

Aminolýza sacharózy (VIII)

Príspevok k objasneniu mechanizmu vzniku heterocyklických zlúčenín

I. JEŽO, I. LUŽÁK

-Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied, Bratislava

V zmesi dusíkatých látok, vzniknutých reakciou vodných roztokov sacharózy s amoniakom pri 140 °C, sme okrem homológov pyrazínu (2-metylpyrazín, 2,5-dimetylpyrazín a 2,6-dimetylpyrazín) a imidazolu (4(5)-metylimidazol a 4(5)-hydroxymetylimidazol) dokázali prítomnosť 2-metyl-5-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazínu a jeho 2,6-izoméru, ako aj 2-metyl-5-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-3-(D-*erythro*-trihydroxypropyl)pyrazínu, 4(5)-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)imidazolu, 2,5-bis-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazínu, D-glukozamínu a látky zloženia C₁₂H₂₃NO₁₀(?).

Ďalej sme zistili, že zvyšovanie reakčnej teploty spôsobuje v zmesi splodín aminolýzy markantný pokles obsahu polyhydroxyalkylderivátov pyrazínu a imidazolu za súčasného vzrastu podielu pyrazínových a imidazolových homológov, čoho príčinou je zrejme termické odštiepenie bočných reťazcov.

Na rozdiel od starších predstáv sme dokázali, že v skúmanej reakcii nezávisí vznik imidazolových derivátov od prítomnosti katalyzátorov alebo formaldehydu a že sa tieto látky netvorí až po predchádzajúcej fragmentácii cukorných molekúl.

Zistené skutočnosti dopĺňujú predstavu o reakčnom mechanizme, ktorý sme navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku za zvýšených teplôt.

V predchádzajúcich prácach sme ukázali, že reakciou vodných roztokov sacharózy s amoniakom [1, 2] alebo s primárnymi amínmi [3—6] sa tvorí zmes heterocyklických zlúčenín, a to najmä pyrazínového a imidazolového typu.

Aby sme vznik izolovaných zlúčenín nejakým spôsobom vysvetlili, vytvorili sme si pracovnú hypotézu, podľa ktorej dochádza pri skúmanej reakcii primárne k hydrolýze sacharózy, sekundárne ku vzniku príslušných aminohexóz. Intermolekulová kondenzácia dvoch molekúl aminohexóz, spojená s izomerizáciou dvojitych väzieb, vedie k tvorbe 2,5-bis(polyhydroxyalkyl)pyrazínov, resp. 2,6-bis(polyhydroxyalkyl)pyrazínov, ktoré termickou deštrukciou poskytujú zmes 2-metylpyrazínu, 2,5-dimetylpyrazínu a 2,6-dimetylpyrazínu. Napokon v odštiepených uhlíkatých fragmentoch sme videli zdroj imidazolových derivátov [1].

Aj keď sme do určitej miery experimentálne potvrdili správnosť uvedenej hypotézy (intermolekulová kondenzácia D-glukozamínu a odštiepenie bočných reťazcov v deoxyfruktosazíne), považovali sme za potrebné:

a) experimentálne dokázať prítomnosť polyhydroxyalkylderivátov pyrazínového, resp. imidazolového typu v reakčnej zmesi,

b) vyriešiť otázku, či je pre vznik imidazolových derivátov potrebná prítomnosť katalyzátora [8], prípadne formaldehydu [9], alebo či sa tieto zlúčeniny tvoria bezprostredne pri reakcii hexóz s amoniakom už za laboratórnych teplôt alebo až z nižšiemolekulových uhlíkatých fragmentov za zvýšených teplôt [1, 8, 10, 11].

Aby sme tieto otázky zodpovedali, nechali sme za laboratórnych teplôt reagovať D-glukózu, ako aj D-fruktózu (teda zložky hydrolýzy sacharózy) s vodným roztokom amoniaku a sacharózu pri teplotách 140 °C (podľa [7] je pri tejto teplote hydrolýza sacharózy vo vodných roztokoch takmer úplná) a pri 220 °C (pri tejto teplote sme dosiahli maximálne výťažky pyrazínových a imidazolových derivátov [1]).

