

Aminolýza sacharózy (IX)

Reakcia sacharózy s vodnými roztokmi hydrazínu za zvýšených teplôt

I. JEŽO, I. LUŽÁK

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

Uskutočnila sa hydrazinolýza sacharózy s vodnými roztokmi hydrazínu za zvýšených teplôt. Zo zmesi látok sa izoloval a identifikoval glycerín, 1,2-pro-pándiol, hydrazón D-glukózy (pri 140 °C) a erytrit (*mezo*) (pri 220 °C).

Na základe produktov, zistených pri reakcii D-glukózy, resp. D-fruktózy s vodnými roztokmi hydrazínu pri laboratórnej teplote, diskutujeme o pravdepodobnom mechanizme vzniku uvedených látok.

Reakciou niektorých monosacharidov s hydrazínhydrátom v metanolovom roztoku pri 70 °C vznikajú podľa pomeru reagujúcich látok buď cukorné alda-zíny (ketazíny), alebo hydrazóny [1, 2], prípadne dochádza k redukčnému nahradeniu aldehydickej skupiny metylovou skupinou. Tento dej je súčasne sprevádzaný dehydratáciou, pričom k odštiepeniu jednej molekuly vody dochádza v polohe C₁—C₂ [3].

Podľa [2] zmenou stechiometrických pomerov východiskových látok, pôsobením hydrazínu o koncentrácii nižšej než 90 %, použitím teplôt nad 70 °C alebo po dlhšom státi reakčnej zmesi pri laboratórnej teplote dochádza k vzniku veľmi znečistených reakčných splodín a tým k nízkym výťažkom očakávaných produktov.

Napokon treba konštatovať, že sa F. Weygandovi a A. Bergmannovej po reakcii D-fruktózy s nadbytkom hydrazínhydrátu vo vodno-octovom prostredí podarilo z reakčnej zmesi izolovať len D-fruktoson [4].

V rámci výskumu aminolýzy sacharózy sme sa okrem reakcie sacharózy s vodnými roztokmi hydrazínu za zvýšených teplôt zapodievali aj pôsobením zriedených roztokov hydrazínu na D-glukózu a D-fruktózu pri laboratórnej teplote. Pri týchto prácach sme používali 23 % vodný roztok hydrazínu (analogia s koncentrovanými vodnými roztokmi amoniaku) a z dôvodov uvedených v práci [5] sme v prípade sacharózy ako východiskovej látky pracovali pri teplotách 140 a 220 °C.

Výsledky našich experimentov možno zhrnúť takto:

1. Na rozdiel od [3] sa nám ani v jednom prípade nepodarilo v reakčných zmesiach zistiť prítomnosť dezoxycukrov, prípadne ich dehydratačných splodín, čoho príčinou najpravdepodobnejšie je použitý hydrazín o nízkej koncentrácii. Skutočnosť, že pri tejto reakcii dochádza k redukcii karbonylovej skupiny, ukazuje prítomnosť D-sorbitu v zmesi látok po reakcii D-glukózy s hydra-

zínom, resp. erytritú (*mezo*) v splodinách reakcie sacharózy s hydrazínom pri 220 °C.

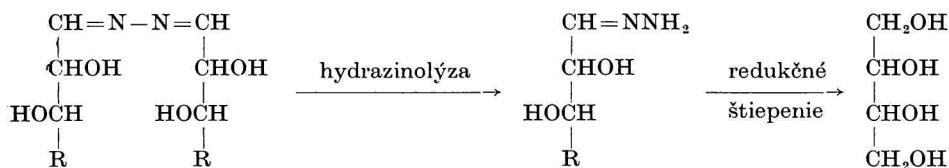
2. Napriek tomu, že sme pracovali s veľkým nadbytkom hydrazínu, po reakcii D-glukózy s vodným roztokom hydrazínu pri laboratórnych teplotách sa nám nepodarilo v reakčnej zmesi dokázať nielen prítomnosť príslušného osazónu, ale ani hydrazónu D-glukózy a okrem D-sorbitu (spolu s nezreagovaným východiskovým produktom a stopami pentóz) sme izolovali len D-glukosazín.

