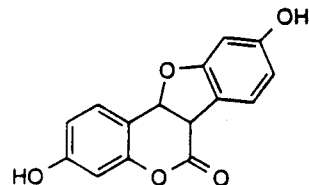


**ALENA POPELOVÁ, KAREL KEFURT  
a JITKA MORAVCOVÁ**

Ústav chemie přírodních látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha  
e-mail: Alena.Popelova@e-mail.cz



kumestrol

Titulní glykosidy představují jednak výhodné prekursory<sup>1</sup> pro přípravu příslušných acetamidoanalogů a jednak dosud nestudované glykosydonory pro enzymové reakce.

Dosud nepopsané *p*-nitrofenyl-2-azido-2-deoxy- $\alpha$ -D-hexopyranosidy konfigurace *gluko* (1) a *manno* (2) byly připraveny stereoselektivní glykosidací 3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-azido-2-deoxy- $\alpha$ -D-hexopyranosylchloridů v přítomnosti chloristanu stříbrného ve výtěžku 60 %. Pro přípravu *p*-nitrofenyl-2-azido-2-deoxy- $\beta$ -D-mannopyranosidu (3) byla využita změna konfigurace dobře dostupného *p*-nitrofenyl- $\beta$ -D-glukopyranosidu (4). K tomuto účelu byly testovány různé strategie spočívající buď v selektivním odstranění (debenzoylace<sup>2</sup>, deacetylace), nebo zavedení (benzoylace<sup>3</sup>) chránicích skupin tak, aby hydroxylová skupina v poloze C-2 mohla být aktivována pro S<sub>N</sub>2 substituci<sup>4</sup> převedením na skupinu *O*-trifluoromethansulfonylovou.

Práce je součástí řešení projektu GA ČR č. 203/01/1018.

#### LITERATURA

1. Paulsen H., Lockhoff O., Schröder B., Stenzel W.: Carbohydr. Res. 68, 239 (1979).
2. Ishido Y., Sakairi N., Sekiya M., Nakazaki N.: Carbohydr. Res. 97, 51 (1981).
3. Classon B., Garegg P. J., Oscarson S., Tidén A.-K.: Carbohydr. Res. 216, 187 (1991).
4. Knapp S., Naughton A. B. J., Jaramillo C., Pipik B.: J. Org. Chem. 57, 7328 (1992).

#### KUMESTROL: SYNTÉZA A PŘÍPRAVA HAPTENU PRO RIA STANOVENÍ

**JAN ŠTURSA<sup>a</sup>, JITKA MORAVCOVÁ<sup>a</sup>,  
OLDŘICH LAPČÍK<sup>a</sup>, JAN ŠMIDRKAL<sup>b</sup>  
a HANA DVOŘÁKOVÁ<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Ústav chemie přírodních látek, <sup>b</sup>Ústav technologie mléka a tuků, <sup>c</sup>Centrální laboratoře, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha  
e-mail: Jan.Stursa@vscht.cz

Kumestrol je dominantním fytoestrogenem vojtěšky (*Medicago sativa*) a může negativně ovlivňovat zdravotní stav skotu. Cílem naší práce je připravit haptenu pro imunochemickou analýzu kumestrolu v biologických materiálech. Jedním z meziproductů navržené nové syntézy byl 2,4-diisopropylhydroxybenzylalkohol, který ale bohužel byl velice nestálý a za různých podmínek poskytoval kalix[4] resorcinaren ve výtěžku vyšším než popsané postupy<sup>1,2</sup>. Alkylace kumestrolu

ethyl-chloracetátem v alkalickém prostředí probíhala překvapivě s vysokou regioselektivitou a získán byl výhradně produkt alkylace v poloze 3. K jeho identifikaci byla použita <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY, HMQC a HMBC spektra NMR, která byla porovnávana se spektry kumestrolu a příslušného dialkylovaného produktu. Hapten kumestrolu byl připraven následnou hydrolyzou esterové skupiny a byl pomoci dicyklohexylkarbodiimidu navázán na hovězí sérový albumin. V současnosti probíhá imunizace králíků za účelem získání polyklonální protilátky.

Práce je součástí řešení projektu GA ČR č. 523/00/0567.

#### LITERATURA

1. Falalna O. M., Al-Farhan E., Keehn P. M.: Tetrahedron Lett. 35, 65 (1994).
2. Kinishi H., Sakakibara H., Kobayashi K., Morikawa O.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1999, 2583.