Z výsledkov, ktoré predkladáme v experimentálnej časti (tab. 1), možno urobiť niekoľko záverov:

Kvalitatívne zloženie zmesi spodín aminolýzy sacharózy pri 140 °C a spodín, vzniknutých reakciou D-glukózy, resp. D-fruktózy s amoniakom za laboratórnych teplôt, je totožné a v zmesiach sú prítomné polyhydroxyalkylderiváty (pozri tab. 1). Týmto sa splnila úloha vytýčená v odseku a).

Zvyšovaním reakčnej teploty dochádza k zmene zloženia reakčných zmesí, prejavujúcej sa vzrastom pyrazínovej a imidazolej frakcie za súčasného úbytku polyhydroxyalkylsubstituovaných heterocyklických zlúčenín. Táto skutočnosť potvrdzuje na jednej strane termické odštepovanie bočných reťazcov, na druhej strane rozdiel medzi množstvom reakčných spodín pri 140 °C a 220 °C poukazuje na vplyv teploty na priebeh skúmanej reakcie (vzrast výťažkov).

V zmesiach reakčných spodín (okrem reakcie amoniaku so sacharózou pri 220 °C) sme dokázali prítomnosť 4(5)-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)imidazolu, 4(5)-hydroxymetylimidazolu a 4(5)-metylimidazolu. Z uvedeného vyplýva, že z daných východiskových látok sa na rozdiel od [8, 9] tieto zlúčeniny tvoria aj za neprítomnosti katalyzátorov a formaldehydu a že nevznikajú ani z nízkomolekulových uhlíkatých fragmentov, ako to predpokladajú práce [1, 8, 10, 11]. Ak by totiž podmienkou vzniku imidazolových derivátov bola aj za laboratórnych teplôt prítomnosť spodín fragmentácie hexóz, potom by sa do určitej miery museli súčasne s imidazolovými derivátmi tvoriť i pyrazínové homológy, čo sme však nepozorovali.

Experimentálna časť

Všetky body topenia sú nekorigované.

Chromatografia na papieri sa uskutočnila zostupným spôsobom na papieri Whatman 1 za použitia A) zmesi *n*-butanol—etanol—voda (5 : 1 : 4 v/v) ako mobilnej fázy a oddelené produkty sa detegovali a) roztokom kyslého ftalanu anilínu [12] alebo aa) po

nastriekani s nasýteným vodným roztokom jodistanu draselného roztokom benzidínu [13]; B) zmesi *n*-propanol—0,2 N-NH₄OH (3 : 1 v/v) ako mobilnej fázy, pričom sa b) po nastriekani chromatogramu roztokom diazotovanej kyseliny sulfanilovej detegovali oddelené látky vodným roztokom sódy [14].

Pracovný postup

1. Roztok 100 g D-glukózy (D-fruktózy) v 250 ml 25 % vodného roztoku amoniaku sa nechá v uzatvorenej nádobe stáť 6 týždňov pri laboratórnej teplote.

2. Roztok 200 g sacharózy v 500 ml 25 % vodného roztoku amoniaku sa 16 hodín zahrieva v autokláve na 140 °C (220 °C).

V oboch prípadoch sa po skončení reakcie reakčná zmes kontinuálne extrahuje chloroformom (ca 24 hodín) a z extraktu sa oddestiluje rozpúšťadlo (I). Po extrakcii chloroformom sa vodná vrstva vákuovo zahustí asi na polovicu pôvodného objemu, bázycký podiel sa zachytí na Zerolite-225 (ca 350 g), po jeho vytesnení 750 ml 1 % kyseliny