Z uvedeného vyplýva, že za daných reakčných podmienok okrem redukcie (D-sorbit) a kondenzácie (D-glukosazín) nedochádza ani k dehydrogenácii, potrebnej na vznik osazónu, ani k hydrazinolýze vzniknutého D-glukosazínu [2], vedúcej k tvorbe hydrazónu.

Na rozdiel od predchádzajúcich pozorovaní [2] nedochádza pri skúmanej reakcii ani k podstatnejšiemu znečisteniu reakčnej zmesi, a preto aj výťažok D-glukosazínu (ca 37 %) je celkom uspokojivý.

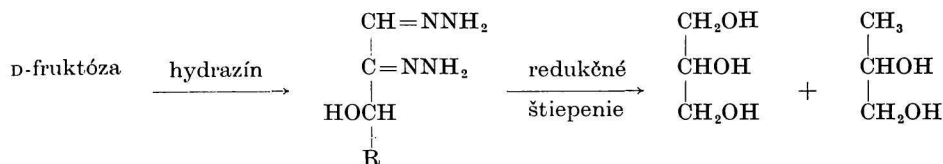
3. Takisto nie je možné jednoznačne akceptovať ani staršie pozorovanie [4], podľa ktorého pri reakcii D-fruktózy s nadbytkom hydrazínu sa tvorí výlučne D-fruktosazón, pretože za odlišných reakčných podmienok, pri ktorých sme pracovali, vzniká už zmes D-fruktosazínu a D-fruktosazónu v pomere asi 1 : 4.

4. Zatiaľ čo pri laboratórnej teplote sa z D-glukózy tvorí D-glukosazín, z D-fruktózy zasa zmes D-fruktosazínu a D-fruktosazónu, hlavným produktom reakcie sacharózy zo zriedenými roztokmi hydrazínu pri 140 °C (teda už po hydrolýze) je hydrazón D-glukózy. Z tohto poznatku vyplýva, že za daných koncentrácií reagujúcich látok môže k hydrazinolýze D-glukosazínu dôjsť len za zvýšených teplôt. Ďalšie zvýšenie reakčnej teploty (220 °C) má zrejme za následok úplnú deštrukciu intermediárne vzniknutého hydrazónu D-glukózy, pri ktorej rozštípením väzby C—C v polohe β ku dvojitej väzbe [6] za súčasnej redukcie vzniká erytrit (*mezo*):



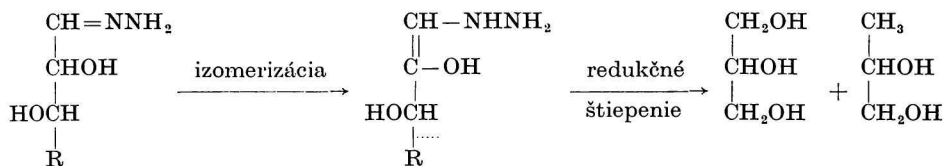
kde R = D-erytro-trihydroxypropyl.

Prítomnosť glycerínu a propán-1,2-diolu v reakčných zmesiach po hydrazinolýze sacharózy pri 140 a 220 °C možno vysvetliť tak, že D-fruktóza vzniknutá termickou hydrolýzou sacharózy zreaguje s prítomným hydrazínom prevažne za tvorby D-fruktosazónu, ktorý termickou deštrukciou (redukčným alylovým štípením) poskytne potom uvedené alkoholy:



kde R = D-erytro-trihydroxypropyl.

