

Aminolýza sacharózy (VII)

Reakcia sacharózy s vodnými roztokmi dimetylamínu za zvýšených teplôt

I. JEŽO, I. LUŽÁK

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

Zo zmesi látok, vzniknutej reakciou sacharózy s vodnými roztokmi dimetylamínu za zvýšených teplôt, izolovali sme a identifikovali trimetylamín, dimetyletylamín, 2-dimetylaminoetanol, 1,2-bis(dimetylamino)propán, 1,1,2-tris(dimetylamino)etán, *N*-dimetylacetamid, *N*-dimetylglykolamid, *N,N'*-tetrametylglycínamid a bisdimetylamid kyseliny *cis*(?)-tetrahydrofuran-2,5-dikarbónovej.

Mechanizmus vzniku uvedených látok sme sa pokúsili vysvetliť pomocou hypotézy, ktorú sme navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku, resp. etyléndiamínu za zvýšených teplôt.

V doteraz uskutočnených pokusoch aminolýzy sacharózy umožňovali použité bázičné komponenty v zmysle navrhnutého reakčného mechanizmu [1] tvorbu buď pyrazínových, alebo imidazolových derivátov, prípadne zmesi obidvoch týchto typov zlúčenín [1—5]. Pritom navrhnutý reakčný mechanizmus predpokladá primárnu hydrolyzu sacharózy na zmes *D*-glukózy a *D*-fruktózy a sekundárnu interakciu týchto zlúčenín s použitou bázičnou zložkou za vzniku príslušných derivátov niektorých aminocukrov (napríklad tvorbu derivátov *D*-glukozamínu, *D*-fruktozamínu a pod.), ktoré v ďalších reakčných stupňoch poskytujú spomenuté heterocyklické zlúčeniny.

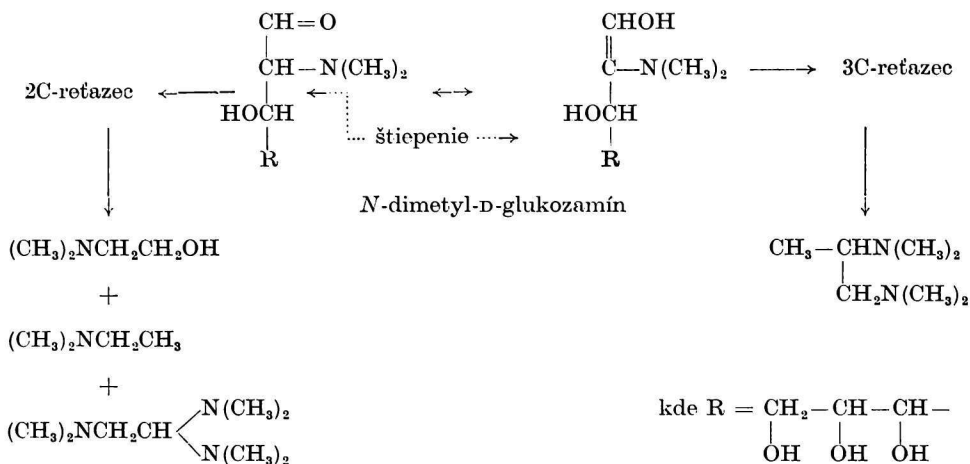
Vychádzajúc z doterajších pozorovaní priebehu reakcií tohto typu [1—5], predpokladali sme, že pôsobenie dimetylamínu na vodné roztoky sacharózy za zvýšených teplôt môže za daných reakčných podmienok viesť k tvorbe:

- a) alkylamínov,
- b) *N*-substituovaných acylamidov.

Skutočnosť, že sme zo zmesi destilovateľných splodín reakcie izolovali a identifikovali trimetylamín, dimetyletylamín, dimetylaminoetanol, 1,2-bis(dimetylamino)propán, 1,1,2-tris(dimetylamino)etán, *N*-dimetylacetamid, *N*-dimetylglykolamid, *N,N'*-tetrametylglycínamid a bisdimetylamid kyseliny *cis*(?)-tetrahydrofuran-2,5-dikarbónovej, potvrdila správnosť obidvoch predpokladov.