Tabuľka 1

	D-Glukóza	D-Fruktóza	Sacharóza		Zloženie frakcie
	pri 20—23 °C		140 °C	220 °C	
Podiel I	—	—	9,76 g (4 : 1 1)*	30,50 g (6 : 2 : 1)*	pyrazínová frakcia (zmes 2-metyl-, 2,5-dimetyl- a 2,6-dimetylpyrazínu ⁱ)
	1,50 (1 : stopy)	3,90 (1 : stopy)	7,88 (8 : 1)	15,75 (16 : 1)	imidazolová frakcia (zmes 4(5)-metyl- a 4(5)-hydroxymetylimidazolu ⁱⁱ)
Podiel II	0,24	0,36	0,02	stopy	4(5)-hydroxymetylimidazol
	0,89	1,08	0,16	—	2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín a jeho 2,6-izomér ⁱⁱⁱ
	0,39	0,32	stopy	—	2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-3-(D-erythro-trihydroxypropyl)pyrazín ^{iv}
	0,09	0,33	0,02	—	4(5)-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)imidazol ^v
	1,58	2,84	0,42	0,09	2,5-bis(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín ^{vi}
	0,08	6,34	0,03	—	D-glukozamín ^{vii}
	0,03	0,34	0,10	—	látka zloženia C ₁₂ H ₂₃ N ₁₀ (?) ^{viii}

V súhlase s experimentálnou častou označujú *i*—*viii* jednotlivé frakcie.

* Údaje v zátvorkách vyjadrujú približné zastúpenie jednotlivých komponentov v skúmaných zmesiach.

sírovej sa získaný roztok zneutralizuje uhličitanom bárnatým, prefiltruje sa a filtrát sa vákuovo odparí do sucha (II).

Spracovanie podielu I

V destilačnom zvyšku sa podľa [1] oddelí vákuovou destiláciou pyrazínová frakcia (i) od imidazolovej frakcie (ii).

Spracovanie podielu II

Po rozpustení odpadku v zmesi *n*-butanol—voda (5 : 1) sa získaný roztok frakciuje na celulóзовom stĺpci (ca 500 g) [mobilná fáza *n*-butanol—etanol—voda (5 : 1 : 4)] tak, aby v 30 minútových intervaloch pretekalo vždy po 20 ml eluátu, v ktorých sa prítomnosť skúmaných látok alebo ich zmesi kontroluje chromatografiou na papieri — metóda A, detekcia a), aa), resp. b).

Výsledky frakcionácie splodín aminolýzy D-glukózy, D-fruktózy, resp. sacharózy sú zhrnuté v tab. I.

i) Pyrazínová frakcia

Túto frakciu sme vo forme pikrátov rozdelili frakčnou kryštalizáciou na pikrát 2-metylpyrazínu, 2,5-dimetylpyrazínu a 2,6-dimetylpyrazínu.

2-Metylpyrazín

B. t._{pikrát} = 132—133 °C (etanol).

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:	40,83 % C,	2,85 % H,	21,73 % N.

Literatúra [15] udáva b. t._{pikrát} = 133 °C.

2,5-Dimetylpyrazín

B. t._{pikrát} = 155—156 °C (voda).

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:	42,80 % C,	3,35 % H,	20,84 % N.

Literatúra [16] udáva b. t._{pikrát} = 157 °C.

2,6-Dimetylpyrazín

B. t._{pikrát} = 175 °C (voda)

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:	42,65 % C,	3,37 % H,	20,79 % N.

Literatúra [15] udáva b. t._{pikrát} = 175—176 °C.

ii) Imidazolová frakcia

V imidazolovej frakcii sme pri kontrole chromatografiou na papieri (metóda B, detekcia b) zistili prítomnosť dvoch látok s R_F 0,845 a 0,76. Tieto látky možno vo forme pikrátov

rozdeliť frakčnou kryštalizáciou na pikrát 4(5)-metylimidazolu a na pikrát 4(5)-hydroxymetylimidazolu.

4(5)-Metylimidazol

B. t._{pikrát} = 160–161 °C (voda); R_F 0,845 (metóda B, detekcia b).

Pre $C_3H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 311,21$)

vypočítané:	38,59 % C,	2,91 % H,	22,51 % N;
zistené:	38,52 % C,	2,98 % H,	22,60 % N.

Literatúra [8] udáva b. t._{pikrát} = 161–162 °C.

4(5)-Hydroxymetylimidazol

B. t._{pikrát} = 201–203 °C (r) (voda); R_F 0,76 (metóda B, detekcia b), resp. R_F 0,635 (metóda A, detekcia b).

Pre $C_3H_6N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 327,21$)

vypočítané:	36,71 % C,	2,73 % H,	21,41 % N;
zistené:	36,82 % C,	2,84 % H,	21,38 % N.

