

Aminolýza sacharózy (I)

I. JEŽO

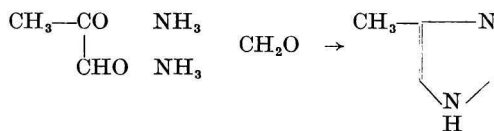
ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie chémie sacharidov, Bratislava

Už dávno je známe, že reakciou monosacharidov i niektorých disacharidov (maltóza, laktóza) s vodným roztokom amoniaku za prítomnosti bázických anorganických katalyzátorov pri laboratórnej teplote vzniká v pomerne veľkom množstve 4(5)-metylimidazol [1—4] a okrem toho v podstatne menších množstvách aj 2,4-dimetylimidazol, 4(5)-metyl-5(4)-etylimidazol [5, 6], pyridín, 2-pikolín, pyrazín, 2-metylpyrazín a 2,6-dimetylpyrazín [7].

Ak sa však zmes monosacharidu, katalyzátora a vodného roztoku amoniaku prefukuje pri laboratórnej teplote vzduchom, vzniká buď imidazol a 2-metylimidazol, alebo 4(5)-hydroxymetylimidazol a 4(5)-(D-arabo-tetrahydroxybutyl)-imidazol [8—10], kým za neprítomnosti vzduchu možno získať len 4(5)-metylimidazol [9].

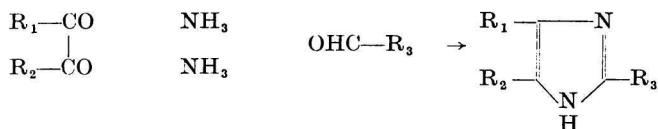
Napokon reakciu glukózy alebo fruktózy s alkoholickým alebo vodným roztokom amoniaku vzniká okrem iných produktov [11] buď 2,5-bis-tetrahydroxybutylpyrazín (fruktosazín) [12], alebo 2-metyl-5-(D-arabo-tetrahydroxybutyl)pyrazín a 2-metyl-6(?)-(D-arabo-tetrahydroxybutyl)pyrazín [13].

V snahe vysvetliť reakciu monosacharidu s vodným roztokom amoniaku tvorbu 4(5)-metylimidazolu predpokladali A. Windaus a F. Knoop [3] rozštiepenie hexózy najprv na dve molekuly glycerinaldehydu a jeho ďalšiu premenu na metylglyoxal, ktorý kondenzáciou s amoniakom a formaldehydom, takisto štiepnym produktom hexóz, poskytne 4(5)-metylimidazol:



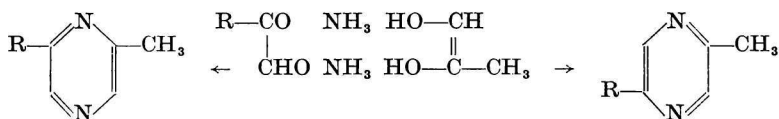
Analogicky možno takto vysvetliť aj tvorbu 4(5)-hydroxymetylimidazolu z hydroxymetylglyoxalu.

Táto jednoduchá reakčná schéma však nestačila vysvetliť vznik homológov imidazolu, a preto A. Windaus a W. Langenbeck [5] medzi štiepnymi produktmi ramnózy (a analogicky aj pri iných cukroch) predpokladajú okrem metylglyoxalu a formaldehydu i prítomnosť acetaldehydu a metyletylglyoxalu, ktoré interakciou s amoniakom poskytujú imidazoly, a to najväčšie množstvo 4(5)-metylimidazolu, menej 2,4(2,5)-dimetylimidazolu a len v stopách 4(5)-metyl-5(4)-etylimidazol:



kde $R_1 = CH_3-$
 $R_2 = H$ alebo C_2H_5-
 $R_3 = H$ alebo CH_3-

V snahe vysvetliť vznik 2-metyl-5-(D-arabo-tetrahydroxybutyl)pyrazínu a jeho 2,6-izoméru z glukózy a vodného roztoku amoniaku bez prítomnosti katalyzátorov predpokladajú anglickí autori [12] reakciu 2-ketoglukózy, amoniaku a metylglyoxalu podľa schémy



kde $R = \begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_2-CH-CH-CH- \\ | \quad | \quad | \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$

Ako sme už spomenuli, pri reakcii vodných roztokov amoniaku s maltózou, resp. laktózou pri laboratórnych teplotách a za prítomnosti bázičných anorganických katalyzátorov dochádza k tvorbe 4(5)-metylimidazolu, kým za rovnakých reakčných podmienok a za použitia sacharózy alebo rafinózy ako východiskovej suroviny sa reakčná zmes zafarbí na žltlo, avšak nedochádza k tvorbe heterocyklických zlúčenín [1].

Pri štúdiu reakcie plynného amoniaku s melasou za účelom zvýšenia obsahu dusíka v melase [14] sa však zistilo, že za zvýšených teplôt, a to i bez prítomnosti katalyzátorov, dochádza k reakcii amoniaku so sacharózou či už po predchádzajúcej inverzii [15] alebo bez inverzie [16–18], pričom ako hlavné produkty reakcie vznikajú 4(5)-metylimidazol a 2,5-dimetylpyrazín.

