซึ่งเป็นสารประกอบ เอน, เอน' - ไดเอทิลโรโอยูเรีย (N, N' - diethylthiourea) จำนวน 260.2 mg. (20.10 %)

ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของสารประกอบ เอน - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล - เอน' - เอทิลโรโอยูเรีย (N - β - D - glucopyranosyl - N' - ethylthiourea)

อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) : ν 3460(OH), 4220 (-NH-), 1010 (C = S), 900 (β - form) cm^{-1}

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (DMSO) : δ 1.2 (t 3H, $-\text{CH}_3$), 3.4(m2H, $-\text{CH}_2-$), 7.6 (1H, -NH-), 7.8 (1H, -NH-) พี.พี.เอ็ม (ppm)

การวิเคราะห์ธาตุ C, H, N, S ของ $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$

% ของธาตุจากการคำนวณ ; C, 40.6 ; H, 6.8 ; N, 10.5 ; S, 12.0

% ของธาตุจากการวิเคราะห์ ; C, 40.37 ; H, 6.72 ; N, 10.05 ; S, 12.3

ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของสารประกอบไดเอทิลโรโอยูเรีย (N, N' - diethylthiourea)

อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) : ν 3300 (-NH-), 1600(-NH) 1050(C = S) cm^{-1}

(16) การเอมีโนไลซิสสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีทิล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลดีนโรตาดีนด้วยิวทิลามีน (aminolysis of N-(2,3,4,6 - tetra - O - acetyl- β - D - glucopyranosyl) - 5 - benzylidenerhodanine with butylamine)

บรรจุสารตั้งต้นจำนวน 5 g. (0.01 mol) ลงในขวด 3 คอ ขนาด 500 g. ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมมิเตอร์และทางเข้าออกของก๊าซไนโตรเจน ค่อย ๆ ผ่านสารละลายอวิคลาไมน์ที่มากเกินพอในตัวทำละลายเมทานอลที่ 0° ($25 : 75 \text{ cm}^3$) ลงไปช้า ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน คนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 25° นาน 30 นาที จะได้สารละลายสีเหลืองใส ระเหยเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศ (vacuum evaporator) ที่อุณหภูมิ $40 - 50^{\circ}$ นำสารผสมที่ได้จากปฏิกิริยามาแยกด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีซึ่งใช้ซิลิกาเจล (Kieselgel 60, 70-230 mesh) เป็นแอดซอร์เบนต์ (adsorbent) ตัวทำละลายที่ใช้ผ่านคอลัมน์ (eluent) คือ นอร์มอลเฮกเซน, นอร์มอลเฮกเซน-คลอโรฟอร์ม ในอัตราส่วนต่าง ๆ ตั้งแต่ 100 % เฮกเซน - เฮกเซน, 10 % คลอโรฟอร์ม-เฮกเซน - เฮกเซน ไปจนถึง 100 % คลอโรฟอร์ม ในที่สุดจะได้สารสีขาวจำนวน 0.6 g. (30 %) ออกมาในส่วนที่ 2 - 4 ของสารละลายที่ผ่านลงมาส่วนละ $\frac{1}{4}$ ของปริมาตรคอลัมน์ในเวลา 15 นาที นำสารสีขาวที่ได้มาตกผลึกอีกครั้ง ในตัวทำละลายผสมนอร์มอลเฮกเซน - อีเทอร์ จะได้สารสีขาวแวววาวจุดหลอม $60 - 62^{\circ}$ (พบ. $63 - 65^{\circ}$) (105) มีคุณสมบัติดูดความชื้น (hygroscopic) ของสารประกอบ เอน, เอน' - ไดอิวทิลโรโอยูเรีย (N, N' - dibutylthiourea)

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ เอน, เอน ไดอิวทิลโรโอยูเรีย

อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) : 3160 (-NH-), 1550 (-NH-) 1070 (C = S) cm^{-1}

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (CDCl_3) : 1 (t6H, 2 - CH_3), 1.6 (m8H, 4 - CH_2 -) 3.5 (q4H, - CH_2 - N), 5.9 (s 2H, - NH-) cm^{-1}

(17) การเอมิโนไลซิสของสารประกอบ เอน - (2,3,4,6 - เตตระ - โอ - อะซีล - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล) - 5 - เบนซิลิดีนโรดาโนด้วยเบนซิลามีน (aminolysis of N - (2,3,4,6 - tetra - O - acetyl - β - D - glucopyranosyl) - 5 - benzylidenerhodanine with benzylamine)

ค่อย ๆ ผ่านสารละลายเบนซิลามีนที่มากเกินพอในเมทานอลที่ 0° ($25 : 75 \text{ cm}^3$ โดยปริมาตร) ลงในขวด 3 คอ ขนาด 500 cm^3 ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมมิเตอร์และทางเข้า

ออกของกาซไนโตรเจนภายในบรรจุสารตั้งต้นหนัก 5 g. (0.01 mol) คนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิ 25° นาน 30 นาที จะได้สารละลายสีเหลืองใส ระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสูญญากาศ (vacuum evaporator) ที่อุณหภูมิ 30 - 40° นำสารผลึกที่ได้มาแยกโดยวิธีคอสั่นโครมาโตกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจล (Kieselgel 60, 70-230 mesh) เป็นแอตซอบเบนที่ตัวทำละลายที่ใช้ผ่านคอสั่น (eluent) คือ นอร์มอลเฮกเซน-เอทิลอะซิเตท, เอทิลอะซิเตท, อะซิโตนในอัตราส่วนต่าง ๆ ตั้งแต่ 100 % นอร์มอลเฮกเซนไปจนถึง 100 % อะซิโตน ในที่สุดจะได้อะมอร์ฟัสสีขาวออกมาในส่วนของสารละลายที่ผ่านลงมาโดยเก็บสารละลายส่วนละ $\frac{1}{4}$ ของปริมาตรคอสั่น ในเวลา 15 นาที นำสารที่ได้มาตกผลึกในนอร์มอลเฮกเซน - เอทิลอะซิเตท จะได้ผลึกรูปเข็มสีขาวจุดหลอมเหลว 148-150° (mp. 149-151°) (106) ของสารประกอบ, เอน, เอน' - ไดเบนซิลไรโอยูเรีย (N, N' - dibenzylthiourea) ส่วนในแฟรคชันที่ 15 - 16 ในตัวทำละลายอะซิโตนจะได้ผลึกรูปเข็มสีขาวแวววาว จำนวน 580 mg. (27.15 %) จุดหลอมเหลว 112 - 115° มีคุณสมบัติดูดความชื้น (hygroscopic) ของสารประกอบ เอน - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล - เอน' - เบนซิลไรโอยูเรีย (N - β - D - glucopyranosyl - N' - benzylthiourea) จำนวน 172 mg. (47.54 %)

ข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของสารประกอบ เอน - เบตา - ดี - กลูโคไพราโนซิล - เอน' - เบนซิลไรโอยูเรีย

อินฟราเรดสเปกตรัม (หนูโกล) : ν 3480 (OH), 3280 (-NH-), 1010 (C = S), 900 (β - form), 700 - 750 (C - H bending of monosubstituted benzene) cm^{-1}

นิวเคลียร์แมกเนติกไรโซแนนซ์ (DMSO) : δ 3.4 (s2H, -CH₂-), 7.3 (s5H, ArH), 8 (m2H, -NH-)

การวิเคราะห์ธาตุ C, H, N, S ของ $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$