Literatúra [17] udáva b. t._{pikrát} = 203 °C (r).

Literatúra [14] udáva R_F 0,75.

iii) Zmes 2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazínu a jeho 2,6-izoméru

Kryštalizáciu 1,35 g surového produktu z 50 ml absolútneho etanolu sa získa 0,73 g 2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazínu a po zahustení kryštalizačného lúhu na malý objem 0,46 g 2-metyl-6-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazínu.

2-Metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín

B. t. = 198–200 °C (absolútny etanol); $[\alpha]_D^{23} = -60,8^\circ$ ($c = 1$; H_2O); R_F 0,53 (metóda A, detekcia b).

Pre $C_9H_{14}N_2O_4$ ($M = 214,21$)

vypočítané:	50,46 % C,	6,59 % H,	13,07 % N;
zistené:	50,55 % C,	6,72 % H,	13,10 % N.

Literatúra [18] udáva b. t. = 201 °C; $[\alpha]_D^{13} = -62,4^\circ$ (H_2O).

2-Metyl-6-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín

B. t. = 169–170 °C (absolútny etanol); $[\alpha]_D^{23} = -68^\circ$ ($c = 1$; H_2O); R_F 0,55 (metóda A, detekcia b).

Pre $C_9H_{14}N_2O_4$ ($M = 214,21$)

vypočítané:	50,46 % C,	6,59 % H,	13,07 % N;
zistené:	50,39 % C,	6,65 % H,	13,00 % N.

Literatúra [18] udáva b. t. = 170 °C; $[\alpha]_D^{13} = -74^\circ$ (H_2O).

iv) 2-Metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-3-(D-erythro-trihydroxypropyl)-pyrazín

B. t. = 151–152 °C (absolútny etanol); $[\alpha]_D^{23} = -100^\circ$ ($c = 1$; H₂O); R_F 0,495 (metóda A, detekcia b).

Pre C₁₂H₂₀N₂O₇ ($M = 304,29$)

vypočítané: 47,36 % C, 6,62 % H, 9,20 % N;
zistené: 47,44 % C, 6,70 % H, 9,27 % N.

Literatúra [19] udáva b. t. = 152 °C; $[\alpha]_D = -100^\circ$ (H₂O).

v) 4(5)-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)imidazol

B. t. = 162–163 °C (voda); $[\alpha]_D^{23} = -18,7^\circ$ ($c = 1$; H₂O); R_F 0,346 (metóda A, detekcia b).

Pre C₇H₁₂N₂O₄ ($M = 188,17$)

vypočítané: 44,68 % C, 6,42 % H, 14,88 % N;
zistené: 44,76 % C, 6,53 % H, 14,81 % N.

Literatúra [9] udáva b. t. = 164 °C; $[\alpha]_D = -19,5^\circ$ (H₂O).

vi) 2,5-bis(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín

B. t. = 234–235 °C (r) (absolútny etanol); $[\alpha]_D^{23} = -74,8^\circ$ ($c = 1$; H₂O); R_F 0,243 (metóda A, detekcia b); b. t. oktaacetát = 173–175 °C (éter + petroléter).

Pre C₂₈H₃₆N₂O₁₆ ($M = 656,58$) (oktaacetát)

vypočítané: 51,22 % C, 5,53 % H, 4,26 % N;
zistené: 51,13 % C, 5,62 % H, 4,29 % N.

Literatúra [9] udáva b. t. = 235 °C; $[\alpha]_D = -76^\circ$ (H₂O); b. t. oktaacetát = 175 °C.

vii) D-Glukozamín

Skúmanú látku (R_F 0,153; metóda A, detekcia b) sme po acetylácii acetanhydridom v pyridínovom prostredí charakterizovali takto: b. t. = 129–132 °C (absolútny metanol); $[\alpha]_D^{23} = +93^\circ$ ($c = 1$; CHCl₃).

Pre C₁₆H₂₃NO₁₀ ($M = 389,35$) (1,2,3,4,6-penta-O,N-acetyl- α ,D-glukozamín)

vypočítané: 49,35 % C, 5,95 % H, 3,60 % N, 44,22 % O-acetyl;
zistené: 49,53 % C, 5,75 % H, 3,65 % N, 44,43 % O-acetyl.*

Totožnosť skúmaného produktu sme ďalej potvrdili tak, že na produkt acetylácie, ako aj na autentický 1,2,3,4,6-penta-O,N-acetyl- α ,D-glukozamín [21] sme jednu hodinu pôsobili 60 % vodným roztokom dietylaminu a získané roztoky sme chromatografovali zostupným spôsobom na papieri Whatman I za použitia zmesi acetón–voda (4 : 1 v/v) ako mobilnej fázy a detekcie a). V oboch prípadoch sme zistili prítomnosť jedinej látky s R_F 0,74. Za tých istých podmienok vykazuje N-acetyl-D-glukozamín [21] hodnotu R_F 0,74.

* Obsah O-acetylskupín sme stanovili podľa [20].

Literatúra [21] udáva pre 1,2,3,4,6-penta-*O,N*-acetyl- α ,*D*-glukozamín b. t. = 133 °C; $[\alpha]_D^{20} = +92,5^\circ$ (CHCl₃).

viii) Látka zloženia C₁₂H₂₃NO₁₀(?)

Suřový produkt sirupovitej konzistencie (*R_F* 0,114; metóda *A*, detekcia *b*) sme acetyláciou acetanhydridom v pyridínovom prostredí previedli na peracetylderivát o b. t. = 85–87,5 °C (absolútny metanol); $[\alpha]_D^{23} = +41,8^\circ$ (*c* = 1; CHCl₃).

Pre C₃₀H₄₁NO₁₉ = C₁₂H₁₄NO₁₀(COCH₃)₉ (*M* = 719,64)

vypočítané:	50,08 % C,	5,47 % H,	1,95 % N;
zistené:	49,90 % C,	5,68 % H,	1,89 % N.

Pri chromatografickej kontrole skúmanej látky postupom uvedeným ad *vii*) sme zistili prítomnosť troch látok s *R_F* 0,58; 0,64 a 0,74. (Za tých istých podmienok je pre *D*-glukózu *R_F* 0,58, resp. pre *D*-fruktózu *R_F* 0,62.)

Pre nedostatok skúmanej látky sa nám nepodarilo štruktúru tohto produktu podrobnejšie objasniť.

Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Rauovej za elementárne analýzy a G. Košickému za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštánt skúmaných látok. Na experimentálnej časti spolupracoval Z. Matrka.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (VIII)
ЗАМЕТКА О ОБЪЯСНЕНИИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. Ежо, И. Лу́жак

Отдел химии моносахаридов и олигосахаридов Химического института
Словацкой академии наук, Братислава

В смеси азотсодержащих веществ образовавшихся реакцией водных растворов сахарозы с аммиаком при 140° кроме гомологов пиразина (2-метил-, 2,5-диметил- и 2,6-диметилпиразин) и имидазола (4(5)-метил- и 4(5)-гидрокси метилимидазол) мы доказали присутствие 2-метил-5-(*D*-арабино-тетрагидроксибутил)пиразина и его 2,6-изомера а также 2-метил-5-(*D*-арабино-тетрагидроксибутил)-3-(*D*-эритро-тригидроксипропил)пиразина, 4(5)-(*D*-арабино-тетрагидроксибутил)имидазола, 2,5-бис(*D*-арабино-тетрагидроксибутил)пиразина, *D*-глюкозамина и вещества состава C₁₂H₂₃NO₁₀(?).

В дальнейшем мы обнаружили, что повышение температуры реакции причиняет в смеси продуктов аминлиза заметное понижение содержания полигидроксиалкилпроизводных пиразина и имидазола при одновременном повышении доли гомологов пиразина и имидазола, причиной чего является термическое отщепление побочных цепей.

В отличие от предыдущих представлений мы доказали, что в изучаемой реакции не зависит образование производных имидазола от присутствия катализаторов или формальдегида и что эти вещества образуются уже перед расщеплением сахарных молекул.

Обнаруженные данные дополняют представление о реакционном механизме, который мы предложили для реакции сахарозы с водными растворами аммиака при повышенных температурах.

Preložil M. Fedoroňko

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (VIII)
BEITRAG ZUR ERLÄUTERUNG DES BILDUNGSMECHANISMUS
HETEROCYCLISCHER VERBINDUNGEN

I. Ježo, I. Lužák

Abteilung für Chemie der Monosaccharide und Oligosaccharide des Chemischen
Instituts der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

In einem Gemisch von Stickstoffverbindungen, das durch die Reaktion wäßriger Saccharoselösungen mit Ammoniak bei 140 °C erhalten wurde, konnten außer Homologen des Pyrazins (2-Methyl-, 2,5-Dimethyl- und 2,6-Dimethylpyrazin) und Imidazols (4(5)-Methyl- und 4(5)-Hydroxymethylimidazol) auch 2-Methyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazin und dessen 2,6-Isomer, 2-Methyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-3-(D-erythro-trihydroxypropyl)pyrazin, 4(5)-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)imidazol, 2,5-Bis(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazin, D-Glucosamin und Verbindungen der Zusammensetzung $C_{12}H_{23}NO_{10}$ (?) nachgewiesen werden.

Weiterhin wurde festgestellt, daß durch Erhöhung der Reaktionstemperatur eine markante Gehaltsabnahme der Polyhydroxyalkylderivate von Pyrazin und Imidazol hervorgerufen wird, u. zw. bei gleichzeitiger Erhöhung des Anteils der Pyrazin- und Imidazol-Homologe; dies wird offensichtlich durch thermische Abspaltung der Seitenketten verursacht.

Im Gegenteil zu den älteren Anschauungen wurde bewiesen, daß bei der untersuchten Reaktion die Bildung der Imidazolderivate von der Anwesenheit der Katalysatoren oder Formaldehyd unabhängig ist, und daß diese Verbindungen nicht erst nach einer vorangehenden Fragmentation von Zuckermolekülen entstehen.

Die Vorstellung vom Reaktionsmechanismus, der von den Autoren für die Reaktion der Saccharose mit wäßriger Ammoniaklösung bei erhöhten Temperaturen vorgeschlagen wurde, wird durch die festgestellten Tatsachen ergänzt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
2. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **17**, 255 (1963).
3. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **17**, 865 (1963).
4. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **18**, 186 (1964).
5. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **18**, 837 (1964).
6. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **19**, 900 (1965).
7. Montgomery R., Wiggins L. F., *J. Soc. Chem. Ind.* **66**, 31 (1947).
8. Windaus A., *Ber.* **40**, 800 (1907); Windaus A., Knoop F., *Ber.* **38**, 1166 (1905).
9. Parrod J., *Compt. rend.* **192**, 1136 (1931).

10. Kononenko O. K., *Am. Chem. Soc. 136th Meeting*, Sept. **1959**, Abstr. of Papers, 13 D (SIA **1960**, 22).
11. Windaus A., Langenbeck W., *Ber.* **55**, 3709 (1922).
12. Partridge S. M., *Nature* **164**, 443 (1949).
13. Cifonelli J. A., Smith F., *Anal. Chem.* **26**, 1132 (1954).
14. Ames B. N., Mitchell M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 252 (1952).
15. Brandes P., Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **54**, 486 (1896).
16. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **39—40**, 461, 504 (1889).
17. Parrod J., *Bull. Soc. chim. France* **51**, 1424 (1932).
18. Hough L., Jones J. K. N., Richards E. L., *J. Chem. Soc.* **1952**, 3854.
19. Taha M. I., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2468.
20. Stroh H. H., Arnold A., Scharnow H. G., *Chem. Ber.* **98**, 1404 (1965).
21. Inouye Y., Onodera K., Kitaoka S., Hirano S., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4722 (1956).

Do redakcie došlo 18. 11. 1965

Adresa autorov:

Doc. dr. inž. Ivan Ježo, CSc., inž. Ivan Lužák, Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.