

## Aminolýza sacharózy (X)

### Reakcia sacharózy s vodnými roztokmi močoviny za zvýšených teplôt

I. JEŽO, I. LUŽÁK

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

*Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám*

Zo zmesi dusíkatých látok, vzniknutých reakciou vodných roztokov sacharózy s močovinou pri 140 °C (220 °C), izolovali a identifikovali sme 2-hydroxy-metyl-5-metylpurazín, 2,5-bis(hydroxymethyl)-1,4(?)-dihydropurazín, 2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)purazín, 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón, 1-D-glukopyranozylmočovinu a N,N'-bis(1-D-glukopyranozyl)močovinu.

Vznik uvedených látok vysvetľujeme mechanizmom, ktorý sme navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku.

—

Reakciou aldóz s močovinou vo vodno-alkoholických roztokoch pri mierne zvýšených teplotách a za prítomnosti minerálnych kyselín vznikajú glykozyl-deriváty a diglykozylderiváty močoviny [1]. Naproti tomu v prípade D-glukózy a D-fruktózy, resp. sacharózy a močoviny vo vodných roztokoch pri laboratórnej teplote a za neprítomnosti katalyzátorov k nijakej interakcii medzi uvedenými látkami nedochádza (reakčná doba je 6 týždňov až 6 mesiacov) [2].

V rámci výskumu reakcie sacharózy s vodnými roztokmi močoviny pri teplotách 140 a 220 °C (dôvody pre volbu týchto teplôt pozri v práci [3]) sme zistili, že touto reakciou nielenže vznikajú heterocyklické zlúčeniny a glykozyl-deriváty močoviny, ale že reakčná teplota zásadne ovplyvňuje priebeh reakcie (tab. 1), čo sa prejavuje v niekoľkých smeroch:

i) Zmenou reakčnej teploty zo 140 na 220 °C vzrástá celkový obsah dusíkatých derivátov v reakčnej zmesi za súčasného poklesu množstva sacharózy (vplyv teploty).

ii) Takisto podiel 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu, 2-hydroxymethyl-5-metylpurazínu, ako aj 2,5-bis(hydroxymethyl)-1,4(?)-dihydropurazínu (tým teda i odštepovanie bočných reťazcov v príslušnom polyhydroxy-alkylpurazíne) v reakčnej zmesi závisí od výšky reakčnej teploty.

Vychádzajúc z predchádzajúcich pozorovaní [3, 4], očakávali sme, že sa nám podarí v reakčnej zmesi dokázať prítomnosť 4-hydroxymethyl-2-imidazolónu, resp. 4-metyl-2-imidazolónu, splodinu termického rozkladu 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu. Toto očakávanie sme však nemohli experimentálne potvrdiť pravdepodobne preto, že 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón podlieha pri vyšších teplotách hlbšiemu rozkladu.

Tvorbu látok vznikajúcich skúmanou reakciou možno vysvetliť mechanizmom, ktorý sme navrhli pre reakciu sacharózy s vodnými roztokmi amoniaku za zvýšených teplôt [3, 4]. Aj v tomto prípade dochádza až po termickej hydrolyze sacharózy k interakcii medzi močovinou a splodinami hydrolyzy, pričom z D-glukózy vzniká zrejme najprv 1-D-glukopyranosylmočovina (resp. *N,N'*-bis(1-D-glukopyranosyl)močovina).

Z experimentálnych výsledkov (pozri *Príprava 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu a Termický rozklad vodných roztokov 1-D-glukopyranosylmočoviny*) dalej vyplýva, že 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón vzniká pravdepodobne najmä z D-fruktózy, a to asi cez 2-D-fruktofuranozylmočovinu po Heynsovom prešmyku a po následnej intramolekulovej kondenzácii. Napokon intermolekulovou kondenzáciou dvoch molekúl 1-D-glukopyranosylmočoviny (ale aj 2-D-fruktofuranozylmočoviny, resp. príslušného derivátu D-glukozamínu), spojenou s dehydratáciou a termickou deštrukciou bočných reťazcov, možno vysvetliť vznik 2-hydroxymetyl-5-metylpyrazínu a 2,5-bis(hydroxymethyl)-1,4(?) -dihydropyrazínu.