% ธาตุจากการคำนวณ ; C, 50.53 ; H, 6.02 ; N, 8.42 ; S, 9.62

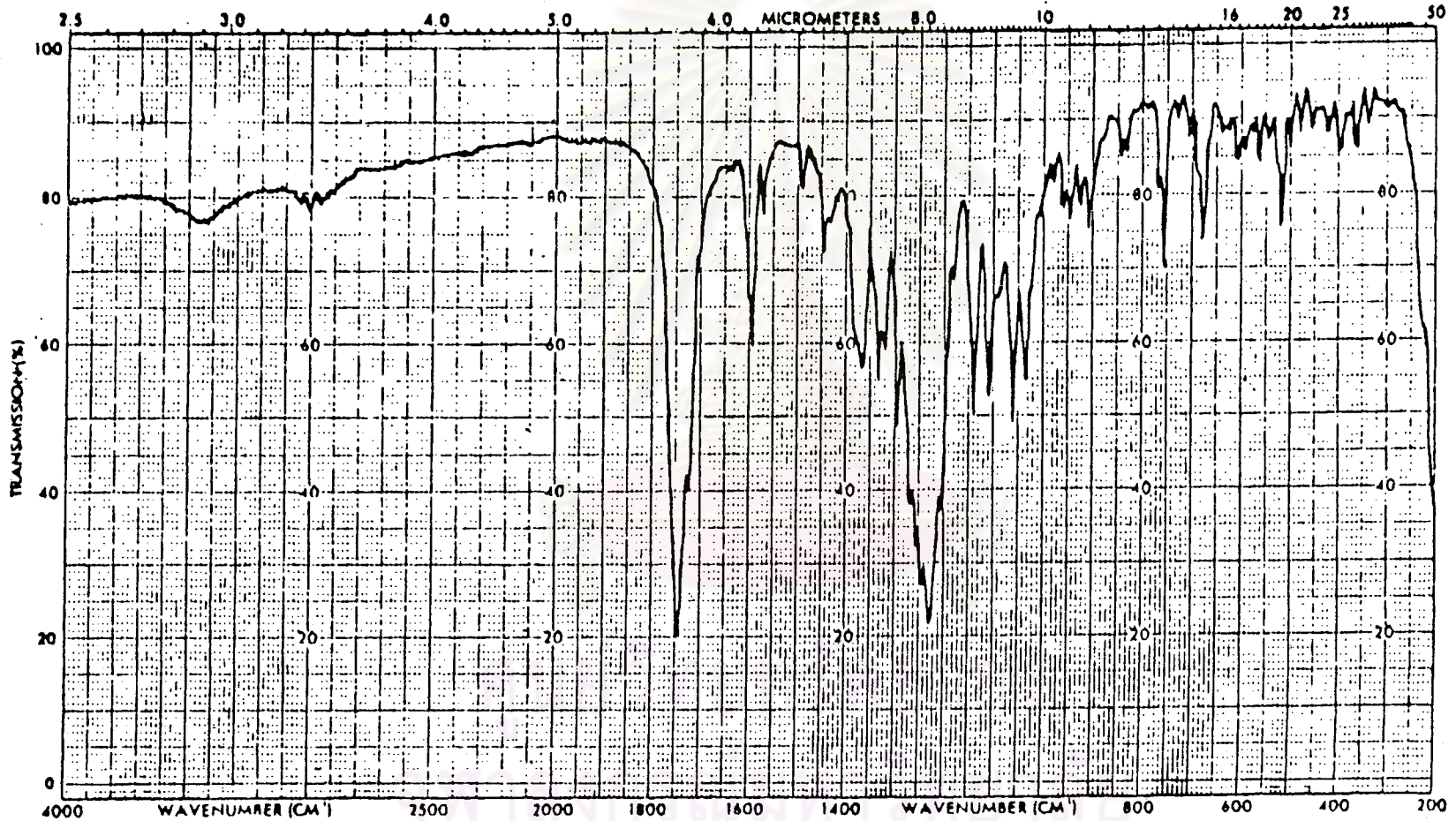
% ธาตุจากการวิเคราะห์ C, 50.94 ; H, 6.56 ; N, 7.30; S, 8.44

ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีของสารประกอบ เอน, เอน' - ไตเบนซิลโรโอบูเรียม

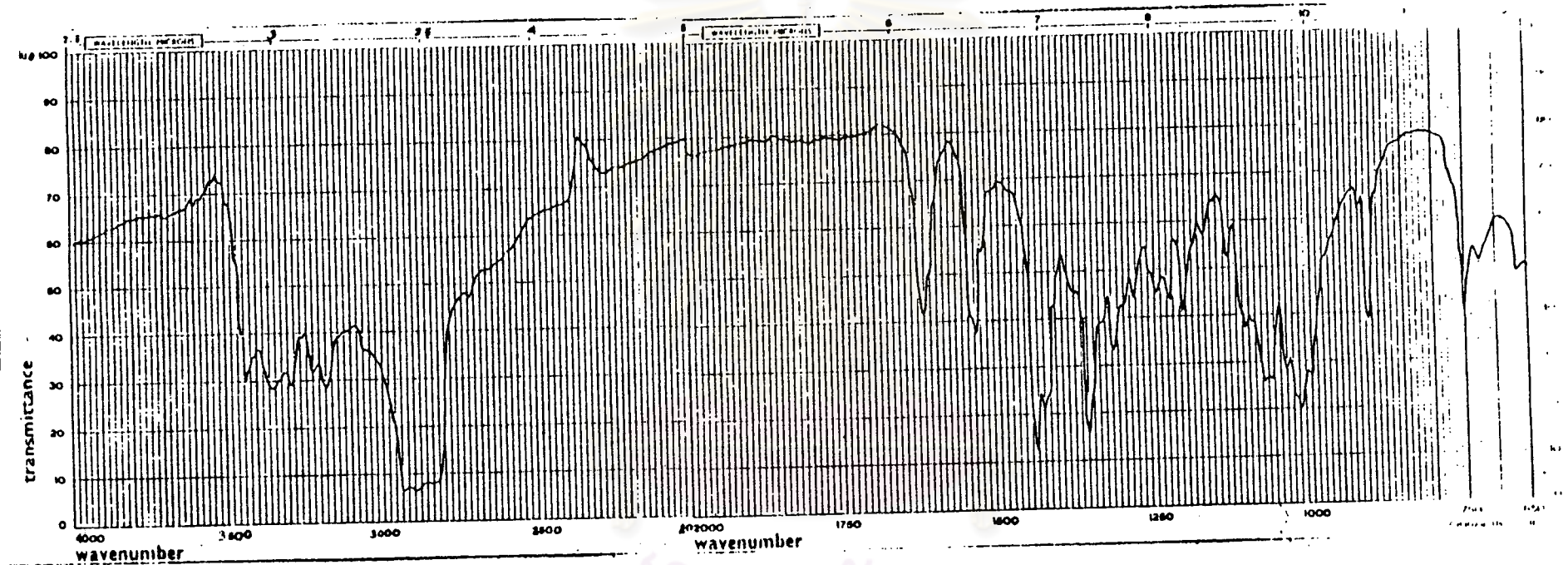
อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูรีเยอร์) : ν 3400 (-NH-), 1030 (C=S), 700 & 750
(C-H bending of monosubstituted benzene) cm^{-1}