Modifikáciou spomenutých postupov je redukčná aminolýza cukrov pri vysokých teplotách a tlakoch vodíka za použitia Raneyovho niklu ako katalyzátora, keď ako hlavný produkt reakcie vzniká 2-metylpyperazín. V tomto prípade O. K. Kononenko [19] predpokladá, že za takýchto reakčných podmienok dochádza k rozštípeniu molekúl cukru za tvorby 2-, 3- a 4-uhlíkatých fragmentov a potom ich rekombináciou s amoniakom k tvorbe heterocyklických zlúčenín.

Vzhľadom na to, že reakcia vodných roztokov amoniaku so sacharózou za prítomnosti katalyzátorov alebo bez katalyzátorov nebola v skutočnosti dosiaľ podrobnejšie preštudovaná, venovali sme sa detailnejšie štúdiu týchto otázok, pričom sme zistili niekoľko zaujímavých skutočností.

1. V zhode so staršími pozorovaniami [1] sme po osemtýždňovom státi roztoku sacharózy s vodným roztokom amoniaku a za prítomnosti čerstvo pripraveného hydroxydu zinočnatého [3] takisto konštatovali mierne zafarbenie reakčnej zmesi do žltá. Avšak po odstránení nadbytku amoniaku predfukovaním vzduchom, po nasýtení reakčnej zmesi pobašou, po dôkladnej extrakcii éterom v perforátore a po oddestilovaní rozpúšťadla sme v destilačnom zvyšku dokázali v stopách prítomnosť pyridínu.

Pre C_5H_5N $C_6H_3N_3O_7$ ($M = 308,20$)

vypočítané	42,86 % C,	2,61 % H,	18,18 % N;
zistené	42,93 % C,	2,58 % H,	18,23 % N.

B. t. pikrát = 165 °C (etanol). Zmesný bod topenia s autentickým pikrátom pyridínu nevykazoval nijakú depresiu.

2. Pri reakcii sacharózy s vodným roztokom amoniaku sme ďalej študovali závislosť výťažku heterocyklických zlúčenín od reakčnej doby za konštantnej reakčnej teploty a pri použití katalyzátorov. Vo všeobecnosti sme konštatovali vzrast výťažkov s predlžovaním reakčnej doby.

Tu treba pripomenúť, že vzniknuté bázy sme po extrakcii éterom a po oddestilovaní rozpúšťadla vždy zhruba delili na dva podiely, a to:

I. frakcia s bodom varu do 80—85 °C/10—12 tor (v ďalšom texte označená ako *pyrazínová frakcia*),

II. frakcia s bodom varu nad 85 °C/10 tor (v ďalšom texte označená ako *imidazolová frakcia*).

Z preskúšaných katalyzátorov sa čo do výťažkov najvýhodnejšími ukázali $ZnCl_2$, $Cu(NH_3)_4SO_4$, ZnO a $(NH_4)_3PO_4$. Z nich sa však ďalej skúmal len kysličník zinočnatý a terc. fosforečnan amónny z týchto dôvodov:

Pri použití chloridu zinočnatého ako katalyzátora dochádza totiž k tvorbe veľkého množstva humínových látok, a to pri predlžovaní reakčnej doby, ako aj pri zvyšovaní reakčnej teploty. Naproti tomu za použitia $Cu(NH_3)_4SO_4$ ako katalyzátora dochádza nielen k tvorbe veľkého množstva humínových látok, ale aj k oxydácii medziproductov vzniknutých reakciou, čo sa pri predlžovaní reakčnej doby, ako aj pri zvyšovaní reakčnej teploty prejavuje poklesom výťažkov pyrazínovej frakcie za súčasného zvyšovania tvorby Cu_2O .

3. Za použitia kysličníka zinočnatého a terc. fosforečnanu amónneho ako katalyzátorov (2,5 % váhových, počítané na reakčnú zmes) sme ďalej uskutočnili teplotnú štúdiu reakcie sacharózy s vodným roztokom amoniaku pri konštantnej reakčnej dobe (18 hodín).

Zo získaných výsledkov jasne vyplýva prednosť použitia $(NH_4)_3PO_4$ pred použitím ZnO ako katalyzátora, pretože pri ľubovoľnej reakčnej teplote v rozmedzí 120—220 °C vzniká za použitia terc. fosforečnanu amónneho podstatne väčšie množstvo pyrazínovej, ako aj imidazolovej frakcie.

V prípade terc. fosforečnanu amónneho sme ďalej zistili závislosť výťažkov pyrazínovej i imidazolovej frakcie od množstva pridaného katalyzátora. Pri konštantnej teplote 180 °C a konštantnej reakčnej dobe 18 hodín dosahujú výťažky oboch frakcií maximum za použitia 0,625 % katalyzátora (počítané na reakčnú zmes). So stúpajúcim prídavkom katalyzátora (zistované až do 12,5 % váhových) dochádza potom už len k pozvoľnému

poklesu výťažkov imidazolovej frakcie a k prudkejšiemu poklesu výťažkov pyrazínovej frakcie.

4. Napokon sme uskutočnili teplotnú štúdiu reakcie sacharózy s vodným roztokom amoniaku za neprítomnosti katalyzátorov pri konštantnej reakčnej dobe 18 hodín, aby sme zistili, do akej miery pri danej teplote katalyzátory ovplyvňujú priebeh skúmanej reakcie.