Napokon možno predpokladať, že tieto zlúčeniny môžu vzniknúť aj z hydrátónu D-glukózy, a to po izomerizácii, spojenej s následným redukčným alylovým štiepením:



kde R = D-erytro-trihydroxypropyl.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Skúmané látky a ich zmesi sme chromatograficky kontrolovali zostupným spôsobom za použitia papiera Whatman 1 v systémoch:

- n-butanol—etanol—voda (4 1 5 v/v) [7],
- n-propanol—octan etylnatý—voda (7 1 2 v/v) [8].

Detekciu sme uskutočnili

- kyslým ftalanom anilínu [9],
- roztokom benzidínu po nastriekaní chromatogramu nasýteným roztokom KIO_4 [10].

Pracovný postup

A. Zmes 50 g (0,278 mólu) D-glukózy a 300 ml 23 % vodného roztoku hydrazínu (2,16 mólu) sa nechá reagovať pri laboratórnej teplote. Po skončení reakcie (8 týždňov; konečná hodnota špecifickej otáčavosti reakčnej zmesi nadobudne hodnotu $[\alpha]_D^{20} = -9,90^\circ$) sa reakčná zmes odparí vo vákuu vodnej pumpy pri 60°C do sirupovitej konzistencie. Chromatografickou kontrolou za použitia systému a a obidvoch uvedených detekcií sme v reakčnej zmesi zistili prítomnosť troch látok s R_F 0,025, 0,13 a 0,16 a stôp pentóz (R_F 0,14), pričom za tých istých podmienok vykazuje D-glukóza R_F 0,13.

Časť destilačného zvyšku (8,4 g) sa rozpustí v minimálnom množstve vody a získaný roztok sa frakciuje na celulózovom stĺpci (ca 700 g), pričom sa ako mobilná fáza použije zmes a. Za účelom dokonalého odstránenia zvyšku zachytených produktov sa po skončení frakcionácie premyje celulózový stĺpec ešte zmesou acetón—voda (4 1) (1000 ml).

Výsledky frakcionácie sú zhrnuté v tab. 1.

Frakcia 1 poskytné po rekrystalizácii z absolútneho etanolu D-sorbit o b. t. = 97°C ; $[\alpha]_D^{20} = -1,8^\circ$ ($c = 2,5$, H_2O); $[\alpha]_D^{20} = +30,45^\circ$ ($c = 5$, 2 % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); R_F 0,16 (systém a), resp. 0,32 (systém b).

Tabuľka 1
Hydrazinolýza D-glukózy

Frakcia	Výťažok		R_F v systéme a	Zloženie frakcie
	g	%		
1	1,30	15,48	0,16	D-sorbit
2	3,35	39,88	0,16 0,13 0,02	zmes D-sorbitu, D-glukózy a D-glukosazínu (+ stopy pentóz s R_F 0,14)
3	2,05	24,40	0,13 0,02	zmes D-glukózy a D-glukosazínu
vodno-ace- tónový výluh	1,70	20,24	0,13 0,02	zmes D-glukózy a D-glukosazínu

Číslovanie jednotlivých frakcií je v zhode s experimentálnou časťou.

Literatúra [8] udáva R_F 0,30 (systém b). Literatúra [7] udáva R_F 0,16 (systém a). Literatúra [11] udáva b. t. = 96,7 – 97,2 °C; $[\alpha]_D^{20} = -1,9^\circ$ (H_2O); $[\alpha]_D^{25} = +30,93^\circ$ (molybdénan amónny).

Frakcia 3 spojená s vodno-acetónovým výluhom (3,75 g) sa 15 minút rozotiera s 10 ml absolútneho metanolu, nerozpustný podiel (D-glukóza) sa odfiltruje a filtrát sa za miešania vleje do 30 ml absolútneho éteru. Po jednoodinovom státi sa vylúčený produkt odsaje a ešte raz sa prečistí uvedeným spôsobom, čím sa získa D-glukosazín (3,1 g) o b. t. = 80 °C (dimetylsulfoxid); $[\alpha]_D^{23} = -10,60^\circ$ ($c = 1, H_2O$); R_F 0,023 (systém a), resp. 0,06 (systém b); b. t. dekaacetát = 87 °C (éter).