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

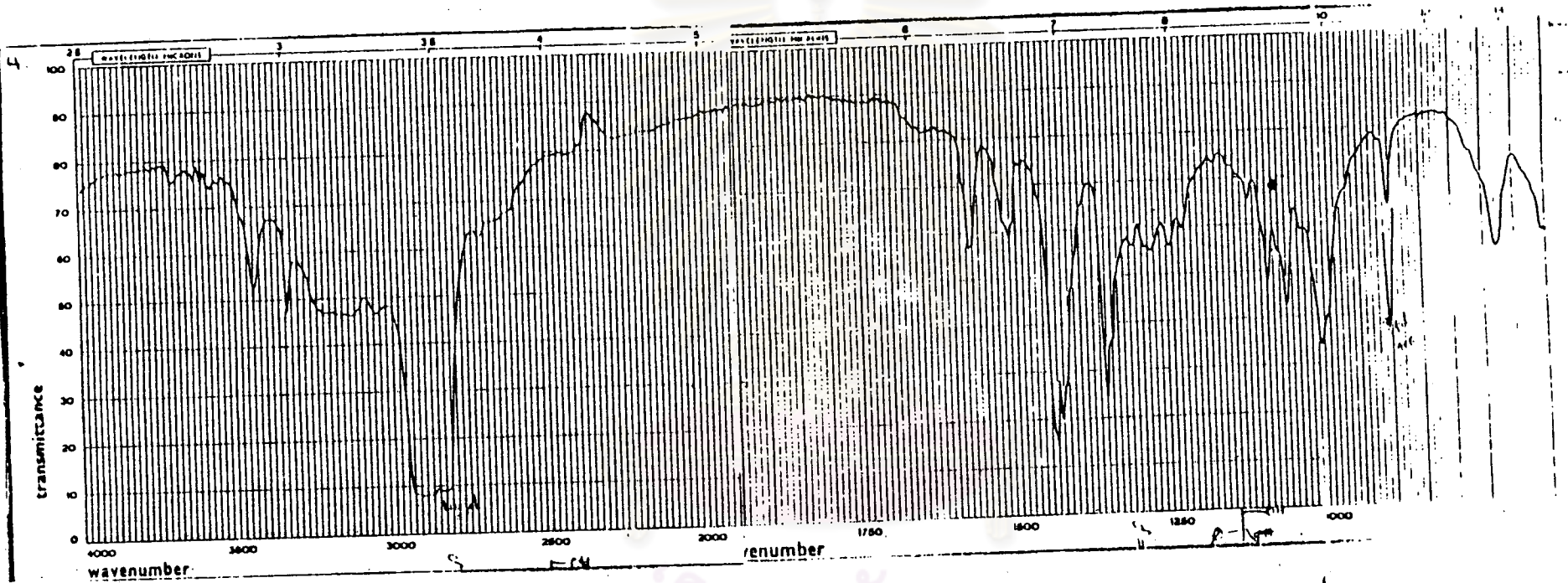


รูปที่ 1 อินฟราเรดสเปกตรัม (KBr) ของสารประกอบ เอน - (2,3,4,6-เตตระ-โอ-อะซีทิล-เบตา-ดี-กลูโคไพราโนซิล-5-เบนซิลิดีนโรดาณีน (N-(2,3,4,6-tetra-o-acetyl-β-D-glucopyranosyl-5-benzylidene rhodanine)



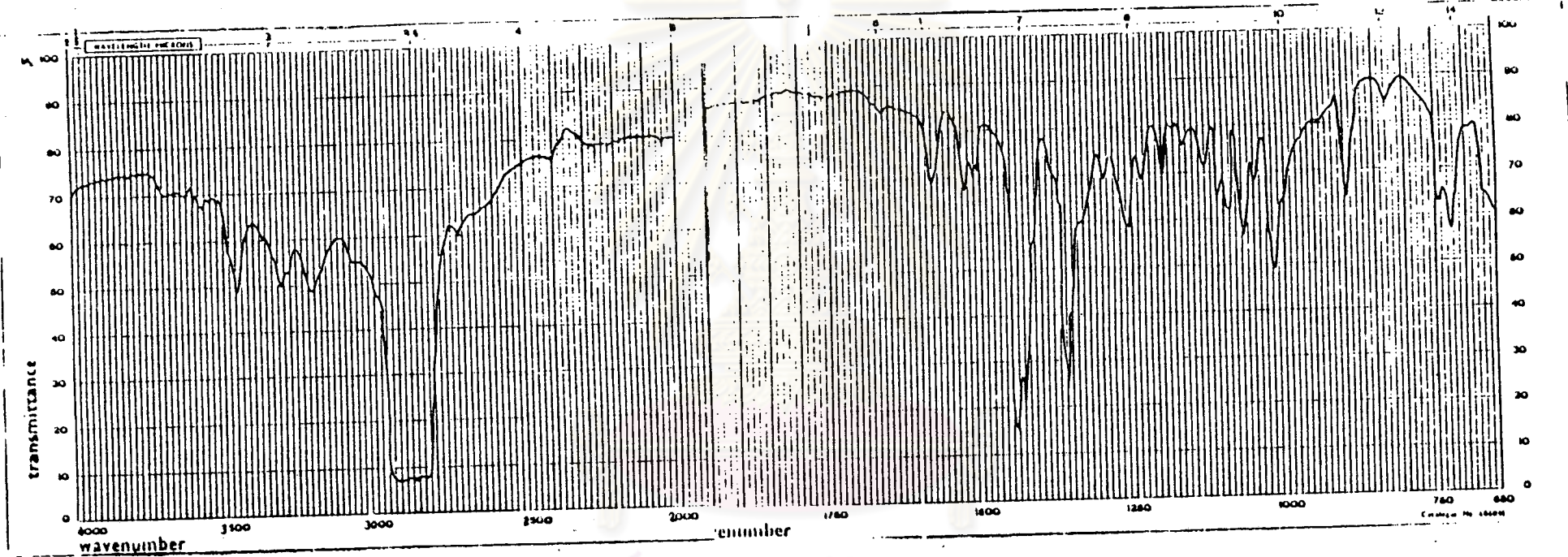
รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัม (นิวโกล) ของสารประกอบ เอ็น-กลูโคไพราโนซิลโรยูเรีย (N-glucoylthiourea)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