Vzhľadom na skutočnosť, že sa močovina pri zvýšených teplotách rozkladá za súčasného uvoľnenia amoniaku, možno v zmysle [4] zdroj pyrazínových derivátov vidieť aj v takto vzniknutom amoniaku. Táto alternatíva sa však pre vysvetlenie mechanizmu aminolýzy sacharózy vodnými roztokmi močoviny zdá málo pravdepodobnou, a to najmä z toho dôvodu, že sa nám nepodarilo z reakčnej zmesi izolovať nijaký z imidazolových derivátov, ktoré sa pri reakcii sacharózy s amoniakom pri zvýšených teplotách tvoria [4]. Napokon tento predpoklad možno vylúčiť aj na základe experimentálneho zistenia vzniku *N,N'*-bis(1-D-glukopyranosyl)močoviny, 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu a pyrazínových derivátov zahrievaním vodných roztokov 1-D-glukopyranosylmočoviny na 140 °C.

Uvedené predpoklady možno schematicky znázorniť schémou 1.

(Kedže 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón, pripravený podľa [5], je charakterizovaný len bodom topenia, vypracovali sme za použitia D-fruktózy a močoviny ako východiskových produktov nový spôsob syntézy tejto zlúčeniny, ktorú sme potom definovali niekoľkými fyzikálnochemickými konštantami.)

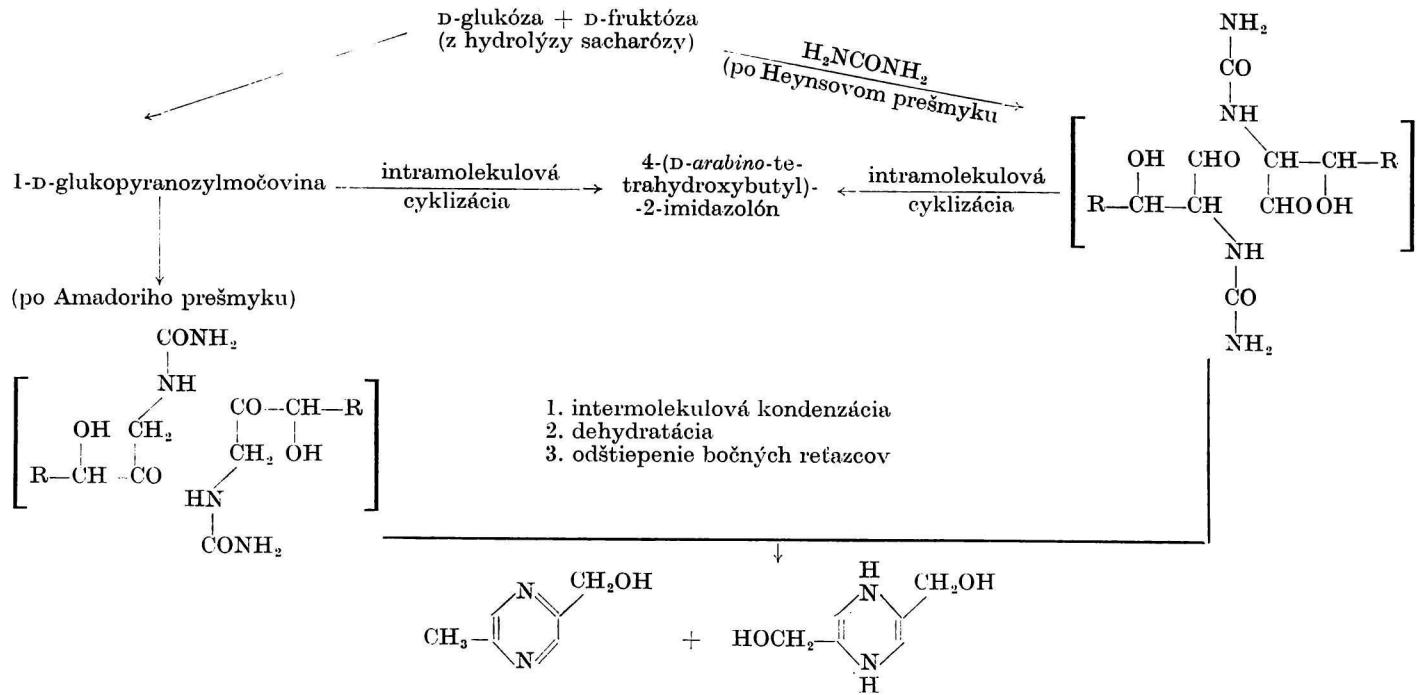
## Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

Skúmané látky a ich zmesi sme chromatograficky kontrolovali zostupným spôsobom za použitia Whatmanovho papiera 1 v systéme *n*-propanol – octan – etylnatý – voda (7 : 1 : 2 v/v) [6].