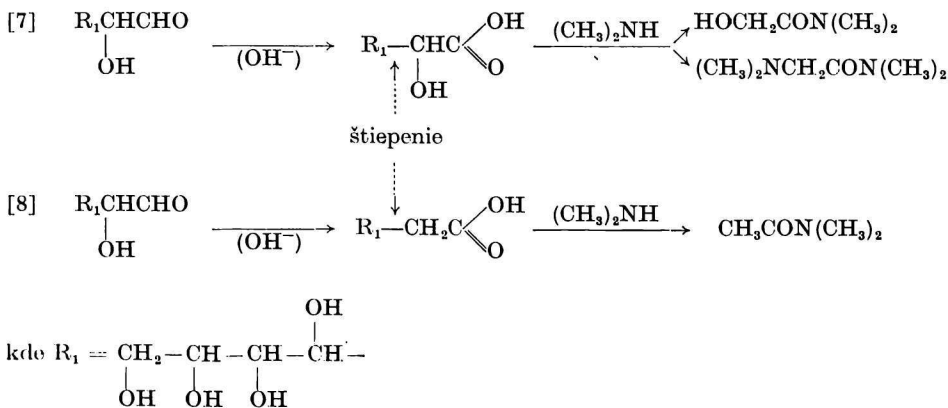
Podobne ako v predchádzajúcich prípadoch [1—5] aj pri aminolýze sacharózy dimetylamínom možno tvorbu získaných alkylamínov odvodiť z aminoderivátov hexózy bez ohľadu na to, či je východiskovou zlúčeninou týchto látok *N*-dimetyl-*D*-glukozamín alebo *N*-dimetyl-*D*-fruktozamín (prípadne príslušný glukozylamín alebo fruktozylamín). V každom prípade musí však v nasledu-

júcom reakčnom stupni dôjst k rozštiepeniu molekuly sacharidu a k vytvoreniu maximálne 3C-atómového reťazca, čo zodpovedá známemu štiepeniu v β -polohe k dvojitej väzbe [6]. Pochopiteľne splodiny degradácie môžu podľahnúť ďalším premenám (napríklad reakcii s novou molekulou dimetylamínu, redukcii atď.) a tak viesť k tvorbe komplikovanejších zlúčenín:

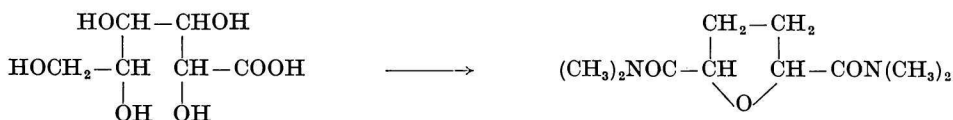


(Vznik trimetylamínu z *N*-dimetyl-D-glukozamínu je veľmi málo pravdepodobný, pretože vyžaduje simultánny rozpad východiskovej molekuly na dvoch miestach. Pravdepodobnejším sa preto zdá, že zdrojom trimetylamínu je buď *N*-dimetyl-D-glukozylamín, alebo *N*-dimetyl-D-fruktozylamín.)

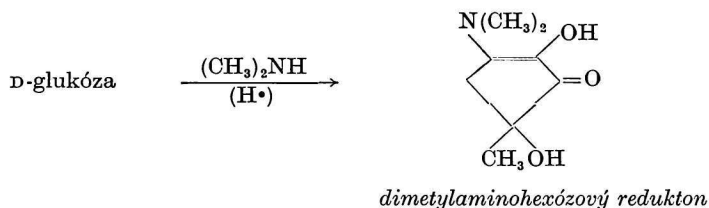
Transformácia aldóz v zmysle Cannizzarovej reakcie [7] a dismutácia α -hydroxyaldehydov [8] s nasledujúcim rozštiepením väzby C—C sú zrejme zdrojom kyseliny glykolovej a kyseliny octovej a tým aj zdrojom dimetylamidu kyseliny octovej, kyseliny glykolovej a kyseliny dimetylaminooctovej:



Experimentálne výsledky však ďalej poukazujú na to, že primárne vzniknutá kyselina D-glukónová môže podľahnúť nielen degradácii, ale aj iným typom transformácií (oxidácia koncevej skupiny HOCH₂, redukcia a pod.), ktorých konečným výsledkom je po pôsobení dimetylamínu bisdimetylamid kyseliny *cis*(?)-tetrahydrofuran-2,5-dikarbónovej:



Z odbornej literatúry je známe, že reakciou sekundárnych amínov s D-glukózou, katalyzovanou organickými kyselinami, vznikajú bázičné deriváty cyklopentenónu, nazývané „aminohexózové reduktony“ [9]:



Reakčné podmienky, za ktorých sa tento typ zlúčenín tvorí, boli zhruba splnené aj v našich pokusoch aminolýzy sacharózy roztokmi dimetylamínu, a preto sme sa domnievali, že sa nám podarí z reakčnej zmesi izolovať buď dimetylaminohexózový „redukton“, alebo derivát vzniknutý dehydratáciou tejto zlúčeniny (1-metyl-2-oxo-3-hydroxy-4-dimetylamino-cyklopentadién). Experimentálne sa nám však nepodarilo tento predpoklad potvrdiť, čo si vysvetľujeme tým, že pomerne vysoká reakčná teplota na jednej strane (dimetylaminohexózový redukton má b. t. 213 – 214 °C (r) [9]), ako aj relatívne dlhá reakčná doba na druhej strane viedli pravdepodobne k úplnému rozkladu očakávaných zlúčenín.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.
Na extrakciu použitý éter neobsahoval etanol.

Pracovný postup

Do roztoku 100 g (0,292 mólu) sacharózy v 250 ml vody sa prileje 150 ml (1 mól) 30 % vodného roztoku dimetylamínu (The British Drug Houses Ltd, BDH Laboratory Chemicals Division Poole, England) a reakčná zmes sa 18 hodín zahrieva v autokláve

na 240 °C. Vychladnutý roztok sa najprv nasýti bezvodou potašou, potom sa v perforátore dôkladne vyextrahuje éterom, extrakt sa vysuší bezvodou potašou a z filtrátu sa destiláciou do 50 °C odstráni takmer všetko extrakčné činidlo. Zahustený zvyšok sa podrobí ďalšej destilácii, pričom sa chytajú frakcie:

I. frakcia o b. v. = 50 – 90 °C (19,2 g),

II. frakcia o b. v. nad 90 °C (8,37 g).

Z destilátov o bode varu do 50 °C, získaných z piatich pokusov, sme okyslením zriedenou H_2SO_4 oddelili bázičkový podiel a po obvyklom spracovaní kyslého podielu sme získali 4,3 g trimetylamínu o b. t._{pikrát} = 216 – 217 °C (r) (etanol); b. t._{HBr} = 244 °C (etanol); b. t._{HCl} = 277 °C (r) (etanol); b. t._{1/2H₂PtCl₆} = 240 – 242 °C (r) (zriedený etanol).

Pre $C_3H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 288,21$)

vypočítané:	37,50 % C,	4,19 % H,	19,44 % N;
zistené:	37,66 % C,	4,25 % H,	19,47 % N.

Pre $C_3H_9N \cdot 1/2H_2PtCl_6$ ($M = 264,04$)

vypočítané:	36,94 % Pt;
zistené:	36,78 % Pt.

Zmesný bod topenia skúmaného pikrátu s pikrátom trimetylamínu, pripraveným podľa [15], nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [10] udáva b. t._{HCl} = 271 – 275 °C (r); b. t._{pikrát} = 216 °C.

Literatúra [11, 12] udáva b. t._{HCl} = 277 – 278 °C (subl.), resp. 280 °C.

Literatúra [13, 14] udáva b. t._{1/2H₂PtCl₆} = 242 – 243 °C (r), resp. 253 °C (r).

Frakčná destilácia a zloženie frakcie I

Destiláty o b. v. = 50 – 90 °C (168 g) sa zneutralizujú zriedenou H_2SO_4 a získaný roztok sa za použitia 50 cm dlhej Widmerovej kolónky podrobí frakčnej destilácii. Po oddestilovaní neutrálneho podielu sa destilačný zvyšok za chladenia silne zalkalizuje a uvoľnené bázy sa z roztoku vydestilujú do predlohy s absolútnym etanolom.