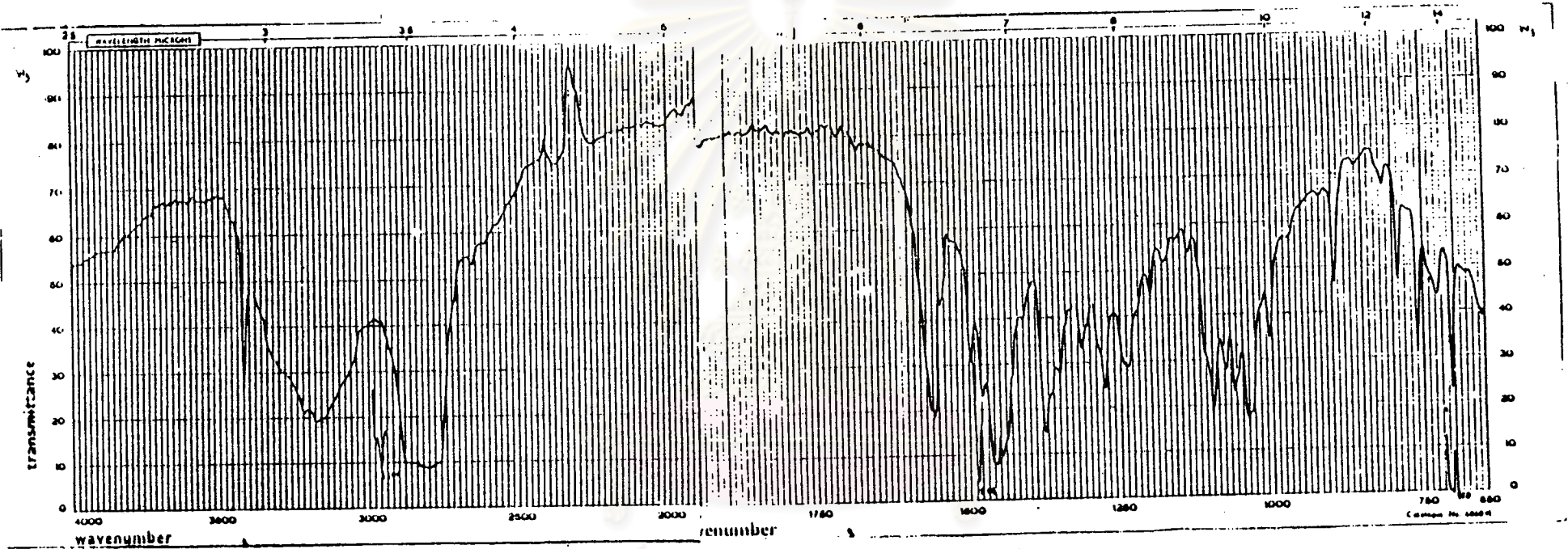


รูปที่ 3 อินฟราเรดสเปกตรัม (มิลลิเมตร) ของสารประกอบ เอน-กลูโคไพราโนซิล-เอม - เมทิลไธโอยูเรีย (N-glucoopyranosyl-N'-methylthiourea)

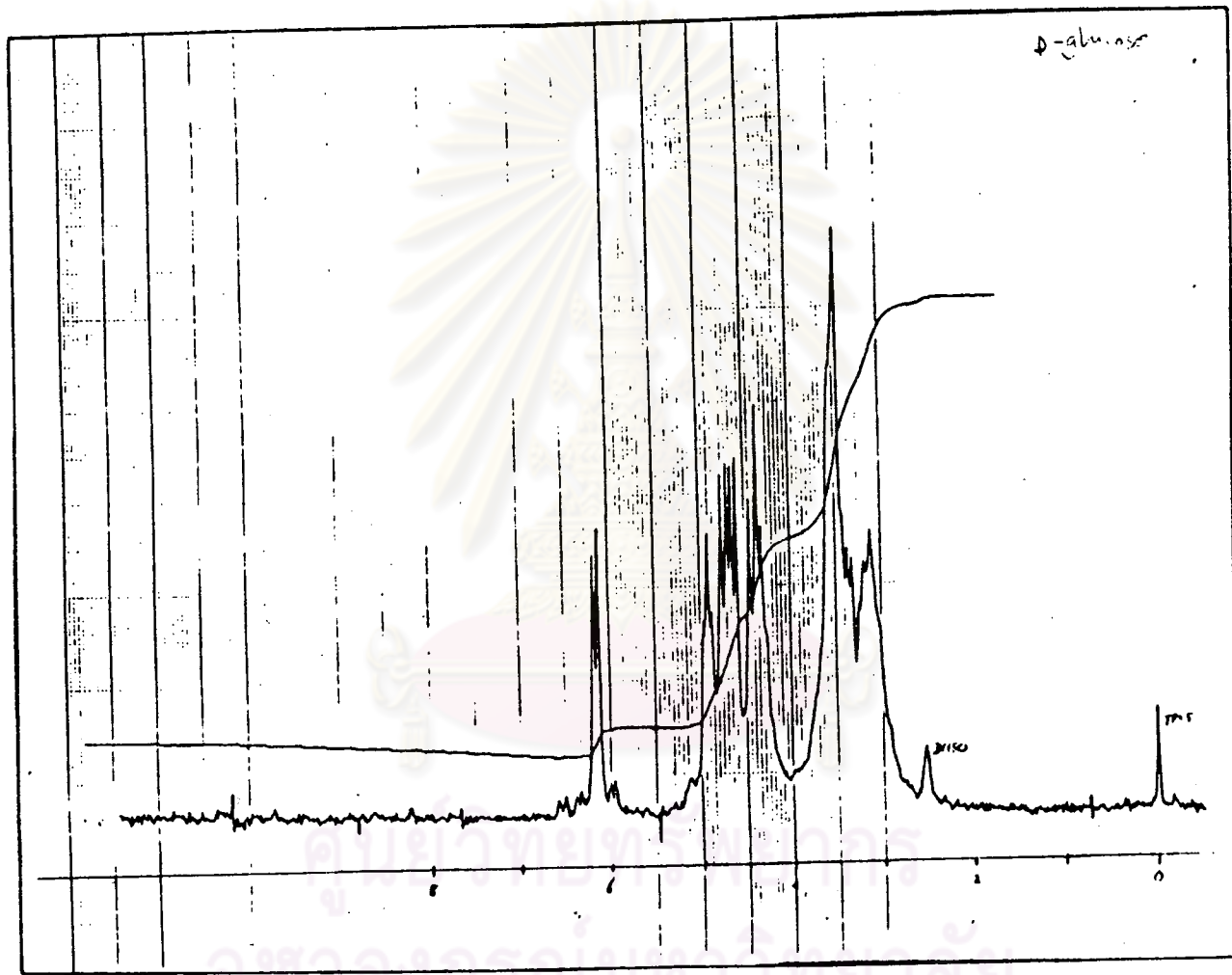
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