Zo získaných výsledkov je zrejmé, že vplyv ZnO alebo $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ako katalyzátorov sa zásadne prejavuje len pri teplotách nižších než 150°C . V oboch prípadoch totiž vzrastajú výťažky pyrazínovej frakcie a v prípade $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ aj imidazolovej frakcie oproti výťažkom reakcie, uskutočnenej bez prídavku katalyzátorov (tab. 2). Naproti tomu pri teplotách vyšších než 150°C možno ešte dosiahnuť malé zvýšenie výťažkov pyrazínovej, ako aj imidazolovej frakcie, avšak len za použitia $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ako katalyzátora. Pri použití ZnO ako katalyzátora a pri všetkých teplotách vyšších než 150°C sú výťažky oboch frakcií nižšie než pri reakcii, uskutočnenej bez katalyzátora (tab. 3).

Reakčný mechanizmus látok vznikajúcich reakciou sacharidov s vodným roztokom amoniaku sa doteraz vysvetľoval primárnym rozštiepením molekuly cukru na nízkomolekulové uhlíkaté fragmenty a sekundárnou rekombináciou týchto fragmentov s amoniakom za vzniku heterocyklických zlúčenín [1, 19].

Tento výklad sa však zdá len veľmi zjednodušeným znázornením skutočného priebehu reakcie.

Ako je známe, pri zahrievaní vodných roztokov sacharózy dochádza pri teplotách $135\text{--}140^\circ\text{C}$ prevažne k hydrolýze a teda k tvorbe D-glukopyranózy a D-fruktofuranózy. Pri zahrievaní na $160\text{--}170^\circ\text{C}$ dochádza okrem hydrolýzy aj k intramolekulovému odštiepeniu vody v cukorných zložkách a tým k vzniku 5-hydroxymetyl-2-furfuralu (najmä z fruktofuranózy, menej z glukopyranózy). Od teplôt vyšších než 150°C dochádza súčasne k vzrastu tvorby humínových látok [20]. Analogické javy možno pozorovať aj pri zahrievaní sacharózy na 150°C bez rozpúšťadiel [21].

Na základe spomenutých skutočností predpokladáme, že po hydrolýze sacharózy dochádza k reakcii amoniaku s hexózami, reakciou vzniknutými tak, že sa najprv tvorí D-glukozamín. (Tento predpoklad je v súlade so známou metódou prípravy D-glukozamínu z D-glukózy alebo D-fruktózy [22].)

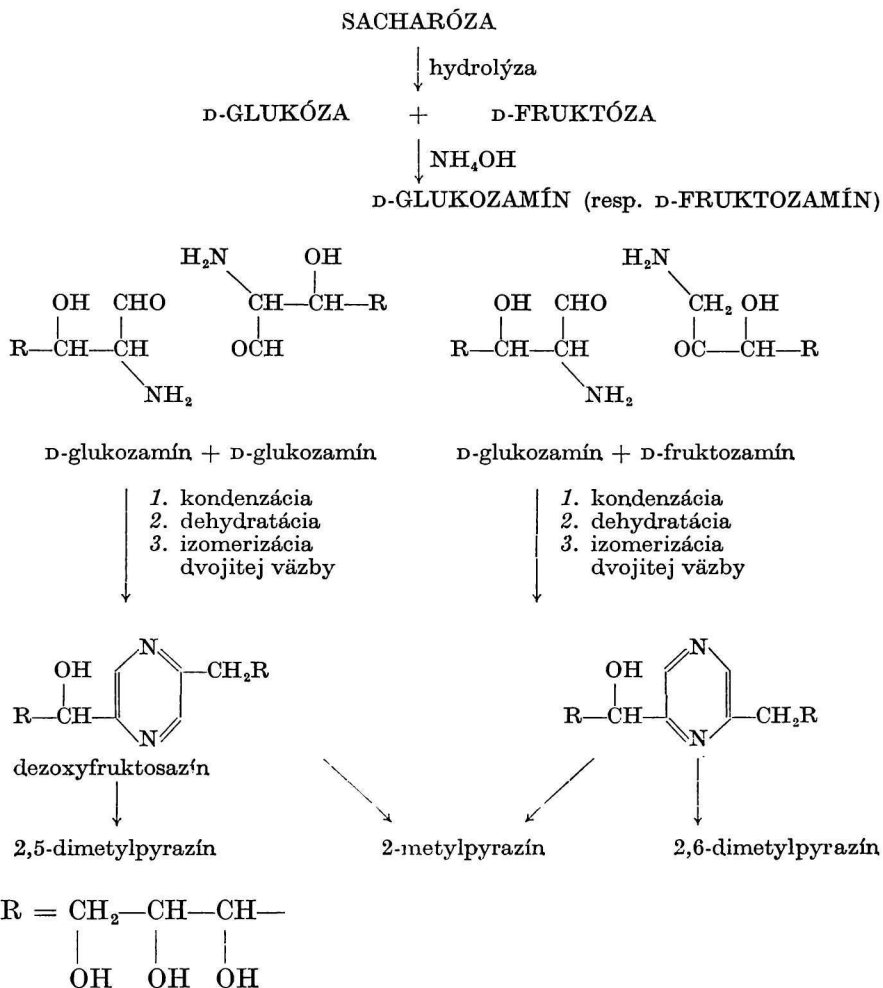
Intermolekulovou kondenzáciou dvoch molekúl D-glukozamínu za odštiepenia vody a po následnej izomerizácii dvojitéch väzieb vzniká 2-(D-arabotetrahydroxybutyl)-5-(D-erythro-2,3,4-trihydroxybutyl)pyrazín (dezoxyfruktosazín) [23], ktorý možno považovať za matečnú látku 2-metylpyrazínu, resp. 2,5-dimetylpyrazínu.