Detectiu sme uskutočnili:

i) roztokom benzídínu po nastriekaní chromatogramu nasýteným roztokom  $\text{KIO}_4$  [7];



kde R = D-*erythro*-trihydroxypropyl.

Schéma 1.

ii) roztokom sýdy po nastriekaní chromatogramu roztokom diazotovanej kyseliny sulfanilovej [8].

### Pracovný postup

Roztok 51,3 g (0,15 mól) sacharózy a 60 g (1 mól) močoviny v 270 ml vody sa 16 hodín zahrieva v 1000 ml autokláve na 140 °C (220 °C). Po skončení reakcie a uvoľnení tlaku sa vychladnutý roztok oddekanuje od dechtovitých látok, potom sa za horúca odfarbí aktívnym uhlím a filtrát sa odparí vo vákuu vodnej pumpy do sucha. V destilačnom zvyšku sme chromatograficky stanovili prítomnosť 7 látok s  $R_F$  0,05; 0,12; 0,27; 0,37; 0,48; 0,62 a 0,83, pričom pre sacharózu v danom systéme je  $R_F$  0,28. (Po reakcii sacharózy s močovinou pri 220 °C hlavnú zložku reakčnej zmesi tvorí 5 látok s  $R_F$  0,06; 0,13; 0,39; 0,62 a 0,82 a v stopách sú prítomné 2 látky s  $R_F$  0,28 a 0,48.)

Časť destilačného zvyšku sa frakciuje na celulózovom stípci (Genuine Whatman Cellulose Powder) ( $d = 100 - 110$  cm;  $\phi = 5$  cm; obsah náplne ca 1000 g) za použitia uvedenej zmesi rozpúšťadiel.

Výsledky frakcionácie sú zhŕnuté v tab. 1.

Tabuľka 1  
Reakcia sacharózy s močovinou

| Frakcia | Reakčná teplota  |       |             |         | Zloženie frakcie  |  |
|---------|------------------|-------|-------------|---------|---|--|
|         | 140 °C           |       | 220 °C      |         |   |  |
|         | Výťažok          |       |             |         |   |  |
|         | g                | %     | g           | %       |   |  |
| I       | 1,75             | 12,36 | 2,68        | 24,34   | 2-hydroxymetyl-5-metylpyrazín <sup>a</sup>  |  |
| II      | 0,30             | 2,11  | 3,15        | 28,61   | 2,5-bis(hydroxymetyl)-1,4(?)-dihydropyrazín <sup>b</sup>  |  |
| III     | 1,45             | 10,24 | stopy       | (2 : 1) | zmes 2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazínu a 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu <sup>c</sup>                             |  |
| IV      | 0,01             | 0,05  |             |         |   |  |
|         | (?)              |       | 2,70        | 24,52   | zmes 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu, 2,5-bis(hydroxymetyl)-1,4(?)-dihydropyrazínu a sacharózy <sup>d</sup>                     |  |
| V       | 2,30             | 16,25 | stopy       |         | sacharóza <sup>e</sup>  |  |
| VI      | 7,75             | 54,77 | 1,95        | 17,71   | zmes 1-D-glukopyranozylmočoviny, 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu, sacharózy a N,N'-bis(1-D-glukopyranozyl)močoviny <sup>f</sup> |  |
|         | (6 : 2 : 13 : 1) |       | (1 : stopy) |         |   |  |
| VII     | 0,60             | 4,23  | 0,08        | 0,73    | zmes 1-D-glukopyranozylmočoviny a N,N'-bis(1-D-glukopyranozyl)močoviny <sup>g</sup>   |  |
|         | (1 : stopy)      |       | (?)         |         |   |  |
| VIII    | —                | —     | 0,45        | 4,09    | N,N'-bis(1-D-glukopyranozyl)močovina <sup>h</sup>   |  |

Po frakcionácii 15 g (pri 140 °C), resp. 14,8 g (pri 220 °C) zmesi látok sú percentuálne výťažky počítané na  $\Sigma$  izolovaných produktov.