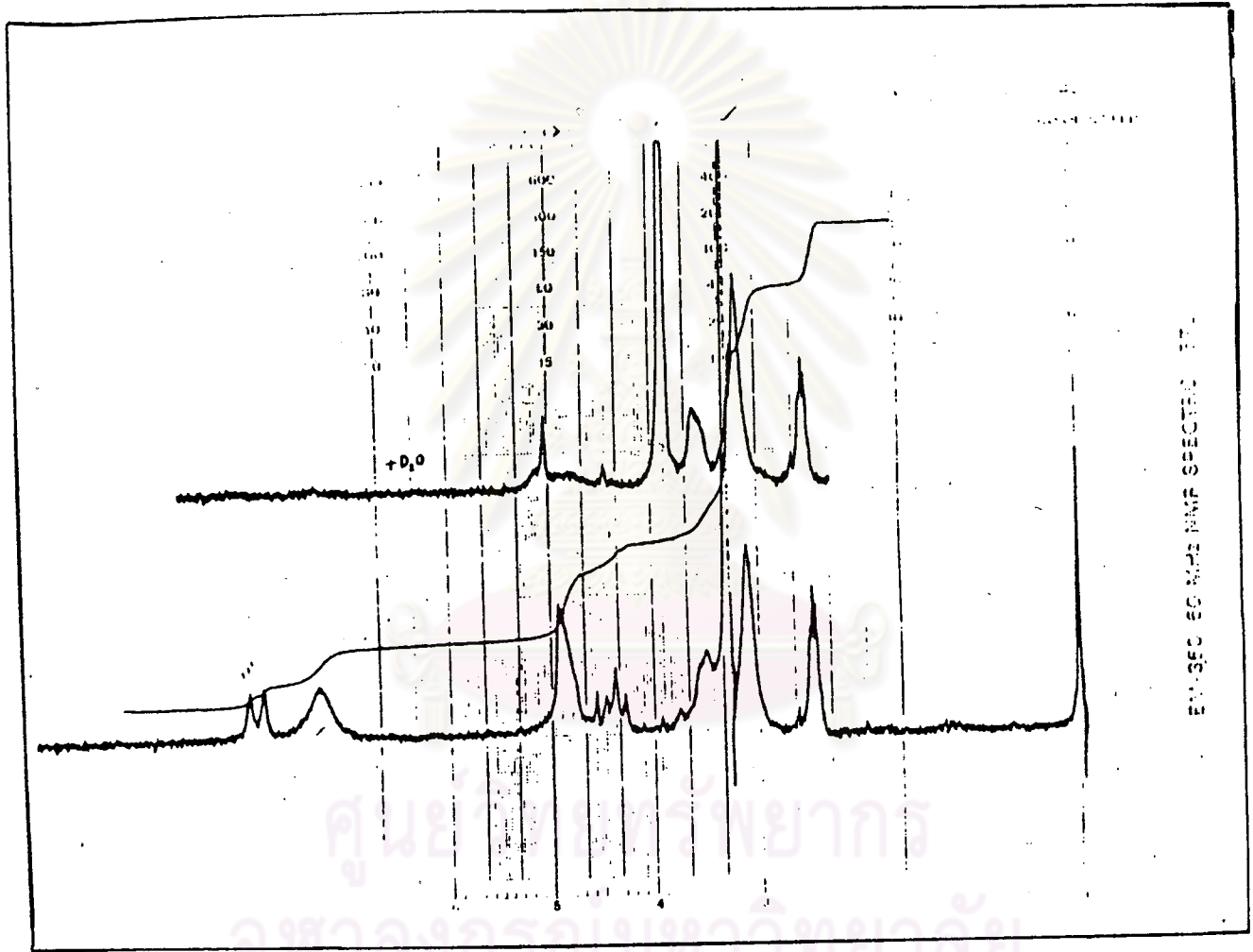
รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัม (ฟูโจล) ของสารประกอบ เอน-กลูโคไพราโนซิล-เอน - เอทิลไรโอยูเรีย
(N - glucopyranosyl- N' - ethylthiourea)



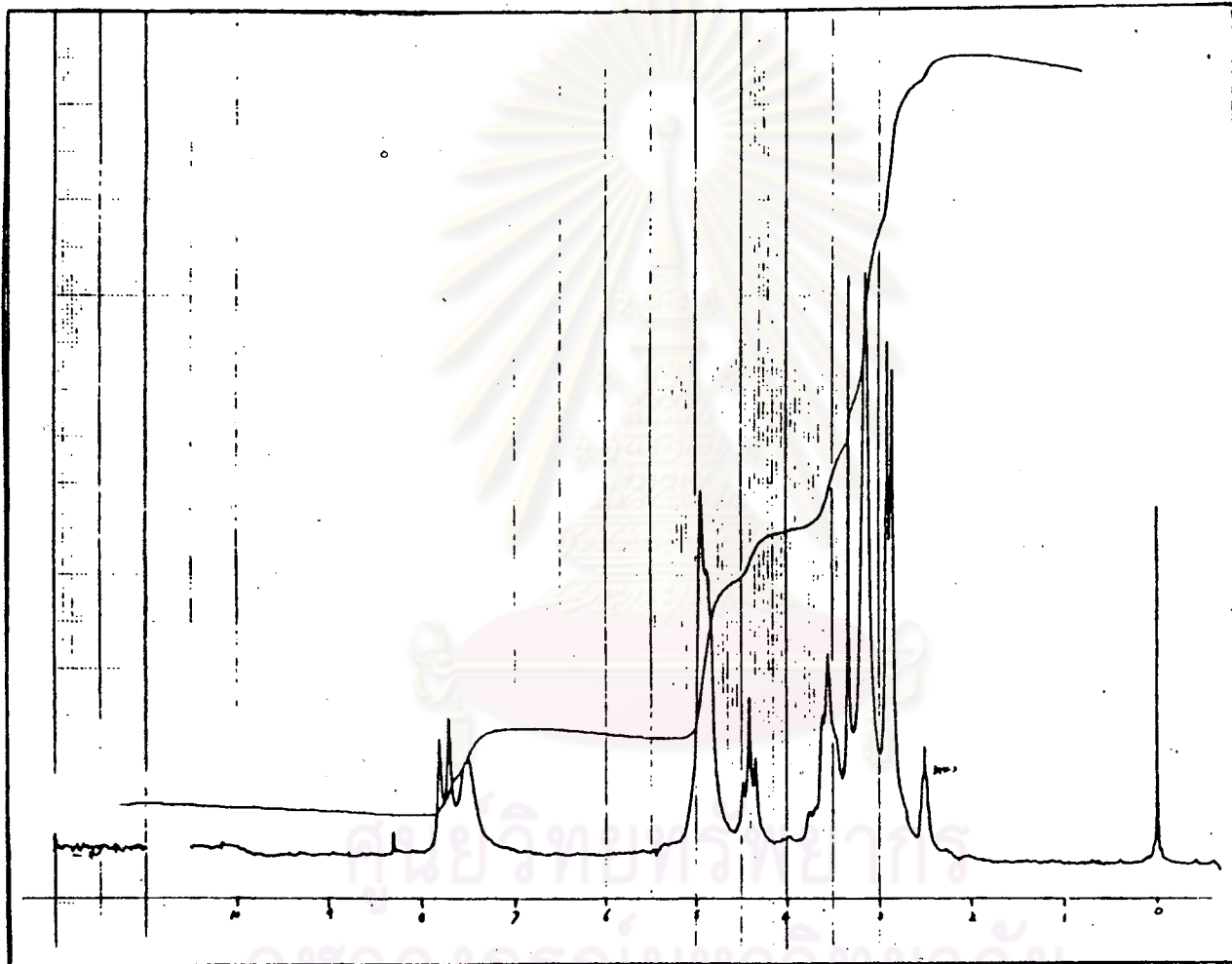
รูปที่ 5 อินฟราเรดสเปกตรัม (นิวโวล) ของสารประกอบ เอน-กลูโคไพราโนซิล - เอน - เบนซิลโรโอยูเรีย
(N-glucopyranosyl-N - benzylthiourea)