Analogicky možno predpokladať intermolekulovú kondenzáciu jednej molekuly D-glukozamínu s jednou molekulou D-fruktozamínu (v uvedenom prípade môže tento produkt vzniknúť napríklad z glukozylamínu Amadoriho prešmy-

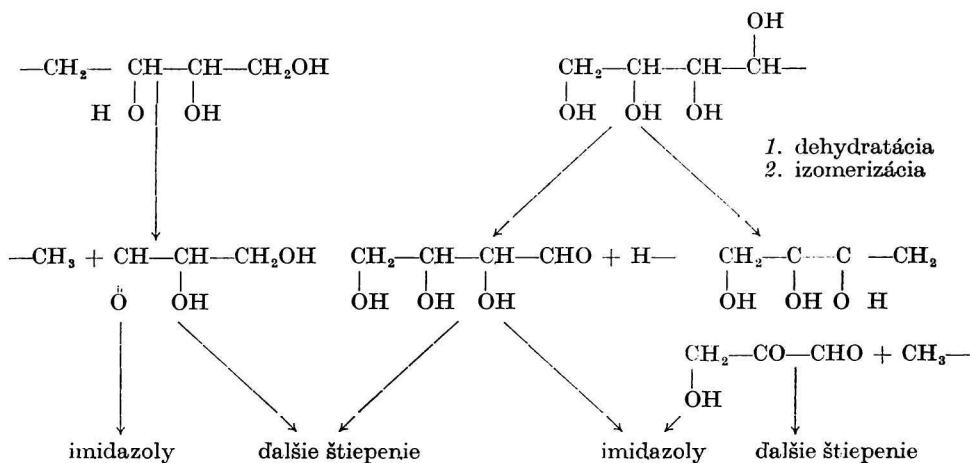
kom), keď opäť za odštiepenia vody a izomerizácie dvojitých väzieb vzniká 2-(*D-arabo*-tetrahydroxybutyl)-6-(*D-erythro*-2,3,4-trihydroxybutyl) pyrazín, ktorý možno považovať za matečnú látku 2-metylpyrazínu, resp. 2,6-dimetylpyrazínu.

V obidvoch prípadoch, t. j. pri dezoxylfruktosazíne, ako aj pri jeho 2,6-izomére môže v ďalšom reakčnom stupni dôjsť k termickej deštrukcii bočných reťazcov za vzniku uhlíkatých fragmentov, ktoré môžu byť východiskovou surovinou v syntéze imidazolových derivátov.

Uvedený predpoklad možno schematicky znázorniť takto:



Rozštiepenie bočných reťazcov možno si približne predstaviť takto:



Aby sme si overili správnosť uvedenej hypotézy, nechali sme za zvýšených teplôt reagovať D-glukozamín, ako aj dezoxyfruktosazín s vodným roztokom amoniaku, aby sme potvrdili jednak možnosť intermolekulovej kondenzácie aminocukrov, jednak odštiepovanie bočných reťazcov.

Náš predpoklad, v ktorom sa uvažuje o priebehu skúmanej reakcie za neprítomnosti vzduchu, v oboch prípadoch sa potvrdil, pretože z reakčnej zmesi sme opäť izolovali pyrazínovú frakciu s hlavným podielom 2-metylpyrazínu, ako aj imidazolovú frakciu s hlavným podielom 4(5)-metylimidazolu.

O pokusoch reakcie sacharózy s vodným roztokom amoniaku a za prítomnosti nadbytku vzduchu budeme referovať neskôr.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Pracovný postup

Do roztoku 50 g (0,146 mólu) sacharózy v 100 ml vody sa pridá požadované množstvo katalyzátora, 250 ml 25 % vodného roztoku amoniaku a reakčná zmes sa požadovaný čas zahrieva v autokláve na potrebnú teplotu. Po skončení reakcie sa vychladnutá reakčná zmes vleje do destilačnej banky, doplní sa vodou na objem 750 ml a nasýti sa pridaním 525 g bezvodnej potaše. Získaný roztok sa v perforátore dôkladne vyextrahuje éterom, extrakt sa vysuší bezvodou potašou a po oddestilovaní rozpúšťadla sa destilačný zvyšok podrobí frakčnej destilácii, pričom sa chytajú frakcie:

I. frakcia s b. v.₁₀₋₁₂ do 80—85 °C (pyrazínová frakcia),

II. frakcia s b. v.₁₀ nad 85 °C (imidazolová frakcia).

Závislosť výťažkov od druhu katalyzátora a reakčnej doby

Uvedeným pracovným postupom za použitia 10 g katalyzátora pri konštantnej teplote 160 °C a pri 6, 18 a 36 hodinovej reakčnej dobe sme získali výsledky zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1