Výsledky frakčnej destilácie sú zhrnuté v tab. 1.

a) Etanol

Produkt, vysušený bezvodým $CuSO_4$, sme po redestilácii stanovili vo forme 3,5-dinitrobenzoanu etylnatého o b. t. = 93 – 94 °C (zriedený etanol) [16].

Pre $C_9H_8N_2O_6$ ($M = 240,16$)

vypočítané:	45,01 % C,	3,35 % H,	11,66 % N;
zistené:	44,93 % C,	3,35 % H,	11,59 % N.

Literatúra [17, 18] udáva b. t._{3,5-dinitrobenzoan} = 93 – 94 °C, resp. 92,7 °C.

b) Zmes trimetylamínu a dimetyletylamínu

Zmes báz, zachytenú v predlohe s absolútnym etanolom, sme previedli na pikráty a tieto sme frakčnou kryštalizáciou rozdelili v pomere asi 1 : 1 na pikrát trimetylamínu a na pikrát dimetyletylamínu.

Tabuľka 1

Frakčná destilácia a zloženie frakcie I

B. v. °C	Výťažok		Zloženie frakcie
	g	%	
50—76	52	30,95	zvyšok dietyléteru
76—80	112	66,67	etanol ^{a)}
	4*	2,38	zmes trimetylamínu a dimetylylamínu (ako sírany) ^{b)}

* Uvedené množstvo sa vzťahuje na voľné bázy. V súhlase s experimentálnou častou označujú *a*–*b* jednotlivé frakcie.

i) Trimetylamín

B. t._{pikrát} = 215 – 217 °C (r) (etanol); b. t._{HCl} = 277 °C (r) (etanol).

Pre C₃H₉N · C₆H₃N₃O₇ (*M* = 288,21)

vypočítané: 37,50 % C, 4,19 % H, 19,44 % N;

zistené: 37,46 % C, 4,26 % H, 19,37 % N.

Literatúru pozri vyššie.

ii) Dimetylylamín

B. t._{pikrát} = 193 – 194 °C (etanol); b. t._{HCl} = 221 °C (etanol); b. v.₇₄₈ = 36 – 38 °C.

Pre C₄H₁₁N · C₆H₃N₃O₇ (*M* = 302,24)

vypočítané: 39,74 % C, 4,67 % H, 18,54 % N;

zistené: 39,83 % C, 4,73 % H, 18,58 % N.

Pri stanovení zmesného bodu topenia skúmaného pikrátu s autentičným pikrátom dimetylylamínu [19] sme nepozorovali nijakú depresiu.

Literatúra [11] udáva b. v. = 36 – 37 °C; b. t._{HCl} = 221 – 222 °C.

Literatúra [19] udáva b. v. = 37,5 °C; b. t._{pikrát} = 193 – 194 °C.

Frakčná destilácia a zloženie frakcie II

Destiláty s bodom varu nad 90 °C (56,74 g) sme podrobili vákuovej destilácii, pričom sme získali podiely, zhrnuté v tab. 2.

c) Zmes 2-dimetylaminoetanolu, 1,2-bis(dimetylamino)propánu a 1,1,2-tris(dimetylamino)etánu

Produkt o b. v.₁₀ = 38 – 60 °C (10,82 g) sme opatrnou frakčnou destiláciou rozdelili na 2-dimetylaminoetanol (2,3 g), 1,2-bis(dimetylamino)propán (1,4 g) a 1,1,2-tris(dimetylamino)etán (6,8 g).

Tabuľka 2

Frakčná destilácia a zloženie frakcie II

B. v./10 torr °C	Výťažok		Zloženie frakcie
	g	%	
38—60	10,82	19,07	zmes 2-dimetylaminoetanolu, 1,2-bis(dimetylamino)propánu a 1,1,2-tris(dimetylamino)etánu ^{c)}
60—80	5,85	10,31	<i>N</i> -dimetylacetamid ^{d)}
80—110	19,89	35,06	<i>N,N'</i> -tetrametylglycínamid ^{e)}
110—130	4,08	7,19	medzifrakcia
130—174	11,90	20,95	zmes <i>N</i> -dimetylglykolamidu a bisdimetylamidu kyseliny <i>cis</i> (?)-tetrahydrofuran-2,5-dikarbónovej ^{f)}
	4,20	7,41	destilačný zvyšok

V súhlase s experimentálnou častou označujú *c*–*f* jednotlivé frakcie.

i) 2-Dimetylaminoetanol

B. v.₇₄₂ = 132 – 133 °C; $n_D^{20} = 1,4297$; b. t._{pikrát} = 105 – 106 °C (voda); b. t._{H₂SO₄} = 198 °C (zriedený etanol).