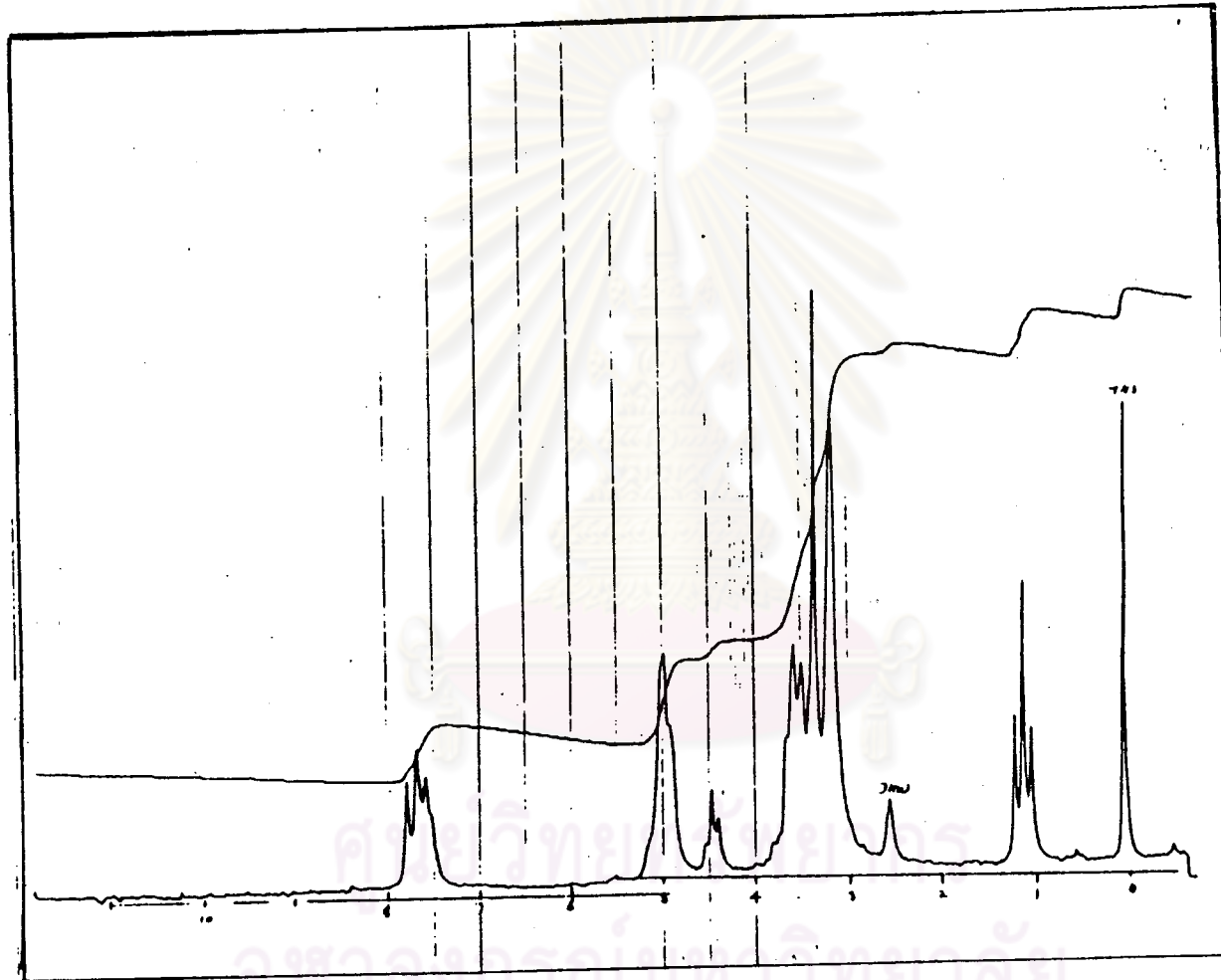
รูปที่ 6 เอน.एम.อาร์. สเปกตรัม (DMSO) ของสารประกอบ ดี-กลูโคส (D-glucose)



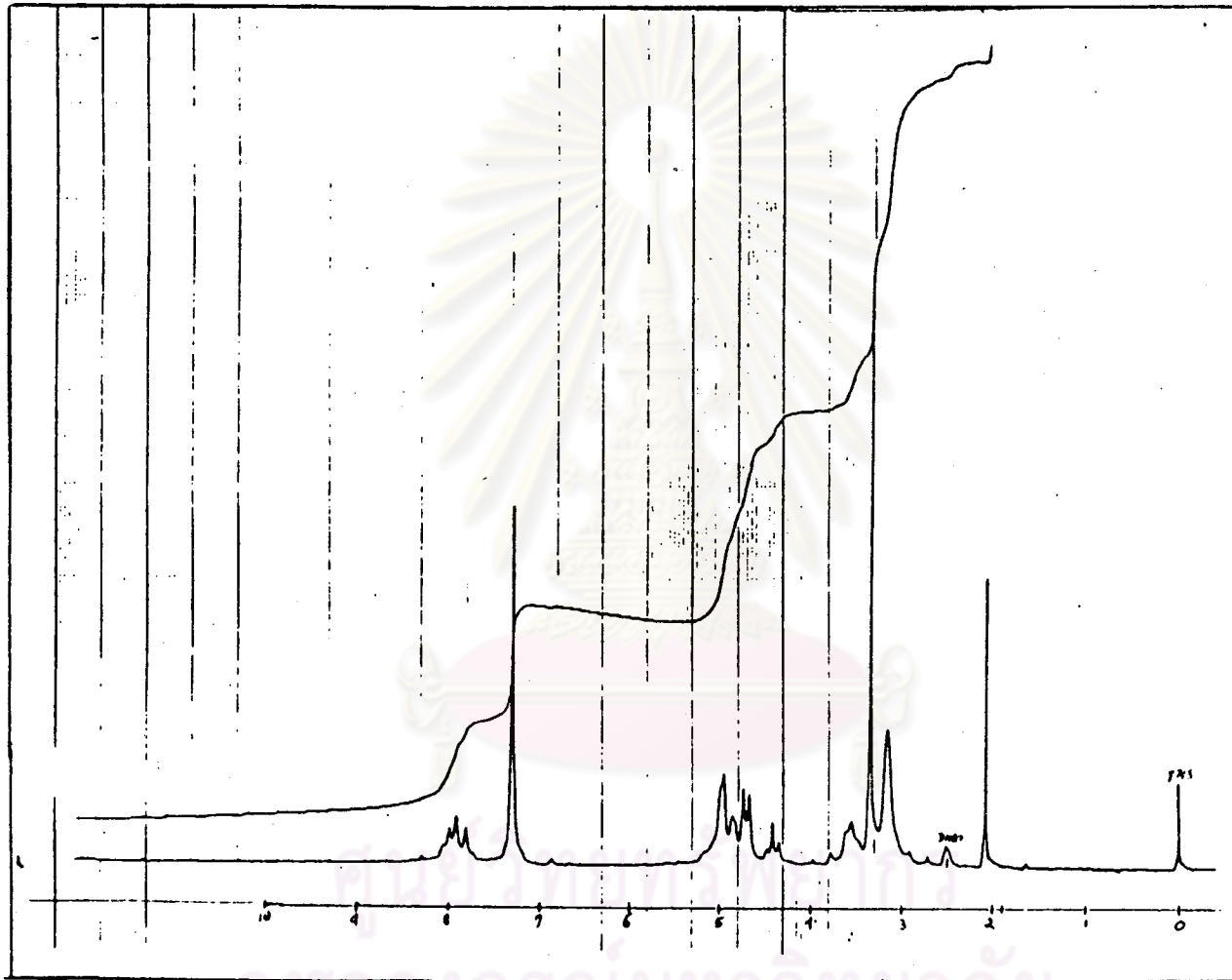
รูปที่ 7 เอน.एम.อาร์. สเปกตรัม (DMSO) ของสารประกอบ เอน-กลูโคไพราโนซิลไรโอยูเรป