Pre $C_{32}H_{44}N_2O_{20}$ ($M = 776,68$) (dekaacetát)

vypočítané: 49,49 % C, 5,67 % H, 3,61 % N;

zistené: 49,56 % C, 5,74 % H, 3,54 % N.

Literatúra [2] udáva b. t. = 80 °C; b. t. dekaacetát = 85–87 °C.

B. Zmes 50 g (0,278 mólu) D-fruktózy a 300 ml 23 % vodného roztoku hydrazínu (2,16 mólu) sa spracuje postupom, uvedeným ad A (konečná hodnota špecifickej otáčavosti reakčnej zmesi je $[\alpha]_D^{20} = -15,60^\circ$). Chromatografickou kontrolou sa v reakčnej zmesi zistila prítomnosť dvoch látok s R_F 0,04 a 0,08 (v systéme a), kde pre D-fruktózu je R_F 0,18, resp. R_F 0,10 a 0,18 (v systéme b), kde pre D-fruktózu je R_F 0,35.

Časť destilačného zvyšku (6,30 g) sa po polhodinovom varení s 50 ml absolútneho etanolu za horúca rozdelí na rozpustný podiel I (1,60 g) a na nerozpustný podiel II (4,70 g).

Po dvojnásobnom prezrážaní rozpustného podielu I zo zmesi absolútny metanol–éter sa získa D-fruktosazín (1,20 g) o b. t. = 50–51 °C; $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 1, H_2O$); R_F 0,08 (systém a), resp. 0,18 (systém b); b. t. dekaacetát = 75–76 °C (éter).

Pre $C_{32}H_{44}N_2O_{20}$ ($M = 776,68$) (dekaacetát)

vypočítané: 49,49 % C, 5,67 % H, 3,61 % N;

zistené: 49,59 % C, 5,78 % H, 3,54 % N.

Literatúra [2] udáva b. t. = 44–48 °C; b. t._{dekaacetát} = 71–75 °C.

D-Fruktosazón, t. j. v absolútnom etanole nerozpustný podiel II (4,70 g) (R_F 0,04 (systém a), resp. 0,10 (systém b)) sa rozpustí v 50 ml vody a po pridaní 8 g benzaldehydu a 0,5 ml ladovej kyseliny octovej sa 4 hodiny trepe pri laboratórnej teplote. Po skončení reakcie sa vylúčený produkt odsaje, nezreagovaný benzaldehyd sa vyextrahuje éterom, do vodnej fázy sa pridá 3 g *o*-fenyléndiamínu a reakčná zmes sa jednu hodinu zahrieva na vodnom kúpeli. Po ochladení sa vylúčený produkt odsaje a prekryštalizuje sa z vody, čím sa získa 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)chinoxalín (3,8 g) o b. t. = 188–188,5 °C (r) (voda); $[\alpha]_D^{20} = -175^\circ$ ($c = 2,001$, pyridín); b. t._{tetraacetát} = 120 °C (etanol).

Pre $C_{20}H_{22}N_2O_8$ ($M = 418,38$) (tetraacetát)

vypočítané: 57,41 % C, 5,30 % H, 6,69 % N;
zistené: 57,45 % C, 5,26 % H, 6,73 % N.

Literatúra [12] udáva pre 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)chinoxalín b. t._{hydrát} = 187–188 °C (r); $[\alpha]_D^{18} = -176^\circ$ (pyridín); b. t._{tetraacetát} = 120 °C.

C. *z*) Roztok 100 g sacharózy v 600 ml 23 % vodného roztoku hydrazínu sa 16 hodín zahrieva v autokláve na 140 °C (maximálny tlak ca 40 atm). Reakčná zmes sa za horúca odparí aktívnym uhlím a filtrát sa za použitia krátkej kolónky vo vákuu vodnej pumpy odparí na vodnom kúpeli do sucha. Chromatografickou kontrolou sme v destilačnom zvyšku stanovili prítomnosť štyroch látok s R_F 0,08, 0,28, 0,57 a 0,80 (systém b), pričom sacharóza má R_F 0,28.