Pre C₄H₁₁NO · C₆H₅N₃O₇ (*M* = 318,24)

vypočítané: 37,74 % C, 4,43 % H, 17,61 % N;
zistené: 37,84 % C, 4,47 % H, 17,57 % N.

Literatúra [20] udáva b. v.₇₅₈ = 135 °C (korr); $n_D^{20} = 1,4300$; b. t._{pikrát} · 0,5H₂O = 96 až 97 °C.

Literatúra [21] udáva b. t._{H₂SO₄} = 198 °C.

ii) 1,2-Bis(dimetylamino)propán

B. v.₇₄₂ = 137 – 139 °C; $n_D^{20} = 1,4290$; $d_4^{20} = 0,8019$; b. t._{2HCl} = 177 – 178 °C (96 % etanol); b. t._{2pikrát} = 201 – 202 °C (voda).

Pre C₇H₁₈N₂ · 2C₆H₅N₃O₇ (*M* = 588,44)

vypočítané: 38,78 % C, 4,11 % H, 19,04 % N;
zistené: 38,88 % C, 4,05 % H, 19,09 % N.

Zmesný bod topenia hydrochloridu skúmanej látky s autentickým hydrochloridom 1,2-bis(dimetylamino)propánu [22] nevykazoval nijakú depresiu.

Literatúra [22] udáva b. v.₇₄₅ = 138 – 139 °C; $n_D^{25} = 1,4230$; $d_4^{25} = 0,7900$; b. t._{2HCl} = 177 – 179 °C.

iii) 1,1,2-Tris(dimetylamino)etán

B. $v_{712} = 153 - 155$ °C; $n_D^{19} = 1,4360$; b. $t_{3\text{pikrát}} = 259 - 260$ °C (r) (voda); b. $t_{3\text{CH}_3\text{J}} = 276 - 278$ °C (r) (absolútny etanol).

Pre $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 846,59$)

vypočítané: 36,88 % C, 3,57 % H, 19,86 % N;
zistené: 36,97 % C, 3,62 % H, 19,80 % N.

Pre $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3$ ($M = 159,27$)

vypočítané: 56,61 % odhydrolyzovateľného $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$;
zistené: 56,31 % odhydrolyzovateľného $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

Odhydrolyzovaný dimetylamín sme charakterizovali ako b. $t_{\text{pikrát}} = 158 - 159$ °C (etanol); b. $t_{1/2\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 210$ °C (r) (zriedený etanol); b. $t_{\text{HCl}} = 171$ °C (absolútny etanol).

Pre $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($M = 274,19$)

vypočítané: 35,04 % C, 3,68 % H, 20,44 % N;
zistené: 35,12 % C, 3,66 % H, 20,49 % N.

Literatúra [10] udáva b. $t_{\text{HCl}} = 171$ °C; b. $t_{\text{pikrát}} = 155 - 156$ °C.

Literatúra [23] udáva b. $t_{1/2\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 212$ °C.

Literatúra [24] udáva b. $t_{\text{pikrát}} = 160 - 161$ °C.

d) *N*-Dimetylacetamid

Redestiláciou produktu o b. $v_{10} = 60 - 80$ °C sme získali *N*-dimetylacetamid s b. $v_{10} = 56 - 58$ °C; $n_D^{17} = 1,4380$; $d_4^{20} = 0,9432$.