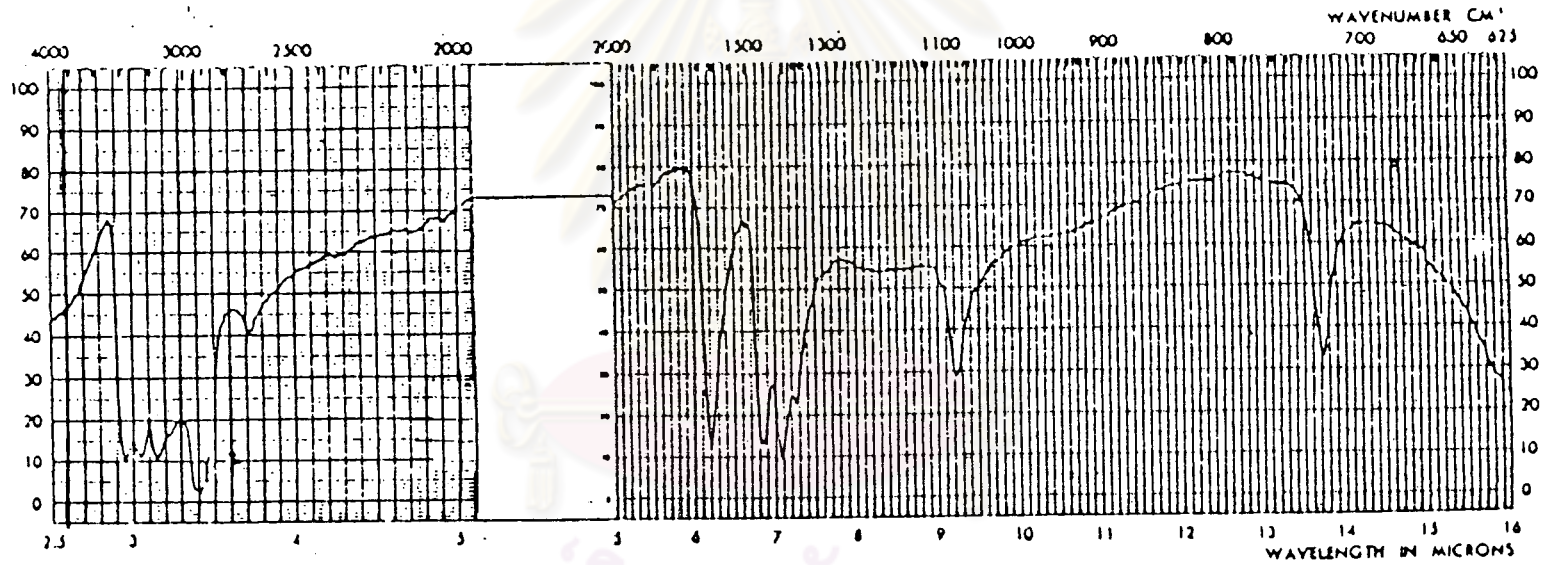
รูปที่ 8 เอน.เอ็ม.อาร์ สเปกตรัม (DMSO) ของสารประกอบ เอน-กลูโคไพราโนซิล-เอน -
เมทิลโรโยเรียม



รูปที่ 9 เอน.एम.อาร์. สเปกตรัม (DMSO) ของสารประกอบ เอน-กลูโคไพราโนซิล-เอม'-เอทิลโรโอบูเรียม



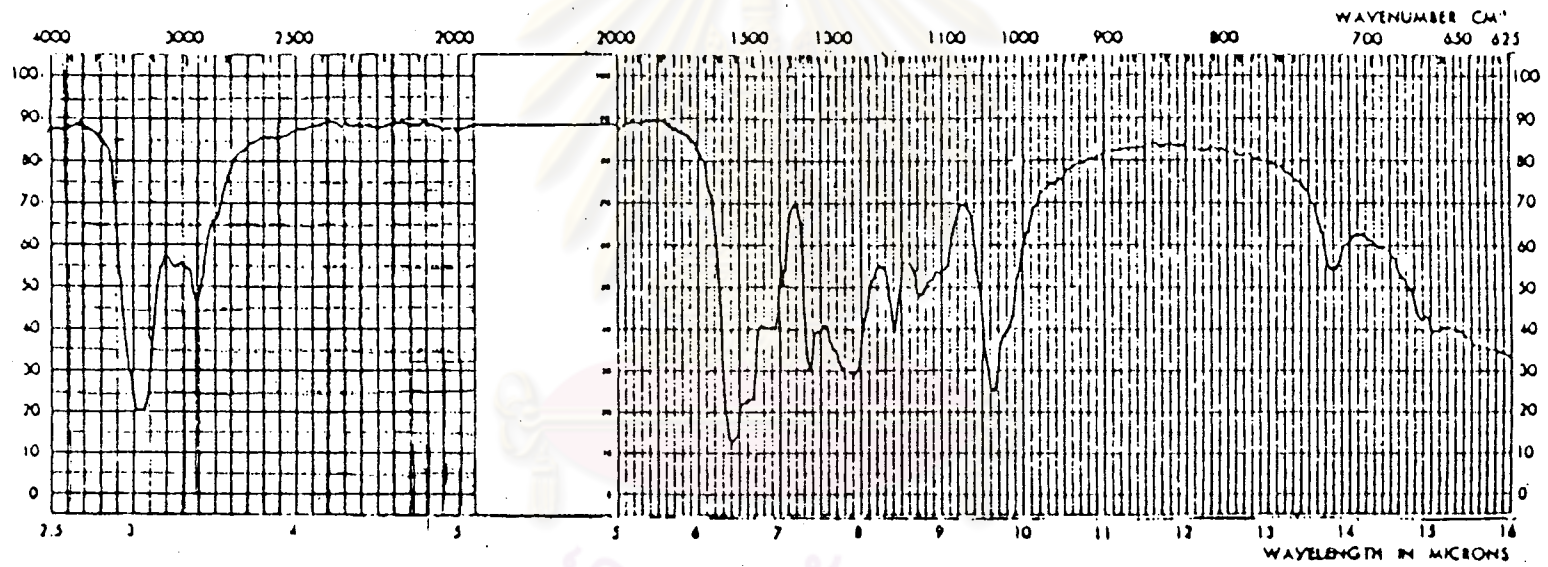
รูปที่ 10 เอน.एम.อาร์. สเปกตรัม (DMSO) ของสารประกอบ เอน-กลูโคไพราโนซิล-
เอม - เบนซิลโรโอยูเรีย



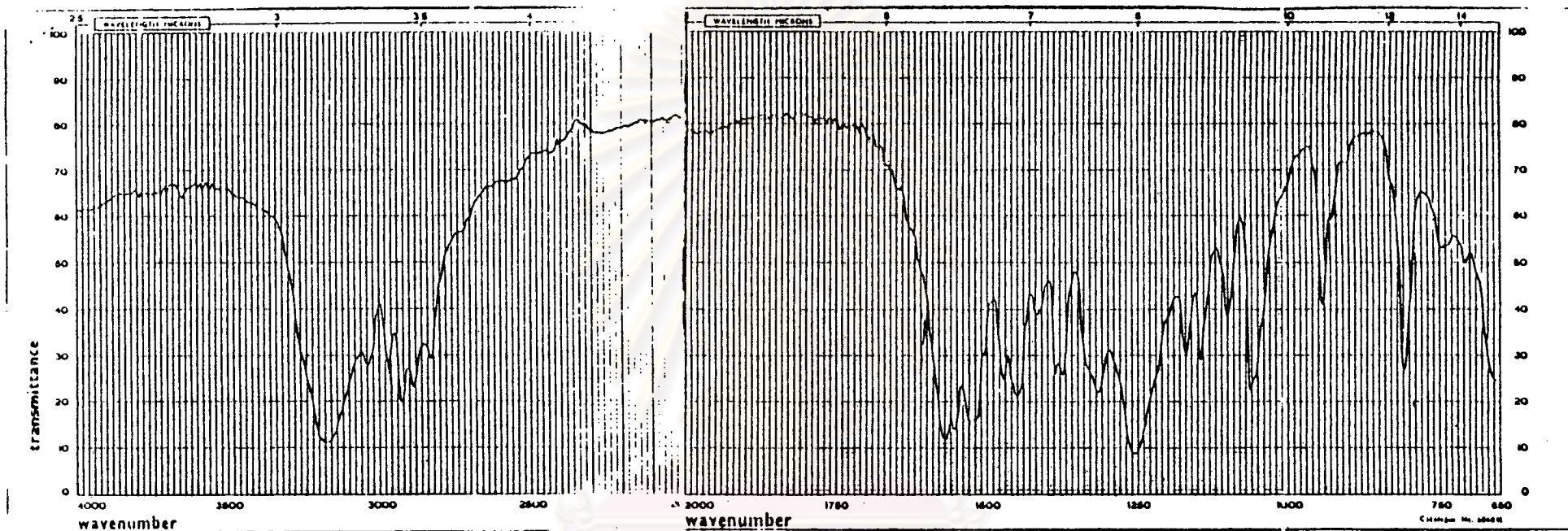
รูปที่ 11 อินฟราเรดสเปกตรัม (มิลลิ) ของสารประกอบโรไอยูเรีย (thiourea)