Časť destilačného zvyšku (25,14 g) sa rozotiera pri laboratórnej teplote so 150 ml absolútného etanolu, nerozpustný podiel (frakcia 4) sa odsaje a filtrát sa vyzráža vliatím do 1000 ml absolútného éteru. Vylúčený podiel (frakcia 5) sa ešte raz uvedeným spôsobom prezráža a spojené etanol–éterové podiely sa odparia na vodnom kúpeli do sucha (frakcia 6).

Výsledky frakcionácie sú zhrnuté v tab. 2.

Frakcia 4 sa spracuje analogickým spôsobom, ako sme uviedli pri spracovaní frakcie 3, čím sa získa hydrazón D-glukózy (9,30 g) o b. t. = 100–102 °C (absolútny etanol + éter); $[\alpha]_D^{20} = -8,83^\circ$ ($c = 3$, H_2O); R_F 0,08 (systém b).

Tabuľka 2
Hydrazinolýza sacharózy pri 140 °C

Frakci	Výťažok		R_F v systéme b	Zloženie frakcie
	g	%		
4	13,00	51,71	0,08 0,28	zmes hydrazónu D-glukózy a sacharózy
5	8,49	33,77	0,28	sacharóza
6	2,94	11,62	0,57 0,80	zmes glycerínu a <i>d,l</i> -propán-1,2-diolu
	(4 : 1)			

Číslovanie jednotlivých frakcií je v zhode s experimentálnou časťou. Číselný pomer uvedený v zátvorkách udáva približný pomer látok v zmesi.

Pre $C_6H_{14}N_2O_5$ ($M = 194,18$)

vypočítané: 37,11 % C, 7,26 % H, 14,43 % N;
zistené: 37,23 % C, 7,35 % H, 14,37 % N.

Literatúra [2] udáva b. t. = 101–103 °C.

Rekryštalizáciou frakcie 5 sa získa východisková sacharóza.

Frakcia 6 sa 10 minút rozotiera s 30 ml zmesi absolútny etanol—absolútny éter (1 : 2). Stopy nerozpustného podielu sa odfiltrujú a filtrát sa odparí do sucha. Destilačný zvyšok sa podrobí vákuovej frakčnej destilácii, čím sa získa *d,l*-propán-1,2-diol (0,39 g) a glycerín (1,55 g).

d,l-Propán-1,2-diol

B. $v_{12} = 87-90$ °C; $n_D^{20} = 1,4328$; $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 5$, H_2O); R_F 0,80 (systém b);
b. t. difenylkarbamát = 152–153 °C (etanol).

Pre $C_{17}H_{18}N_2O_4$ ($M = 314,32$) (difenylkarbamát)

vypočítané: 64,96 % C, 5,77 % H, 8,91 % N;
zistené: 70,04 % C, 5,83 % H, 8,87 % N.

Literatúra [13] udáva b. $v_{12} = 88-90$ °C. Literatúra [14] udáva b. t. difenylkarbamát = 153 °C. Literatúra [15] udáva $n_D^{17} = 1,4336$.

Glycerín

B. $v_{12} = 175-177$ °C; $n_D^{20} = 1,4735$; R_F 0,58 (systém b); b. t. tribenzoát = 75–76 °C (zriedený etanol).

Pre $C_{24}H_{20}O_6$ ($M = 404,40$) (tribenzoát)

vypočítané: 71,28 % C, 4,98 % H;
zistené: 71,36 % C, 4,89 % H.