Pre $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ($M = 87,12$)

vypočítané: 55,14 % C, 10,41 % H, 16,07 % N, 51,74 % $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$;
zistené: 55,21 % C, 10,52 % H, 16,02 % N, 51,68 % $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

Literatúra [25, 26] udáva b. $v_{12} = 57$ °C; $n_D^{25} = 1,4361$, resp. b. $v_{26} = 74 - 74,5$ °C; $n_D^{20} = 1,4373$; $d_4^{20} = 0,9429$.

e) *N,N'*-Tetrametylglycínamid

Z produktu o b. $v_{10} = 80 - 110$ °C sme dvojnásobnou vákuovou destiláciou získali *N,N'*-tetrametylglycínamid s b. $v_{13} = 90 - 92$ °C; $n_D^{20} = 1,4532$; $d_4^{20} = 0,9447$; b. $t_{1/2\text{H}_2\text{PtCl}_6} = 194 - 195$ °C (r) (etanol); infračervené maximá: 990, 1050, 1120, 1290, 1410, 1455, 1660 a 2930 cm^{-1} (náter na KBr); $K_B = 4,47 \cdot 10^{-6}$; $pK = 5,35$ (pri 23 °C).

Pre $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ ($M = 130,18$)

vypočítané: 55,35 % C, 10,84 % H, 21,51 % N,
34,63 % odhydrolyzovateľného $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$;
zistené: 55,46 % C, 10,95 % H, 21,38 % N,
34,55 % odhydrolyzovateľného $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

Pre $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ($M = 335,11$)

vypočítané: 29,11 % Pt;
zistené: 29,34 % Pt.

Literatúra [27–29] udáva b. v.₃₄ = 99 – 100 °C, resp. b. v.₂ = 74 – 76 °C, resp. b. v._{0,5} = 50 °C.

f) *N*-Dimetylglykolamid a bisdimetylamid kyseliny *cis*(?)-tetrahydrofurán-2,5-dikarbónovej

Zmes látok o b. v.₁₀ = 130 – 174 °C sme frakčnou destiláciou rozdelili na *N*-dimetylglykolamid (7,6 g) a bisdimetylamid kyseliny *cis*(?)-tetrahydrofurán-2,5-dikarbónovej (1,2 g).

i) *N*-Dimetylglykolamid

B. v._{0,01} = 83 – 84 °C, b. t. = 44 – 45 °C; infračervené maximá: 1090, 1120, 1315, 1420, 1700, 2930 a 3340 cm⁻¹ (náter na KBr).

Pre C₄H₉NO₂ (*M* = 103,12)

vypočítané:	46,59 % C,	8,79 % H,	13,58 % N,	43,72 % (CH ₃) ₂ NH;
zistené:	46,63 % C,	8,85 % H,	13,70 % N,	43,61 % (CH ₃) ₂ NH.

Literatúra [26] udáva b. v._{0,5} = 90 °C; b. t. = 43 – 45,5 °C.

ii) Bisdimetylamid kyseliny *cis*(?)-tetrahydrofurán-2,5-dikarbónovej

B. v._{0,001} = 143 – 147 °C; *n*_D²² = 1,4918.

Pre C₁₀H₁₈N₂O₃ (*M* = 214,25)

vypočítané:	56,06 % C,	8,46 % H,	13,09 % N,	42,08 % (CH ₃) ₂ NH;
zistené:	55,89 % C,	8,53 % H,	13,18 % N,	42,21 % (CH ₃) ₂ NH.

Pri príslušnej kyseline, uvoľnenej kyslou hydrolyzou, sme stanovili b. t. = 119–124 °C (octan etylnatý + petroléter).

Literatúra [30] udáva b. v._{0,001} = 143–146 °C, bod topenia kyseliny *cis*-tetrahydrofurán-2,5-dikarbónovej 125–126 °C.

Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Jurikovej za elementárne analýzy, R. Justhovej za premeranie infračervených spektier a A. Sedlákovi za stanovenie niektorých fyzikálnochemických konštánt skúmaných látok. Na experimentálnej časti spolupracoval P. Gregor.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (VII)

РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ДИМЕТИЛАМИНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Ежо, И. Лужак

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

Из смеси веществ, образующихся реакцией сахарозы с водными растворами диметиламина при повышенных температурах, мы изолировали и идентифицировали триметиламин, диметилэтиламин, 2-диметиламиноэтанол, 1,2-бис(диметиламино)пропан, 1,1,2-трис(диметиламино)этан, *N*-диметилацетамид, *N*-диметилгликоламид, *N,N'*-тетраметилглицинамид и бис-диметиламид *cis*(?)-тетрагидрофуран-2,5-дикарбоновой кислоты.

Механизм образования этих веществ, мы попытались объяснить с помощью гипотезы, предложенной нами для реакции сахарозы с водными растворами аммиака, или этилендиамин при повышенных температурах.

Preložil M. Fedoroňko

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (VII)
REAKTION DER SACCHAROSE MIT EINER WÄSSERIGEN
DIMETHYLAMINLÖSUNG BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN

I. Ježo, I. Lužák

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Abteilung für Chemie der Monosaccharide und Oligosaccharide, Bratislava

Aus einem Gemisch von Stoffen, das bei der Reaktion der Saccharose mit wässrigen Dimethylaminlösungen bei erhöhten Temperaturen erhalten wurde, konnten folgende Verbindungen isoliert und identifiziert werden: Trimethylamin, Dimethyläthylamin, 2-Dimethylaminoäthanol, 1,2-Bis(dimethylamino)propan, 1,1,2-Tris(dimethylamino)-äthanol, *N*-Dimethylacetamid, *N*-Dimethylglykolamid, *N,N'*-Tetramethylglycinamid und Bis-dimethylamid der *cis*(?)-Tetrahydrofuran-2,5-dikarbonsäure.

Die Autoren versuchen den Bildungsmechanismus der obengenannten Verbindungen zu erklären, u. zw. durch die schon früher vorgeschlagene Hypothese über die Reaktion der Saccharose mit wässrigerer Ammoniak- bzw. Äthylendiaminlösungen bei erhöhten Temperaturen.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
2. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **17**, 865 (1963).
3. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **18**, 186 (1964).
4. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **18**, 837 (1964).
5. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **19**, 900 (1965).
6. Schmidt O., *Z. phys. Chem.* **159**, 337 (1943).
7. Kazimirova V. F., Danilov S. N., *Ž. obšč. chim.* **33**, 1424 (1963).
8. Danilov S. N., Venus-Danilova E., *Ž. rus. fiz. chim. obšč.* **59**, 1108 (1927).
9. Hodge J. E., U. S. pat. 2 936 308 (1960); *Chem. Abstr.* **1960**, 17281h.
10. Delépine M., *Ann. chim. et phys.* (7), **8**, 459 (1896).
11. Wagner L., *Z. Krist. Mineral.* **43**, 167 (1907).
12. Titley A. F., *J. Chem. Soc.* **1926**, 518.
13. Willstätter R., *Ber.* **28**, 3287 (1895).
14. Barger R., Silberschmidt R., *J. Chem. Soc.* **1928**, 2922.
15. Adams R., Brown B. K., *Organic Syntheses*, Coll. Vol. **1**, 528 (1948).
16. Vogel A. J., *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 263. Longmans, Green and Co, Ltd, London 1948.
17. Reichstein T., *Helv. Chim. Acta* **9**, 802 (1926).
18. Malone G. B., Reid E. E., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3426 (1929).
19. Kohn M., Morgenstern O., *Monatsh. Chem.* **28**, 495 (1907).

20. Knorr L., Matthes H., *Ber.* **34**, 3483 (1901).
21. Meyer K. H., Hopff H., *Ber.* **54**, 2279 (1921).
22. Moshier R. W., Spialter L., *J. Org. Chem.* **21**, 1051 (1956).
23. Ciamician G., Silber P., *Ber.* **29**, 493 (1896).
24. Walden P., Ulich H., Birr E. J., *Z. phys. Chem.* **130**, 502 (1927).
25. Huisgen R., Bayerlein F., Heydkamp W., *Chem. Ber.* **92**, 3223 (1959).
26. Ratchford W. P., Fisher C. H., *J. Org. Chem.* **15**, 317 (1950).
27. Willstätter R., *Ber.* **35**, 596 (1902).
28. Marini-Bettolo G. B., Cavala J. F., *Gazz. chim. ital.* **84**, 896 (1954).
29. Young J. A., Dresdner R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1889 (1958).
30. Kiss J., Furter H., Lohse F., Hardegger E., *Helv. Chim. Acta* **44**, 141 (1961).

Do redakcie došlo 22. 2. 1965

V revidovanej podobe 12. 7. 1965

Adresa autorov:

Doc. dr. inž. Ivan Ježo, CSc., inž. Ivan Lužák, Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu SAV, Bratislava, Mlynské nivy 37.