#### ZNAČKOVACÍ FEROMONY: SLOŽENÍ SEKRETU LABIÁLNÍ ŽLÁZY SAMCŮ *Bombus magnus*

**KLÁRA URBANOVÁ<sup>a</sup>, IRENA VALTEROVÁ<sup>a</sup>,  
PIERRE RASMONT<sup>b</sup> a MICHAËL TERZO<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, Flemingovo n. 2, 166 10 Praha, <sup>b</sup>University of Mons-Hainaut, Laboratory of Zoology, Avenue du Champs de Mars 6, B-7000 Mons, Belgie  
e-mail: urbanova@uochb.cas.cz

*Bombus magnus*, patřící do podrodu *Bombus sensu stricto*, je příbuzný druhům *B. cryptarum* a *B. patagiatus*. Vyskytuje se v širokém pásmu od atlantického pobřeží Portugalska až po Norsko<sup>1,2</sup>. Velká variabilita ve zbarvení na straně jedné a značná podobnost genitálií na straně druhé ztěžuje spolehlivou identifikaci druhů *B. magnus*, *B. cryptarum*, *B. terrestris* a *B. lucorum*, které patří do podrodu *Bombus sensu stricto*. Někteří autoři dokonce neuznávají *B. magnus* za samostatný biologický druh<sup>3</sup>. Vzhledem k druhově specifickému složení samčího značkovacího feromonu u většiny popsáných druhů čmeláků<sup>4</sup> lze tento feromon považovat za důležitý chemotaxonomický znak, usnadňující určení morfologicky obtížně rozlišitelných druhů.

Hlavní složkou sekretu labiální žlázy *B. magnus* je ethyl-dodekanoát (23 %) stejně jako v případě *B. patagiatus*<sup>4</sup> a *B. cryptarum*<sup>5</sup>. Tato látka je také známa jako hlavní nebo vedlejší složka značkovacích feromonů všech dalších druhů podrodu *Bombus*<sup>4,6</sup>. Nenasycené C<sub>18</sub> alkoholy a ethyl-estery odpovídajících kyselin byly nalezeny u *B. magnus* a dříve

u *B. lucorum*<sup>6</sup>, ale nikoliv u *B. cryptarum*<sup>5</sup>. Druhy *B. magnus* a *B. cryptarum* jsou si po chemické stránce dosti podobné, liší se však poměry jednotlivých látek v samém značkovacím sekretu. Další charakteristickou sloučeninou pro sexuální feromon druhu *B. magnus* je geranylcitronellol, který je však přítomen pouze v malém množství (0,4 %). Podobně je tomu u *B. lucorum*, kde je přítomno 0,3 % isoprenoidů<sup>6</sup>. *B. terrestris*, další druh patřící do podrodu *Bombus*, obsahuje převážně isoprenoidní látky (2,3-dihydrofarnesal 5 %, 2,3-dihydrofarnesol 18 %, 2,3-dihydrofarnesyl-acetát 2 %, geranylcitronellal 4 %, geranylcitronellol 8 % a 2,3-dihydrofarnesyl-dodekanoát 6 %), čímž se výrazně liší od ostatních úzce příbuzných druhů. Tento příspěvek je prvním podrobným popisem chemického složení značkovacího sekretu druhu *B. magnus*.

Práce byla provedena za podpory Grantové agentury České republiky (grant č. 203/02/0158) a výzkumného záměru č. Z4 055 905.

## LITERATURA

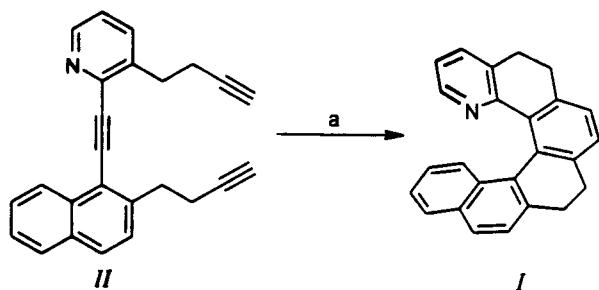
1. Løken A.: Norsk Entomologisk Tidsskrift 20, 1 (1973).
2. Rasmont P.: Spixiana, München 7, 135 (1984).
3. Williams P. H.: Bulletin of the Natural History Museum, Entomology Series 67, 79 (1998).
4. Bergström G., v knize: *Les Pheromones sexuelles et les mediateurs chimiques chez les insectes: utilisation en lutte integree*. Les colloques de l'INRA, Colmar, 25–27 novembre, p. 35 (1980).
5. Bertsch A.: Entomol. Gener. 22, 129 (1997).
6. Urbanová K., Valterová I., Hovorka O., Kindl J.: Eur. J. Entomol. 98, 111 (2001).