(107)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 12 อินฟราเรดสเปกตรัม (KBr) ของสารประกอบเอน, เอน - ไตเมทิลโรโอยูเรีย (108)
(N, N' - dimethylthiourea)

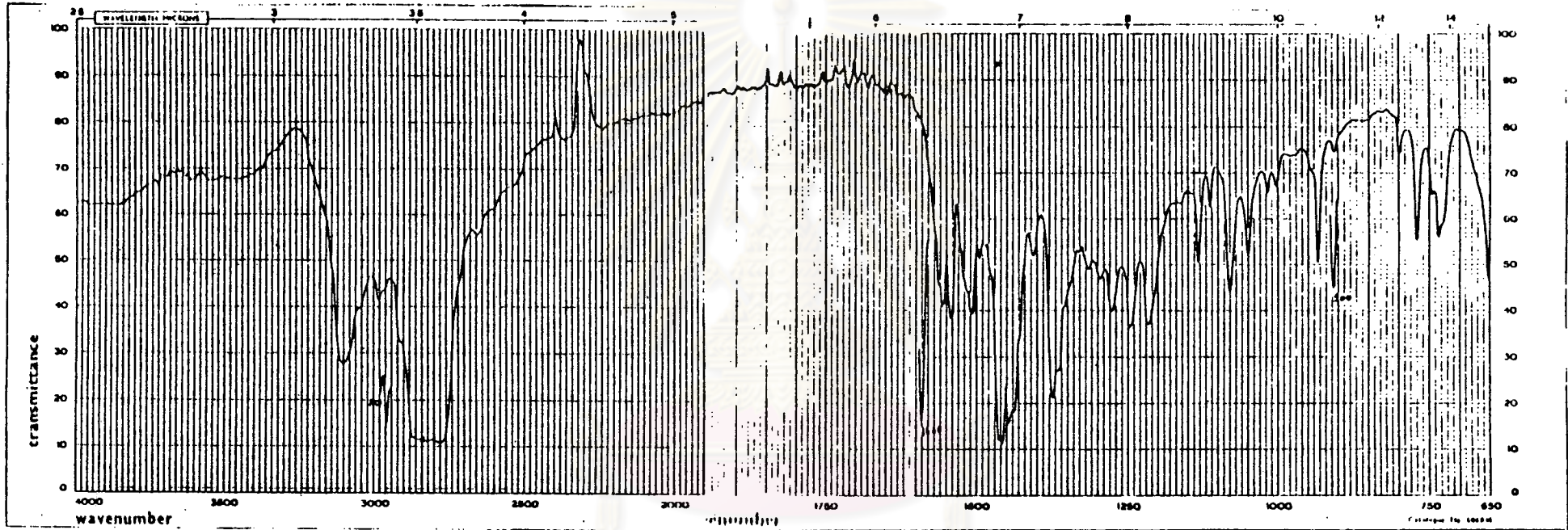


รูปที่ 13

อินฟราเรดสเปกตรัม (KBr) ของสารประกอบเอน, เอน - ไดเอทิลโรโอยูเรีย (N, N' - diethylthiourea)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

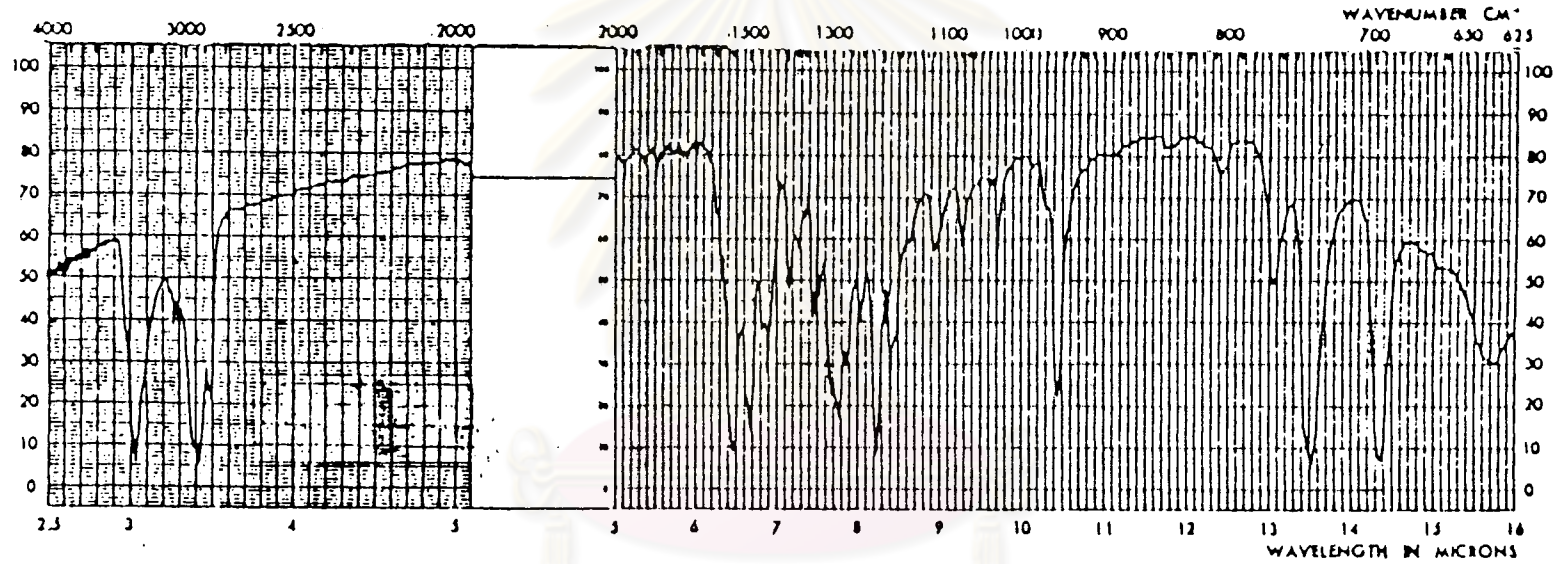
34



รูปที่ 14

อินฟราเรดสเปกตรัม (นิวโกล) ของสารประกอบ เอน, เอน - ไดอิวาล -โรโอยูเรีย (N, N' - dibutylthiourea)

ศูนย์วิจัยและพัฒนาการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 15

อินฟราเรดสเปกตรัม (นิวเคลอ) ของสารประกอบ เอน, เอน - ไดเบนซิลโรโอยูเรีย
(N, N - dibenzylthiourea)

(109)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย