

## Aminolýza sacharózy (II) Reakcia niektorých oligosacharidov a polysacharidov s vodným roztokom amoniaku

I. JEŽO, I. LUŽÁK

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

Na základe doteraz zistených výsledkov reakcie vodných roztokov amoniaku so sacharózou za zvýšených teplôt a za prítomnosti alebo neprítomnosti anorganických bázičkových katalyzátorov [1] sme preskúmali možnosť aplikácie tejto reakcie pri iných surovinách obsahujúcich sacharidy. Pri spracovaní melasy (repná i trstinová), laktózy, celobiózy, dialdehydu škrobu, škrobového sirupu, dextrínu, škrobu (pšeničný, kukuričný a zemiakový) a celulózy sme si súčasne chceli overiť správnosť a všeobecnú platnosť priebehu reakčného mechanizmu, ako sme ho navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku.

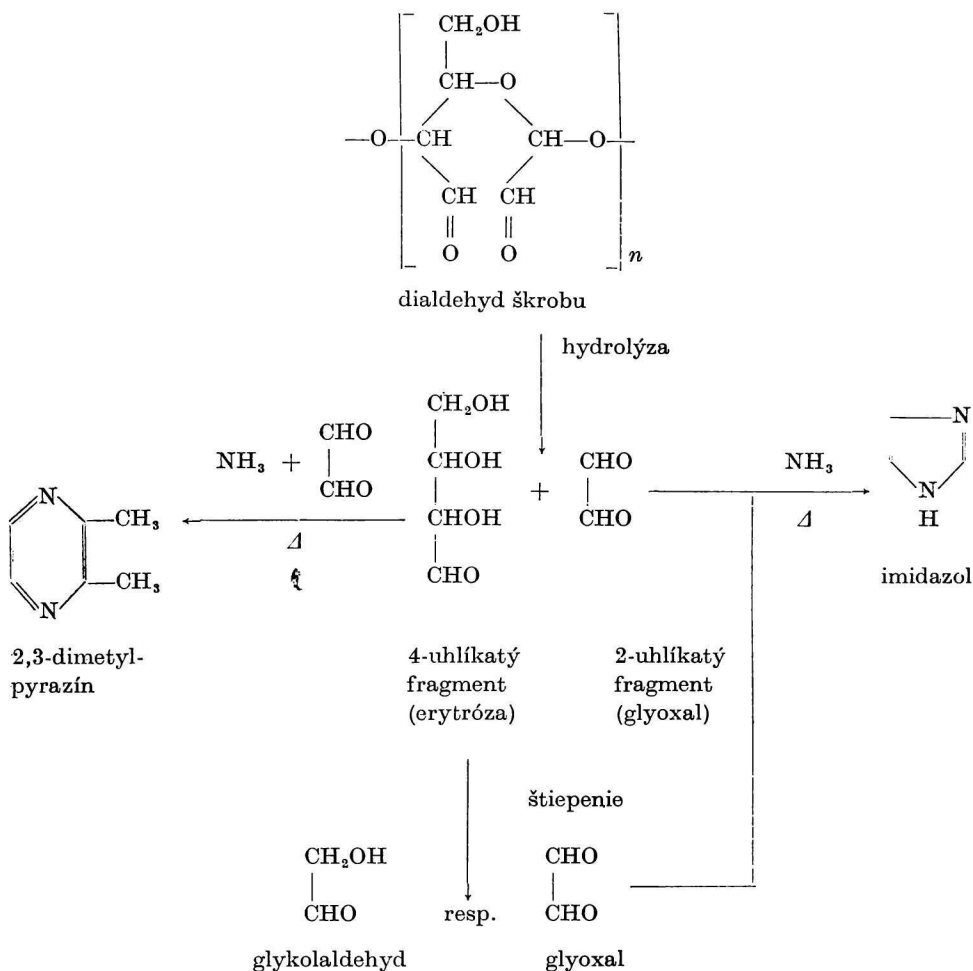
Keďže sme v priebehu experimentálnych prác zistili, že všetky druhy použitých škrobov, ako aj celulóza s vodným roztokom amoniaku pri teplotách ca 200 °C a za neprítomnosti katalyzátorov takmer vôbec nereagujú, stanovili sme v prípade pšeničného škrobu závislosť výťažkov heterocyklických zlúčenín od množstva pridaného katalyzátora (v tomto prípade sme použili len terc. fosforečnan amónny vzhľadom na jeho priaznivý vplyv pri reakcii sacharózy s vodným roztokom amoniaku [1]). Experimentálne sme dokázali, že prídavok katalyzátora podstatne ovplyvňuje priebeh reakcie v tom zmysle, že so stúpajúcim množstvom pridávaného katalyzátora množstvo pyrazínovej, ako aj imidazolovej frakcie stále vzrastá (pozri tab. 1). Vzhľadom na dosiahnuté výsledky sme potom pre všetky ďalšie pokusy zvolili koncentráciu 0,625 % katalyzátora, t. j. 2,5 g  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  (počítané na reakčnú zmes), pretože toto množstvo už dostatočne ovplyvňuje priebeh požadovanej reakcie a nie je ešte v rozpore s pozorovaniami, zistenými v predchádzajúcej práci [1].

S výnimkou dialdehydu škrobu reakcia vodného roztoku amoniaku s príslušnou východiskovou látkou za zvýšených teplôt prebieha tak ako v prípade samotnej sacharózy [1]. Z reakčnej zmesi sme ako hlavné reakčné splodiny opäť izolovali 2-metylpyrazín, 2,5-dimetylpyrazín, resp. 2,6-dimetylpyrazín, frakciu čiastočne hydrogenovaných pyrazínov (tzv. piperazínová frakcia [1]), 4(5)-metylimidazol, 2,4(2,5)-dimetylimidazol a 4,5-dimetylimidazol.

V prípade dialdehydu škrobu sme z reakčnej zmesi izolovali len dva produkty, a to z pyrazínovej frakcie 2,3-dimetylpyrazín a z imidazolovej frakcie samotný imidazol, pričom podiel imidazolu podstatne prevyšuje podiel 2,3-dimetylpyrazínu.

Vychádzajúc zo štruktúry dialdehydu škrobu, možno si vznik 2,3-dimetylpyrazínu, ako aj imidazolu predstaviť tak, že pri reakcii dochádza najprv k hydrolyze východiskovej molekuly na 4-uhlíkatý (erytróza) a 2-uhlíkatý (glyoxal) fragment [2]. Po hydrolyze môže potom dôjsť buď k súčasnej reakcii oboch produktov s amoniakom za vzniku 2,3-dimetylpyrazínu, alebo k ďalšej deštrukcii 4-uhlíkatého fragmentu na 2-uhlíkaté fragmenty (glyoxal, resp. glykolaldehyd), ktoré s prítomným amoniakom poskytnú imidazol [3].

Uvedený predpoklad možno schematicky znázorniť takto:



### Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

V práci použité suroviny mali toto zloženie:

*Melasa repná* (dodali Pražské cukrovary, n. p., závod Kostelec n./L.): sacharóza 47,6 %, N 1,26 %.

*Melasa trstinová* (dodali Pražské cukrovary, n. p., závod Kostelec n./L.): sacharóza 41,5 %, N 0,14 %.

*Dextrin* (dodali Západoslovenské škrobárne, n. p., závod Boleráz): popol 0,11 %, vlhkosť 3,50 %, nerozpustný škrob 8,44 %, rozpustný škrob 5,45 %, rozpustný podiel 86,00 %.

*Celulóza* — Whatman powder cellulose (obchodný produkt fy. W. & R. Balston, L<sup>td</sup>, England):

vlhkosť 3,81 %, popol 0,016 %.

*Dialdehyd škrobu* (pripravený podľa [4]):

dialdehyd škrobu 90 %, vlhkosť 7,0 %, popol 0,76 %.

*Škrob* (pšeničný, kukuričný, zemiakový):

bežné obchodné produkty, vyhovujúce požiadavkám ČSN.