Katalyzátor	6 hodín		18 hodín		36 hodín	
	vo váhových percentách					
	frakcia		frakcia		frakcia	
	pyrazi- nová	imidazo- lová	pyrazi- nová	imidazo- lová	pyrazi- nová	imidazo- lová
bezvodý ZnCl ₂	2,0	1,4	10,0	1,8	12,0	3,0
Cu(NH ₃) ₄ SO ₄	6,0	2,8	10,8	5,6	10,0	6,8
NH ₄ VO ₃	4,0	2,0	6,8	3,6	8,0	2,0
zmes kremečitanu a hlini- tanu sodného (Zerolit SF)	3,6	2,0	5,2	3,2	5,2	2,0
(NH ₄) ₂ WO ₄	4,8	2,0	6,0	2,8	8,2	4,4
(NH ₄) ₂ MoO ₄	4,2	2,4	5,6	2,8	8,0	4,4
(NH ₄) ₃ PO ₄	4,8	2,8	10,0	6,4	12,8	6,8
ZnO	4,8	2,2	7,0	1,8	12,6	5,6
NiO	3,2	1,6	6,0	3,2	8,4	5,2
Co ₂ O ₃	3,2	2,4	5,6	3,2	8,4	4,4
CuO	4,4	2,8	6,6	3,2	9,8	4,0

Závislosť výťažkov od teploty

Uvedeným pracovným postupom za použitia buď 10 g ZnO, alebo 10 g (NH₄)₃PO₄ (t. j. 2,5 % katalyzátora, počítané na reakčnú zmes), ako aj bez katalyzátora pri konštantnej reakčnej dobe 18 hodín sme získali výsledky zhrnuté v tab. 2.

Závislosť výťažkov od množstva pridaného katalyzátora

Pri konštantnej teplote 180 °C a konštantnej reakčnej dobe 18 hodín pri vzrastajúcom množstve pridávaného (NH₄)₃PO₄ ako katalyzátora sme získali výsledky uvedené v tab. 3.

Tabuľka 2

Teplota (°C)	Bez katalyzátora		Katalyzátor			
			ZnO		(NH ₄) ₃ PO ₄	
	vo váhových percentách					
	frakcia		frakcia		frakcia	
pyrazi- nová	imidazo- lová	pyrazi- nová	imidazo- lová	pyrazi- nová	imidazo- lová	
120	0,20	0,14	1,90	—	3,50	0,34
140	2,90	2,40	4,50	0,60	6,20	4,20
160	10,70	5,40	6,90	1,80	10,00	6,40
180	13,74	6,90	10,00	2,40	12,10	7,20
200	15,80	7,80	10,20	2,20	12,60	7,20
220	16,80	8,30	9,20	2,00	12,40	6,00
240	15,50	8,10	nezistované		nezistované	
260	13,10	6,40	nezistované		nezistované	

Tabuľka 3

Množstvo katalyzátora v g, resp. v %*	Vo váhových percentách	
	frakcia	
	pyrazínová	imidazolová
0	13,74	6,90
1 g = 0,25 %	14,40	8,20
2,5 g = 0,625 %	15,00	7,90
5,0 g = 1,25 %	14,20	7,30
10,0 g = 2,50 %	12,10	7,20
25,0 g = 6,25 %	10,90	6,90
50,0 g = 12,50 %	8,80	6,80

* Percentuálne množstvo katalyzátora je počítané na celkovú váhu reakčnej zmesi.

*Reakcia D-glukozamínu s vodným roztokom amoniaku
za zvýšených teplôt*

Zmes 39 g (0,218 mólu) D-glukozamínu, pripraveného z D-glukozamín-hydrochloridu [24] pôsobením metanolátu sodného [25], 100 ml vody a 250 ml 25% vodného roztoku amoniaku sa 18 hodín zahrieva v autokláve na 180 °C. Po skončení reakcie sa reakčná zmes spracuje, ako je to uvedené v jednotnom pracovnom postupe, čím sa získa 3,6 g pyrazínovej frakcie a 1,5 g imidazolovej frakcie, t. j. 9,2 %, resp. 3,8 % váhových.

Analogicky z 15,2 g (0,05 mólu) dezoxyfruktosazínu [23] sme získali 3,2 g pyrazínovej frakcie a 1,6 g imidazolovej frakcie, t. j. 21 %, resp. 10,5 % váhových.

Frakčná destilácia a zloženie pyrazínovej frakcie

Spojené pyrazínové frakcie (spolu 238,80 g) sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely uvedené v tab. 4.

Tabuľka 4

Bod varu (°C)	Váha frakcie (g)	Zloženie frakcie (charakteristika)	Výťažok (%)
do 76	0,61	—	0,26
77—80	19,26	nebázičkový podiel ^{a)}	8,06
80—130	5,67	medzifrakcia	2,37
134—137	141,45	2-metylpyrazín ^{b)}	59,25
139—150	15,15	medzifrakcia	6,34
154—157	50,22	zmes 2,5-dimetylpyrazínu a 2,6-dimetylpyrazínu ^{c)}	21,03
—	6,44	destilačný zvyšok	2,69

a) Pre C_2H_6O ($M = 46,07$)

vypočítané 52,14 % C, 13,13 % H (etanol?);

zistené 52,13 % C, 12,98 % H.

$n_D^{20} = 1,3628$; $d_4^{20} = 0,8025$.

2-Metylpyrazín

b) Pre $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 323,22$)

vypočítané 40,87 % C, 2,80 % H, 21,67 % N;

zistené 40,92 % C, 2,77 % H, 21,75 % N.

B. t._{pikrát} = 131 — 132 °C (etanol). Pre bázu sa zistilo $n_D^{20} = 1,5058$; $d_4^{20} = 1,0193$.

Literatúra [26] udáva b. v.₇₆₁ = 135—137 °C (korr.); b. t._{pikrát} = 133 °C; $n_D^{18,7} = 1,5067$; $d_4^{18,7} = 1,0302$.

c) Frakčnou kryštalizáciou pikrátov sa získal produkt rozdelený v pomere asi 3 : 1 na pikrát 2,5-dimetylpyrazínu a pikrát 2,6-dimetylpyrazínu.

2,5-Dimetylpyrazín

Pre $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 337,25$)

vypočítané	42,74 % C,	3,29 % H,	20,77 % N;
zistené	42,83 % C,	3,35 % H,	20,70 % N.

B. t._{pikrát} = 156—157 °C (voda). Pre bázu sa ďalej zistilo $n_D^{20} = 1,5040$; $d_4^{20} = 0,9891$.

Literatúra [27] udáva b. v.₇₆₀ = 154 °C, resp. 155 °C (korr.); b. t._{pikrát} = 157 °C; $n_D^{23,6} = 1,4992$; $d_4^{23,6} = 0,9856$.

Oxydáciou produktu vodným roztokom manganistanu draselného sme získali kyselinu pyrazín-2,5-dikarbónovú s b. t. = 282—284 °C (sublimuje). Literatúra [18] udáva b. t. = 280—285 °C (sublimuje); literatúra [28] udáva b. t. = 282 °C (sublimuje), resp. b. t. = 255—256 °C (r) (v zatavenej kapiláre).

2,6-Dimetylpyrazín

Pre $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 337,25$)

vypočítané	42,74 % C,	3,29 % H,	20,77 % N;
zistené	42,70 % C,	3,35 % H,	20,84 % N.

B. t._{pikrát} = 176—177 °C (voda); b. t._{HCl} = 210 °C (etanol).

Literatúra [29] udáva b. v. = 155,6 °C; literatúra [26] udáva b. t._{pikrát} = 175—176 °C.

Oxydáciou produktu vodným roztokom manganistanu draselného sme získali kyselinu pyrazín-2,6-dikarbónovú s b. t. = 215—217 °C. Literatúra [30] udáva b. t. = 217—218 °C.

Frakčná destilácia a zloženie imidazolovej frakcie

Spojené imidazolové frakcie a destilačný zvyšok po frakcionácii pyrazínovej frakcie (spolu 103,25 g) sme podrobili vákuovej frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely zhrnuté v tab. 5.

a) Podľa metódy [31] sme 21 g piperazínovej frakcie 5 hodín katalyticky hydrogenovali pri 120 atm počiatočného tlaku, pri teplote 200 °C a za použitia Raneyovho niklu. Po skončení reakcie, vychladnutí reakčnej zmesi a odfiltrovaní katalyzátora sme filtrát podrobili frakčnej destilácii. Získali sme 10 g *trans*-2,5-dimetylpyperazínu [32], 4,5 g 2,5-dimetylpyrazínu a 1,3 g 4(5)-metylimidazolu.

Pre *trans*-2,5-dimetylpyperazín a jeho deriváty sme zistili tieto fyzikálno-chemické konštanty: b. v.₇₆₁ = 160—163 °C; b. t._{báza} = 118 °C; b. t._{pikrát} = 244 °C (r) (voda); b. t._{2HAuCl₄} = 214 °C (r) (voda); b. t._{H₂PtCl₆} = 293 °C (r); b. t._{1,4-dibenzoylderivát} = 228 °C (etanol).

Literatúra [27] udáva b. t._{pikrát} = rozklad pri vyšších teplotách; b. t._{2HAuCl₄} = rozklad nad 200 °C; b. t._{H₂PtCl₆} = rozklad nad 270 °C; literatúra [33] udáva b. v. = 162 °C; b. t._{báza} = 118—119 °C; literatúra [34] udáva b. t._{1,4-dibenzoylderivát} = 228—229 °C.

Pre $C_{20}H_{22}N_2O_2$ ($M = 322,38$)

vypočítané	74,51 % C,	6,87 % H,	8,69 % N;
zistené	74,60 % C,	6,95 % H,	8,56 % N.

b) Pre $C_4H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 311,21$)

vypočítané 38,59 % C, 2,91 % H, 22,51 % N;
zistené 38,64 % C, 3,00 % H, 22,44 % N.

B. t._{báza} = 56 °C; b. t._{pikrát} = 159—160 °C (voda); b. t._{1/2H₂PtCl₄} = 205—206 °C (r (voda)).

Literatúra [35] udáva b. v.₇₆₄ = 263 °C, resp. b. v._{0,01} = 120—125 °C; literatúra [36] udáva b. t. = 56 °C; literatúra [2, 3] udáva b. t._{pikrát} = 161—162 °C; b. t._{1/2H₂PtCl₄} = 206 °C.

c) Frakčnou kryštalizáciou pikrátov sa získal produkt rozdelený v pomere asi 5 : 2 na pikrát 2,4(2,5)-dimetylimidazolu a pikrát 4,5-dimetylimidazolu.

Tabuľka 5

Bod varu (°C/tor)	Váha frakcie (g)	Zloženie frakcie (charakteristika)	Výťažok (%)
70—90/12	3,22	medzifrakcia	3,11
55—81/0,01	21,23	vyššie vrúca pyrazínová frakcia ^{a)} (v ďalšom texte označená ako <i>piperazínová frakcia</i>)	20,55
82—97/0,01	6,43	medzifrakcia	6,23
99—100/0,05	57,03	4(5)-metylimidazol ^{b)}	55,23
100—105/0,05	3,40	medzifrakcia	3,29
106—109/0,05	6,64	zmes 2,4(2,5)-dimetylimidazolu a 4,5-dimetylimidazolu ^{c)}	6,43
110—130/0,1	1,10	medzifrakcia	1,06
130—133/0,1	3,80	4(5)-hydroxymetylimidazol ^{d)}	3,68
—	0,40	destilačný zvyšok	0,38

2,4(2,5)-Dimetylimidazol

Pre $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 325,24$)

vypočítané 40,62 % C, 3,41 % H, 21,53 % N;
zistené 40,73 % C, 3,52 % H, 21,71 % N.

B. t._{pikrát} = 140—141 °C (voda).

Literatúra [6] udáva b. t._{pikrát} = 142—143 °C.

4,5-Dimetylimidazol

Pre $C_6H_8N_2$ $C_6H_8N_3O_7$ ($M = 325,24$)

vypočítané	40,62 % C,	3,41 % H,	21,71 % N;
zistené	40,66 % C,	3,44 % H,	21,50 % N.

b. t._{pikrát} = 194—196 °C (voda).Literatúra [37] udáva b. t._{pikrát} = 194—195 °C.Pri stanovení molekulovej váhy pikrátu podľa [38] sa zistila hodnota $M = 317,4$ ($M_{\text{vypoč}} = 325,24$) pri $c = 0,0196$ g/l a $\log(I_0/I)_{\lambda_{800}} = 0,830$.d) Pre $C_4H_8N_2O \cdot C_6H_8N_3O_7$ ($M = 327,21$)

vypočítané	36,71 % C,	2,73 % H,	21,41 % N;
zistené	36,80 % C,	2,80 % H,	21,50 % N.

b. t._{HCl} = 108—109 °C (etanol); b. t._{pikrát} = 200—202 °C (r) (voda); b. t._{báza} = 91—93 °C (acetón).Literatúra [8] udáva b. t._{báza} = 93,5 °C; literatúra [39] udáva b. t._{HCl} = 107—109 °C; b. t._{pikrát} = 203 °C.

Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Rauovej za elementárne analýzy, R. Justhovej, M. Pavlovičovej a A. Sedláčkovi za stanovenie niektorých fyzikálno-chemických konštánt skúmaných látok.

Na experimentálnej časti spolupracovali Z. Matrka a P. Gregor.

Súhrn

Stanovili sa niektoré reakčné podmienky ovplyvňujúce priebeh reakcie sacharózy s vodným roztokom amoniaku za prítomnosti alebo neprítomnosti bázičkových anorganických katalyzátorov.

Podal sa pokus objasniť reakčný mechanizmus skúmanej reakcie hypotézou o primárnej hydrolyze sacharózy na D-glukózu a D-fruktózu a o sekundárnej reakcii splođín hydrolyzy s amoniakom cez D-glukozamín, 2-(D-arabo-tetrahydroxybutyl)-5-(D-erythro-2,3,4-trihydroxybutyl)pyrazín (resp. jeho 2,6-izomér) s následnou termickou deštrukciou bočných reťazcov, ktorých fragmenty považujeme za východiskové látky pre tvorbu imidazolových derivátov.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (I)

И. Ежо

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук. Отдел химии сахаридов, Братислава

Определились некоторые условия, влияющие на протекание реакции сахарозы с водным раствором аммиака в присутствии или отсутствии основных неорганических катализаторов.

Была сделана попытка объяснить механизм исследуемой реакции на основе гипотезы о первичном гидролизе сахарозы на D-глюкозу и D-фруктозу и вторичной реакции продуктов гидролиза с аммиаком через D-глюкозамин, 2-(D-*арабо*-тетрагидроксibuтил)-5-(D-*еритро*-2,3,4-тригидроксibuтил)-пиразин (или его 2,6-изомер) с последующим термическим разложением боковых цепей, отдельные части которых считаем исходными веществами для образования имидазоловых производных.