## SYNTEZA TETRAHYDRO-1-AZA-[6]-HELICENU POMOCÍ [2+2+2] CYKLOIZOMERACE TRIINU S PYRIDINOVÝM JÁDREM

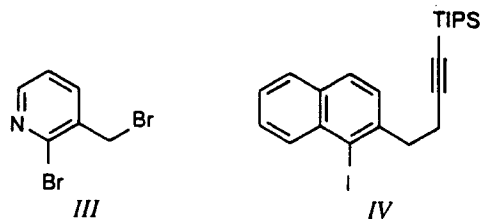
FILIP TEPLÝ, IRENA G. STARÁ\*, IVO STARÝ\* a DAVID ŠAMAN

Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, Flemingovo n. 2, 166 10 Praha 6  
e-mail: filip.teply@uochb.cas.cz

Azaheliceny slibují řadu zajímavých aplikací v enantioselektivní katalýze, supramolekulární a materiálové chemii. Klasický fotochemický přístup využívající cyklodehy-



a: CpCo(CO)<sub>2</sub> (20 %), PPh<sub>3</sub> (40 %), dekan, 140 °C, 1 h, halogenová lampa, 75 %



drogenacstilbenových prekusorů je pro syntézu azahelicenu nepoužitelný a alternativní nefotochemické postupy jsou neefektivní<sup>2</sup>. Obtížná syntetická dostupnost azahelicenu je důvodem jejich minimálního využití.

Vyvinuli jsme originální způsob přípravy modelového tetrahydro-1-aza-[6]-helicenu *I*. Je založen na [2+2+2] cykloisomeraci<sup>3–5</sup> triinového prekursoru *II* katalyzované CpCo(CO)<sub>2</sub>. Klíčový triin *II* je připraven z popsáného 2-brom-3-(brommethyl)pyridinu *III* a naftalenového derivátu *IV* v několika krocích. Syntéza je modulární, konvergentní a poskytuje vysoké výtěžky. Příprava dalších azahelicenu jako chirálních ligandů pro tranzitní kovy je předmětem výzkumu.

Podporováno GA ČR (reg. č. 203/02/0248) a ÚOCHB AV ČR (výzkumný projekt č. Z4 055 905).

## LITERATURA

1. Martin R. H., Deblecker M.: Tetrahedron Lett. 10, 3597 (1969).
2. Staab H. A., Diehm M., Krieger C.: Tetrahedron Lett. 35, 8357 (1994).
3. Stará I. G., Starý I., Kollárovič A., Teplý F., Šaman D., Tichý M.: J. Org. Chem. 63, 4046 (1998).
4. Stará I. G., Starý I., Kollárovič A., Teplý F., Vyskočil Š., Šaman D.: Tetrahedron Lett. 40, 1993 (1999).
5. Teplý F., Stará I. G., Starý I., Kollárovič A., Šaman D., Rulíšek L., Fiedler P.: J. Am. Chem. Soc. 124, 9175 (2002).

## NOVÉ MOŽNOSTI PŘÍPRAVY 2-FLUOROVANÝCH DERIVÁTŮ ALLOBETULINU

VÁCLAV RICHTER<sup>a</sup>, HANA VALENTOVÁ<sup>a</sup>, JIŘÍ KLINOT<sup>b</sup> a MILAN KRAITR<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Katedra chemie, Fakulta pedagogická, Západočeská univerzita, Veleslavínova 42, 306 19 Plzeň, <sup>b</sup>Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha

Studie navazuje na práci<sup>1</sup>, ve které byl 2,3-epoxidový kruh 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\beta$ ,28-diepoxy-18 $\alpha$ -oleananu (*I*) otevírán na fluorhydrin *II* dlouhodobým varem epoxidu se směsí triethylamin-trihydrofluoridu a pyridinu v poměru 2:1. Ve snaze zefektivnění tohoto reakčního stupně byla prováděna řada experimentů, jejichž základem bylo zjištění, že při zahřívání vzorku směsi epoxidu *I* s hydrogenfluoridem amonným na teplotu tání epoxidu na bodotávku Boetius dochází k reakci, jejímž produktem je podle TLC směs výchozího epoxidu *I* a požadovaného fluorhydrinu *II* s malou příměsí dále nezkoumané látky. Při zvětšování množství vzorku a přenesení reakční směsi na