#### Pracovný postup

50 g (0,146 mólu) laktózy alebo ekvivalentné množstvo inej suroviny (počítané na glukózu) sa preleje 100 ml vody, pridá sa 2,5 g  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 250 ml 25 % vodného roztoku amoniaku a reakčná zmes sa 18 hodín zahrieva v autokláve na potrebnú teplotu. Po skončení reakcie sa vychladnutá reakčná zmes spracuje tak, ako je uvedené v [1].

#### Závislosť výťažkov od množstva pridaného katalyzátora (pri pšeničnom škrobe)

Pri konštantnej teplote 200 °C, konštantnej reakčnej dobe 18 hodín a pri vzrastajúcom množstve pridávaného  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  ako katalyzátora sme získali výsledky zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1

Množstvo katalyzátora v g, resp. v %*	Vo váhových percentách	
	frakcia	
	pyrazínová	imidazolová
0	0	0
0,5 g = 0,125 %	0,2	0,2
2,5 g = 0,625 %	0,64	0,70
5,0 g = 1,25 %	0,88	0,76
10,0 g = 2,50 %	0,98	1,12
20,0 g = 5,00 %	2,02	2,22

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

### Závislost výťažkov od teploty

Uvedeným pracovným postupom za použitia 2,5 g  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  ako katalyzátora (t. j. 0,625 %, počítané na reakčnú zmes) pri konštantnej reakčnej dobe 18 hodín sme získali výsledky uvedené v tab. 2.

z) Z pyrazínovej frakcie sme izolovali iba 2,3-dimetylpyrazín, z imidazolej frakcie samotný imidazol.

Tabuľka 2

Suroviny	Teplota							
	200 °C		225 °C		250 °C		275 °C	
	pyr.	imid.	pyr.	imid.	pyr.	imid.	pyr.	imid.*
melasa repná	14,78	9,10	15,35	10,20	14,94	9,80	13,45	8,30
melasa trstinová	7,02	3,30	7,34	3,70	7,18	3,60	6,50	2,90
laktóza	4,72	5,30	5,13	5,92	5,01	5,20	4,40	4,50
celobióza	5,12	4,60	6,20	5,80	6,03	5,40	5,40	4,90
škrobový sirup	5,72	4,05	6,38	4,86	6,30	4,56	5,90	4,03
dextrín	3,00	2,08	3,71	2,89	3,60	2,75	3,02	2,20
dialdehyd škrobu <sup>z)</sup>	1,20	4,00	0,94	4,34	0,80	3,06	0,62	2,30
pšeničný škrob	0,64	0,70	3,94	3,40	4,96	3,34	4,32	4,02
kukuričný škrob	0,36	0,54	3,74	3,26	5,42	3,82	4,24	3,70
zemiakový škrob	0,42	0,61	2,44	1,90	4,22	3,40	3,56	3,45
celulóza	0,18	0,00	2,20	0,84	3,15	1,28	3,02	1,14

\* pyr. = pyrazínová frakcia; imid. = imidazolová frakcia. Výťažky oboch frakcií sú udané vo váhových percentách.

### 2,3-Dimetylpyrazín

Pre  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  ( $M = 337,25$ )

vypočítané: 42,74 % C, 3,29 % H, 20,77 % N;  
zistené: 42,79 % C, 3,35 % H, 20,68 % N.

B. t.<sub>pikrát</sub> = 149—150 °C (voda); b. t.<sub>HgCl<sub>2</sub></sub> = 170 °C (r) (voda); b. t.<sub>HAuCl<sub>4</sub></sub> = 95—97 °C (etanol); b. v.<sub>748</sub> = 148—150 °C.

Literatúra [5] udáva b. v.<sub>760</sub> = 156 °C (korr.); b. t.<sub>HAuCl<sub>4</sub></sub> = 97 °C; literatúra [6] udáva b. t.<sub>pikrát</sub> = 150 °C; b. t.<sub>HgCl<sub>2</sub></sub> = 170 °C.

Zmesný bod topenia pikrátu s autentickým pikrátom [6] nevykazoval nijakú depresiu.

### Imidazol

Pre  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  ( $M = 297,18$ )

vypočítané: 36,37 % C, 2,37 % H, 23,57 % N;  
zistené: 36,51 % C, 2,46 % H, 23,48 % N.

B.  $v_{.10} = 133\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b.  $t_{\text{.báza}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b.  $t_{\text{.pikrát}} = 208\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$  (voda);  
 b.  $t_{.1/2\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 192\text{ }^{\circ}\text{C}$  (r) (etanol).

Literatúra [7] udáva b.  $v_{.12} = 138,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; literatúra [8] udáva b.  $t_{\text{.báza}} = 90\text{--}91\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 literatúra [9] udáva b.  $t_{\text{.pikrát}} = 212\text{ }^{\circ}\text{C}$  (korr.).

Zmesný bod topenia pikrátu s pikrátom pripraveným z imidazolu podľa [10] nevykazoval nijakú depresiu.

### Frakčná destilácia a zloženie frakcií

Spojené pyrazínové a imidazolové frakcie sme podrobili frakčnej destilácii, pričom sme získali podiely zhrnuté v tab. 3.

a) V danej medzifrakcii sa titračne stanovilo 4,08 % bázičského podielu, počítané ako 2-metylpyrazín.

#### 2-Metylpyrazín

b) Pre  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  ( $M = 323,22$ )

vypočítané:	40,87 % C,	2,80 % H,	21,67 % N;
zistené:	40,83 % C,	2,71 % H,	21,70 % N.

B.  $t_{\text{.pikrát}} = 132\text{--}133\text{ }^{\circ}\text{C}$  (etanol); b.  $t_{\text{.HgCl}_2} = 194\text{ }^{\circ}\text{C}$  (r) (HCl). Pre bázu sa ďalej zistilo  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5053$ ;  $d_4^{20} = 1,0187$ .

Literatúra [11] udáva b.  $v_{.761} = 135\text{--}137\text{ }^{\circ}\text{C}$  (korr.); b.  $t_{\text{.pikrát}} = 133\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b.  $t_{\text{.HgCl}_2} = 194\text{--}195\text{ }^{\circ}\text{C}$  (r);  $n_{\text{D}}^{18,7} = 1,5067$ ;  $d_4^{18,7} = 1,0302$ .

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

#### 2,5-Dimetylpyrazín

Pre  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  ( $M = 337,25$ )

vypočítané:	42,74 % C,	3,29 % H,	20,77 % N;
zistené:	42,79 % C,	3,37 % H,	20,83 % N.

B.  $t_{\text{.pikrát}} = 155\text{--}156\text{ }^{\circ}\text{C}$  (voda). Pre bázu sa ďalej zistilo  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5042$ ;  $d_4^{20} = 0,9884$ .

Literatúra [12] udáva b.  $v_{.760} = 154\text{ }^{\circ}\text{C}$ , resp.  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  (korr.); b.  $t_{\text{.pikrát}} = 157\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 $n_{\text{D}}^{23,6} = 1,4992$ ;  $d_4^{23,6} = 0,9856$ .

#### 2,6-Dimetylpyrazín

Pre  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  ( $M = 337,25$ )

vypočítané:	42,74 % C,	3,29 % H,	20,77 % N;
zistené:	42,74 % C,	3,37 % H,	20,82 % N.

B.  $t_{\text{.HCl}} = 209\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$  (etanol); b.  $t_{\text{.HAuCl}_4} = 146\text{--}148\text{ }^{\circ}\text{C}$  (r) (zried. HCl);

b.  $t_{\text{.pikrát}} = 176\text{--}177\text{ }^{\circ}\text{C}$  (voda).

Literatúra [1] udáva b.  $t_{\text{.HCl}} = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; literatúra [11] udáva b.  $t_{\text{.HAuCl}_4} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$  (r);

b.  $t_{\text{.pikrát}} = 175\text{--}176\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; literatúra [13] udáva b.  $v. = 155,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

d) 22,5 g piperazínovej frakcie sme podľa metódy [14] za použitia Raneyovho niklu

Tabuľka 3

B. v. °C	Melasa repná		Melasa trstinová		Laktóza		Celobióza		Škrobový sirup		Dextrín		Škrob pšeničný		Zloženie frakcie (charakteristika)
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	
do 76	0,28	0,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,45	0,56	
76—80	0,55	0,72	—	—	0,99	0,99	2,24	2,97	—	—	0,40	0,53	1,20	1,51	nebázičkový podiel
80—132	1,49	1,94	2,46	2,72	3,30	3,32	1,28	1,70	3,09	3,30	2,60	3,44	3,09	5,02	medzifrakcia <sup>a)</sup>
134—137	29,12	37,99	45,81	50,68	35,16	35,36	27,76	36,85	36,99	39,51	21,88	23,94	22,39	28,83	2-metylpyrazín <sup>b)</sup>
138—152	0,73	0,96	1,65	1,82	0,66	0,67	0,48	0,70	0,54	0,57	1,16	1,58	0,48	0,56	medzifrakcia
154—158	10,35	13,50	14,22	15,75	1,74	1,74	2,40	3,17	8,61	9,20	12,36	16,34	6,75	8,51	zmes 2,5- a 2,6-dimetylpyrazín <sup>c)</sup>
160—180	0,28	0,36	1,86	2,06	2,01	2,02	0,40	0,52	1,11	1,18	0,88	1,16	—	—	medzifrakcia
180—210	3,33	4,34	2,64	2,92	4,80	4,83	0,24	0,31	4,02	4,29	4,84	6,40	2,64	3,52	piperazínová frakcia <sup>d)</sup>
210—260	1,73	2,23	2,22	2,46	3,42	3,44	0,24	0,31	1,68	1,79	2,92	3,86	5,43	6,91	medzifrakcia
260—275	14,07	18,35	8,91	9,86	15,60	15,69	22,40	29,78	17,61	18,81	14,72	19,48	22,65	28,51	4(5)-metyl-imidazol <sup>e)</sup>
nad 275 do 200/10 tor	7,10	9,26	9,21	10,19	24,09	24,22	10,00	13,23	14,82	15,83	10,60	14,03	9,90	12,47	vyššie vrúca zmes imidazolových homológov <sup>f)</sup>
	7,62	9,94	1,38	1,52	7,68	7,72	7,76	10,31	5,16	5,51	3,20	4,23	3,00	3,78	destilačný zvyšok

5 hodín katalyticky hydrogenovali pri 140 atm počiatočného tlaku a pri 200 °C. Po skončení reakcie, vychladnutí reakčnej zmesi a odfiltrovaní katalyzátora sme filtrát podrobili frakčnej destilácii, čím sme získali 10 g *trans*-2,5-dimetylpyperazínu [15], 5,1 g 2,5-dimetylpyrazínu a 0,9 g 4(5)-metylimidazolu.

Získaný *trans*-2,5-dimetylpyrazín sme charakterizovali týmito fyzikálno-chemickými konštantami: b. v.<sub>745</sub> = 160—162 °C; b. t.<sub>báza</sub> = 117—118 °C; b. t.<sub>pikrát</sub> = 244 °C (r) (voda); b. t.<sub>1,4-dibenzoylderivát</sub> = 227—229 °C (etanol).

Literatúra [16] udáva b. t.<sub>pikrát</sub> = rozklad pri vyšších teplotách; literatúra [17] udáva b. v. = 162 °C; b. t.<sub>báza</sub> = 118—119 °C; literatúra [18] udáva b. t.<sub>1,4-dibenzoylderivát</sub> = 228—229 °C.

Pre C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M = 322,38)

vypočítané:	74,51 % C,	6,87 % H,	8,69 % N;
zistené:	74,47 % C,	6,91 % H,	8,75 % N.

#### 4(5)-Metylimidazol

e) Pre C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (M = 311,21)

vypočítané:	38,59 % C,	2,91 % H,	22,51 % N;
zistené:	38,51 % C,	2,89 % H,	22,53 % N.

B. t.<sub>báza</sub> = 55—56 °C; b. t.<sub>pikrát</sub> = 160—161 °C (voda).

Literatúra [19] udáva b. v.<sub>764</sub> = 263 °C, resp. b. v.<sub>0,01</sub> = 120—125 °C; literatúra [8] udáva b. t. = 56 °C; literatúra [20] udáva b. t.<sub>pikrát</sub> = 161—162 °C.

f) Produkt získaný frakčnou kryštalizáciou pikrátov sme v pomere asi 4 : 4 : 3 rozdelili na pikrát 4(5)-metylimidazolu, pikrát 2,4(2,5)-dimetylimidazolu a pikrát 4,5-dimetylimidazolu.

#### 4(5)-Metylimidazol

Zistené b. t.<sub>pikrát</sub> = 159—160 °C (voda); zmesný bod topenia s pikrátom ad e) nevykazoval nijakú depresiu.

#### 2,4(2,5)-Dimetylimidazol

Pre C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (M = 325,24)

vypočítané:	40,62 % C,	3,41 % H,	21,53 % N;
zistené:	40,67 % C,	3,39 % H,	21,64 % N.

B. t.<sub>HCl</sub> = 204—205 °C (etanol + éter); b. t.<sub>1/2H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></sub> = 204 °C (r) (voda); b. t.<sub>pikrát</sub> = 141—142 °C (voda).

Literatúra [21] udáva b. t.<sub>HCl</sub> = 205 °C; b. t.<sub>1/2H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></sub> = 204 °C (r); b. t.<sub>pikrát</sub> = 142—143 °C.

#### 4,5-Dimetylimidazol

Pre C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (M = 325,24)

vypočítané:	40,62 % C,	3,41 % H,	21,53 % N;
zistené:	40,57 % C,	3,39 % H,	21,57 % N.

$t_{\text{H}_2\text{AuCl}_4} = 179^\circ\text{C}$  (voda);  $b. t_{\text{pikrát}} = 195\text{--}196^\circ\text{C}$  (voda).

Literatúra [22] udáva  $b. t_{\text{H}_2\text{AuCl}_4} = 179\text{--}180^\circ\text{C}$ ; literatúra [23] udáva  $b. t_{\text{pikrát}} = 196\text{--}197^\circ\text{C}$ .

*Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Rauovej za elementárne analýzy a A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálno-chemických konštánt skúmaných látok.*

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

## Súhrn

Uskutočnili sme aminolýzu laktózy a celobiózy, ako aj rozličných surovín obsahujúcich sacharidy, a to reakciou vodných roztokov amoniaku s týmito látkami za zvýšených teplôt a katalytického spolupôsobenia terc. fosforečnanu amónneho.

Pokúsili sme sa objasniť reakčný mechanizmus skúmanej reakcie pri dialdehide škrobu hypotézou o primárnej hydrolýze východiskovej látky buď na 4-uhlíkatý (erytróza) a 2-uhlíkatý (glyoxal) fragment a hypotézou o sekundárnej reakcii týchto splodín s amoniakom za tvorby 2,3-dimetylpyrazínu, alebo rozštiepením celej východiskovej molekuly na 2-uhlíkaté (glyoxal, resp. glykolaldehyd) fragmenty, poskytujúce reakciou s amoniakom imidazol.

## АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (II) РЕАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОЛИГОСАХАРИДОВ И ПОЛИСАХАРИДОВ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ АММИАКА

И. Ежо, И. Лужак

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

Осуществили аминолиз лактозы и целлобиозы, а также разного сахарады содержащего сырья реакцией водных растворов аммиака с этими веществами при повышенных температурах и с третичным фосфорнокислым аммонием в качестве катализатора.