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (I)

I. Ježo

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung für Chemie der Saccharide, Bratislava

Es wurden einige Reaktionsbedingungen ermittelt, die den Verlauf der Reaktion der Saccharose mit einer wässrigen Ammoniaklösung in Anwesenheit oder Abwesenheit basischer anorganischer Katalysatoren beeinflussen.

Es wurde ein Versuch unternommen, den Reaktionsmechanismus der untersuchten Reaktion zu erklären, u.zw. durch die Hypothese einer primären Hydrolyse der Saccharose zu D-Glucose und D-Fructose, und einer sekundären Reaktion der Hydrolysenprodukte mit Ammoniak über D-Glucosamin, 2-(D-*арабо*-Tetrahydroxybutyl)-5-(D-*erythro*-2,3,4-trihydroxybutyl)-pyrazin (resp. deren 2,6-Isomer) mit nachfolgender thermischer Destruktion der Seitenketten, deren Fragmente als Ausgangsstoffe der Bildung von Imidazolderivaten betrachtet werden.

LITERATÚRA

1. Windaus A., *Ber.* **40**, 800 (1907).
2. Inouye K., *Ber.* **40**, 1892 (1907).
3. Windaus A., Knoop F., *Ber.* **38**, 1166 (1905); D. R. pat. 183 588 (1905) (*Frđl.* **8**, 57 (1905—1907)).
4. Windaus A., Ulbrich E., *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **92**, 278 (1914).
5. Windaus A., Langenbeck W., *Ber.* **55**, 3709 (1922).
6. Windaus A., *Ber.* **39**, 3887 (1906).
7. Brandes P., Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **54**, 486 (1896); Davison B. K., Wiggins L. F., *Chem. Ind.* **1956**, 982.
8. Parrod J., *Bull. soc. chim. France* **51**, 1424 (1932).
9. Parrod J., *Bull. soc. chim. France* **53**, 196 (1933).
10. Parrod J., Garreau Y., *Compt. rend.* **195**, 1110 (1932).
11. Hough L., Jones J. K. N., Richards E. L., *J. Chem. Soc.* **1953**, 2005; **1954**, 295.
12. Lobry de Bruyn C. A., *Rec. trav. chim. France* **18**, 72 (1899); Stolte K., *Zbl.* **1908**, I, 224.
13. Hough L., Jones J. K. N., Richards E. L., *J. Chem. Soc.* **1952**, 3854.
14. Stiles H. R., U. S. pat. 2 603 567 (1959).
15. Wiggins L. F., *Proc. Congr. Intern. Soc. Sugar-Cane Technologists*, 9th, India **2**, 525 (1956); *Chem. Abstr.* **1959**, 1363i.
16. Wiggins L. F., *Sugar J.* **13**, 18 (1955—1956); *Chem. Abstr.* **1956**, 5932h.
17. Temple R. W., Wiggins L. F., *Intern. Sugar J.* **58**, 9 (1956); *Chem. Abstr.* **1957**, 745b.

18. Wiggins L. F., Wise W. S., *Chem. Ind.* **1955**, 656; *Intern. Sugar J.* **57**, 435 (1955); *Chem. Abstr.* **1956**, 7490h.
19. Kononenko O. K., *Am. Chem. Soc. 136th Meeting, Sept. 1959, Abstr. of Papers*, 13 D (SIA **1960**, 22).
20. Montgomery R., Wiggins L. F., *J. Soc. Chem. Ind.* **66**, 31 (1947); *Chem. Abstr.* **1947**, 4025e.
21. Lukesch H., *Naturwiss.* **43**, 108 (1956); *Chem. Abstr.* **1958**, 13293b.
22. Heyns K. F., U. S. pat. 2 884 411 (1959).
23. Kuhn R., Krüger G., Haas H. J., Seeliger A., *Ann.* **644**, 122 (1961).
24. Snyder H. R., Easton N. R., *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **3**, 430 (1955).
25. Inouye Y., Onodera K., Kitaoka S., Hirano S., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4722 (1956).
26. Brandes P., Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **54**, 486, 490 (1896).
27. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **47**, 461, 504 (1889).
28. Wolff L., *Ber.* **26**, 722 (1893).
29. van Arkel A. E., Snoek J. L., *Rec. trav. chim.* **53**, 91 (1934).
30. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **55**, 257 (1897).
31. Scigliano J. J., Kellom D. B., U. S. pat. 2 810 722 (1957); *Chem. Abstr.* **1958**, 9227h.
32. Godchot M., Mousseron M., *Compt. rend.* **190**, 798 (1930); *Zbl.* **1930**, I, 3559.
33. Bamberger H., Einhorn K., *Ber.* **30**, 227 (1897).
34. Bain J. P., Pollard C. B., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 532 (1939).
35. Gabriel S., Pinkus G., *Ber.* **26**, 2205 (1893).
36. Dedichen G., *Ber.* **39**, 1842 (1906).
37. Windaus A., *Ber.* **42**, 759 (1909).
38. Cunningham K. G., Dawson W., Spring F. S., *J. Chem. Soc.* **1951**, 2305.
39. Snyder H. R., Rowland R. L., *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **3**, 460 (1955).

Do redakcie došlo 29. 8. 1962

Adresa autora:

Dr. inž. Ivan Ježo, C. Sc., Chemický ústav SAV, Bratislava, Mlynské nivy 37.