Literatúra [16] udáva b. $v_{12} = 175$ °C. Literatúra [17] udáva $n_D^{20} = 1,4729$. Literatúra [18] udáva b. t. tribenzoát = 76 °C.

ii) V reakčnej zmesi po 16 hodinovom zahrievaní 50 g sacharózy s 300 ml 23 % vodného roztoku hydrazínu na 220 °C (maximálny tlak ca 100 atm) sme okrem značného množstva látok humínového charakteru chromatograficky stanovili prítomnosť štyroch látok s R_F 0,28 (stopy), 0,50, 0,57 a 0,80 (systém b).

Časť destilačného zvyšku (16,30 g) sme spôsobom uvedeným ad *i* opäť rozdelili na podiel nerozpustný v zmesi absolútny etanol—absolútny éter (frakcia 7) a na podiel, rozpustný v týchto rozpúšťadlách (frakcia 8). Výsledky frakcionácie sú zhrnuté v tab. 3.

Frakcia 7 sa rozdelí na celulózovom stĺpci (ca 350 g) (elučné činidlo = systém b) na jednotlivé zložky. Podiel s R_F 0,50 sa vákuovo odparí do sucha, destilačný zvyšok sa rozpustí v malom množstve vody, roztok sa za horúca odfarbí aktívnym uhlím a filtrát sa na vodnom kúpeli zahusťí do sirupovitej konzistencie. Kryštalizáciou odparku z 96 % etanolu sa získa erytrit (*mezo*) (0,56 g) o b. t. = 126 °C; $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 1$, H_2O); R_F 0,50 (systém b); b. t. tetraacetát = 84–85 °C (zriedený etanol).

Pre $C_{12}H_{18}O_8$ ($M = 290,26$) (tetraacetát)

vypočítané: 49,65 % C, 6,25 % H, 81,36 % CH_3COO^- ;
zistené: 49,73 % C, 6,34 % H, 81,11 % CH_3COO^-

Табулка 3
Гидразинолиз сахарозы при 220 °С

Фракция	Вýтажок		R_F в системе <i>b</i>	Злоzenie фракции
	г	%		
7	1,60	9,81	0,28 0,50	zmes sacharózy a erytritru (<i>mezo</i>)
8	11,70	71,78	0,57	zmes glycerínu a <i>d,l</i> -propán-1,2-diolu
	(4,5 : 1)		0,80	

Číslovanie jednotlivých frakcií je v zhode s experimentálnou časťou. Číselný pomer uvedený v zátvorkách udáva približný pomer látok v zmesi.

Literatúra [19] udáva $b. t. = 126$ °C. Literatúra [20] udáva $b. t. \text{tetraacetát} = 85$ °C. Literatúra [8] udáva R_F 0,49 (systém *b*).

Фракция 8 sa po acetylácii acetanhydridom za prítomnosti bezvodého $ZnCl_2$ [21] spracuje obvyklým spôsobom a po vákuovej frakčnej destilácii poskytnú *d,l*-1,2-bis(acetoxy)propán (3,07 g) o $b. v._{10} = 74-76$ °C ($b. v._{750} = 182-186$ °C); $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 14,3$, etanol); $n_D^{19,5} = 1,4147$ a 1,2,3-tris(acetoxy)propán (14,32 g) o $b. v._{10} = 135-138$ °C ($b. v._{750} = 256-259$ °C); $n_D^{20} = 1,4320$.

Pre $C_9H_{12}O_4$ ($M = 160,16$) (*d,l*-1,2-bis(acetoxy)propán)

vypočítané: 52,49 % C, 7,55 % H, 73,73 % CH_3COO^- ;
zistené: 52,56 % C, 7,64 % H, 73,58 % CH_3COO^-

Pre $C_9H_{14}O_6$ ($M = 218,20$) (1,2,3-tris(acetoxy)propán)

vypočítané: 49,54 % C, 6,46 % H, 81,18 % CH_3COO^- ;
zistené: 49,47 % C, 6,53 % H, 81,07 % CH_3COO^-

Literatúra [22] udáva pre 1,2-bis(acetoxy)propán $b. v._{758} = 186$ °C. Literatúra [21] udáva pre 1,2,3-tris(acetoxy)propán $b. v. = 258-259$ °C.

Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Juríkovej za elementárne analýzy. Na experimentálnej časti spolupracovali Z. Matrková a E. Miške.

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (IX)
РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГИДРАЗИНА ПРИ
ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Ежо, И. Лужак

Отдел химии моно- и олигосахаридов Химического института
Словацкой академии наук, Братислава

Мы провели гидразинолиз сахарозы с водными растворами гидразина при повышенных температурах. Из смеси веществ мы изолировали и идентифицировали: глицерин, 1,2-пропандиол, гидразон D-глюкозы (при 140°) и эритрит (*mezo*) (при 220°).

На основании продуктов, обнаруженных при реакции D-глюкозы или D-фруктозы

с водными растворами гидразина при комнатной температуре дискутируется предполагаемый механизм образования выше приведенных веществ.

Preložil M. Fedoroňko

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (IX)
REAKTION DER SACCHAROSE MIT WÄßRIGEN HYDRAZINLÖSUNGEN
UNTER ERHÖHTEN TEMPERATUREN

I. Ježo, I. Lužák

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

Es wurde die Hydrazinolyse der Saccharose mit wäßrigen Hydrazinlösungen unter erhöhten Temperaturen durchgeführt. Aus dem Stoffgemisch wurden folgende Verbindungen isoliert und identifiziert: Glycerin, 1,2-Propandiol, D-Glucose-Hydrazon (bei 140 °C) und meso-Erythrit (bei 220 °C).

Auf der Grundlage der bei der Reaktion der D-Glucose resp. D-Fructose mit wäßrigen Hydrazinlösungen bei Laboratoriumstemperatur festgestellten Produkte wird der wahrscheinliche Entstehungsmechanismus der obenangeführten Stoffe diskutiert.

Preložil K. Ulrich

LITERATÚRA

1. Davidis E., *Ber.* **29**, 2308 (1896).
2. Stroh H. H., Arnold A., Scharnow H. G., *Chem. Ber.* **98**, 1404 (1965).
3. Jones J. K. N., Reid P., Turvey J. R., *Can. J. Chem.* **43**, 983 (1965).
4. Weygand F., Bergmann A., *Chem. Ber.* **80**, 255 (1947).
5. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **20**, 586 (1966).
6. Schmidt O., *Z. phys. Chem.* **159**, 337 (1943).
7. Hackman R. H., Trikojus V. M., *Biochem. J.* **51**, 653 (1952).
8. Cerbulis J., *Anal. Chem.* **27**, 140 (1955).
9. Partridge S. M., *Nature* **164**, 443 (1949).
10. Cifonelli J. A., Smith F., *Anal. Chem.* **26**, 1132 (1954).
11. Lohmar R., Goepf R. M., Jr., *Advances in Carbohydrate Chem.* **4**, 218 (1949); cit. [34].
12. Ohle H., *Ber.* **67**, 161 (1934).
13. Levene P. A., Walti A., *Organic Syntheses*, Coll. Vol. **II**, 545 (1948).
14. Walpole G. S., *Proc. Roy. Soc.* **B 83**, 285 (1910).
15. Moureu H., Dodé M., *Bull. Soc. chim. France* (5) **4**, 289 (1937).
16. Kailan A., Obogi R., *Rec. trav. chim.* **43**, 512 (1924).
17. Timmermans M. J., Hennaut-Roland M., *J. chim. phys.* **32**, 509 (1935).
18. Fairbourne A., Foster G. E., *J. Chem. Soc.* **1925**, 2762.
19. Ruff O., *Ber.* **32**, 3677 (1898).
20. Ohle H., Melkonian G. A., *Ber.* **74 B**, 291 (1941).
21. Perkin W. H., Simonsen J. L., *J. Chem. Soc.* **1905**, 858.
22. Wurtz C. A., *Ann. chim.* **55**, 451 (1859).

Do redakcie došlo 2. 2. 1966

Adresa autorov:

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