Мы попытались объяснить механизм исследуемой реакции для диальдегида крахмала гипотезой о первичном гидролизе исходного вещества или же на 4-углеродистые (эритроза) и 2-углеродистые (глиоксаль) фрагмента и вторичной реакцией этих веществ с аммиаком с образованием 2,3-диметилпиразина или же расщеплением всей исходной молекулы на 2-углеродистые (глиоксаль или же гликольальдегид) фрагмента, которые с аммиаком образуют имидазол.



AMINOLYSE DER SACCHAROSE (II)  
REAKTION EINIGER OLIGOSACCHARIDE UND POLYSACCHARIDE  
MIT EINER WÄSSRIGEN AMMONIAKLÖSUNG

I. Ježo, I. Lužák

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

Die Autoren führten die Aminolyse der Lactose und Cellobiose durch, ebenso auch verschiedener anderer Rohstoffe, die Saccharide enthalten, u. zw. durch die Reaktion wässriger Ammoniaklösungen mit diesen Stoffen bei erhöhten Temperaturen und bei katalytischer Mitwirkung von tert. Ammoniumphosphat.

Die Autoren versuchten es, den Reaktionsmechanismus der untersuchten Reaktion zu erklären, u. zw. beim Dialdehyd der Stärke durch die Hypothese über die primäre Hydrolyse des Ausgangsstoffs entweder zum 4-Kohlenstoff(Erythrose)- und zum 2-Kohlenstoff(Glyoxal)-Fragment, und über eine sekundäre Reaktion dieser Produkte mit Ammoniak unter Bildung von 2,3-Dimethylpyrazin, oder durch Spaltung des gesamten Ausgangsmoleküls zum 2-Kohlenstoff(Glyoxal resp. Glykolaldehyd)-Fragment, das durch Reaktion mit Ammoniak Imidazol gibt.

LITERATÚRA

1. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
2. Fry E. M., Wilson E. J., Hudson C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 872 (1942); Whistler R. L., Chang P. K., Richards G. N., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3133 (1959); Wilham C. A., Mc Guire T. A., van Cleve J. W., Otey F. H., Mehlretter C. L., *Ind. Eng. Chem. — PRaD* **1**, 62 (1962).
3. Ruggli P., Henzi E., *Helv. Chim. Acta* **12**, 362 (1929).
4. Jackson E. L., Hudson C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2049 (1937); Sloan J. W., Hofreiter B. T., Mellies R. L., Wolff I. A., *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1165 (1956).
5. Jorre F., *Inaugural Dissertation*, Kiel 1897, 29.
6. Gabriel S., Sonn A., *Ber.* **40**, 4855 (1907).
7. Pauly H., Gundermann K., *Ber.* **41**, 4010 (1908).
8. Dedichen G., *Ber.* **39**, 1835 (1906).
9. Fargher R. G., Pyman F. L., *J. Chem. Soc.* **115**, 228 (1919).
10. Snyder H. R., Handrick R. G., Brooks L. A., *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **3**, 471 (1955).
11. Brandes P., Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **54**, 486 (1896).
12. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **47**, 461 (1889).
13. van Arkel A. E., Snoek J. L., *Rec. trav. chim.* **53**, 91 (1934).
14. Scigliano J. J., Kellom D. B., U. S. pat. 2 810 722 (1957); Chem. Abstr. **1958**, P 9227h.
15. Godchot M., Mousseron M., *Compt. rend.* **190**, 798 (1930); *Zbl.* **1930**, I, 3559.
16. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **47**, 404, 504 (1889).
17. Bamberger H., Einhorn K., *Ber.* **30**, 227 (1897).
18. Bain J. P., Pollard C. B., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 532 (1939).
19. Gabriel S., Pinkus G., *Ber.* **26**, 2205 (1893).

20. Windaus A., Knoop F., *Ber.* **38**, 1166 (1905); Inouye K., *Ber.* **40**, 1892 (1907).
21. Windaus A., *Ber.* **39**, 3889 (1906).
22. Windaus A., *Ber.* **42**, 759 (1909).
23. Jowett R., *J. Chem. Soc.* **87**, 407 (1905).

Do redakcie došlo 20. 11. 1962

*Adresa autora:*

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