Číslovanie jednotlivých frakcií je v zhode s experimentálnou časťou.

Císelný pomer vyznačený v zátvorkách udáva približný pomer látok v jednotlivých frakciách v poradí, ako sú uvedené pod názvom Zloženie frakcie. (Napríklad vo frakcii VI pri teplote 220 °C znamená pomer „1 : stopy“, že hlavnou zložkou frakcie je 1-D-glukopyranozylmočovina a ostatné zložky tejto frakcie sú prítomné len v stopách.)

*a) 2-Hydroxymethyl-5-metylpyrazín*

Vákuovou destiláciou frakcie I sa získa produkt o b. v.<sub>0,1</sub> = 109–112 °C, R<sub>F</sub> 0,82 až 0,85 (detekcia *ii*), infračervené maximá 1040, 1130, 1180, 1300, 1390, 1450, 1675 a 2930 cm<sup>-1</sup>.

Pre C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O      (M = 124,13)

vypočítané: 58,05 % C,      6,49 % H,      22,57 % N;  
zistené:      58,12 % C,      6,55 % H,      22,80 % N.

Literatúra [9] udáva b. v.<sub>21</sub> = 137–138 °C.

Oxidáciou skúmanej látky (0,35 g) manganistanom draselným v zriedenej kyseline sírovej podľa [10] sa získa 2-karboxy-5-metylpyrazín (63 mg) o b. t. = 198–200 °C (r) (sublimované pri 0,1 torr/150–160 °C kúpel).

Literatúra [11] udáva pre 2-karboxy-5-metylpyrazín b. t. = 200 °C (r).

*b) 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1,4(?)-dihydropyrazín*

Frakcia II sa rozpustí v malom množstve vody, získaný roztok sa za horúca odfarbí aktívnym uhlím, filtrát sa vákuovo odparí do sucha a destilačný zvyšok sa vysuší nad kysličníkom fosforečným, čím sa získa bledožltý sirupovitý produkt o R<sub>F</sub> 0,61–0,64, infračervené spektrá 1050, 1130, 1420, 1600, 1670, 1970 a 2930 cm<sup>-1</sup>. (Získaná látka podlieha pomerne rýchlo oxidácii vzdušným kyslíkom, prejavujúcim sa tmavnutím produktu.)

Pre C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O      (M = 151,16)

vypočítané: 47,67 % C,      7,33 % H,      18,53 % N;  
zistené:      47,70 % C,      7,45 % H,      18,25 % N.

Roztok 0,5 g skúmanej látky v 10 ml vody a 5 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sa odparí na vodnom kúpeli do sucha. Opakovanej oxidáciou (1 x) peroxidom vodíka sa získa 80 mg 2,5-bis(hydroxymethyl)pyrazínu o b. t. = 85–88 °C (CHCl<sub>3</sub>).

Pre C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>      (M = 140,13)

vypočítané: 51,42 % C,      5,75 % H,      19,99 % N;  
zistené:      51,29 % C,      5,87 % H,      20,06 % N.

Literatúra [9] udáva pre 2,5-bis(hydroxymethyl)pyrazín b. t. = 88–89 °C.

c) Opäťovným rozdeľovaním frakcie III (0,50 g) na kartóne (Whatman W3MM) sa za použitia uvedenej zmesi rozprúšťadiel získa 2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín (0,20 g) o R<sub>F</sub> 0,48 a 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón (0,10 g) s R<sub>F</sub> 0,38.

*2-Methyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín*

B. t. = 197–199 °C (r) (absolútny etanol); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -60,4° (c = 1; H<sub>2</sub>O); R<sub>F</sub> 0,48.

Pre C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>      (M = 214,21)

vypočítané: 50,46 % C,      6,59 % H,      13,07 % N;  
zistené:      50,57 % C,      6,71 % H,      13,00 % N.

Literatúra [12] udáva b. t. = 201 °C (r); [α]<sub>D</sub><sup>13</sup> = -62,4 (H<sub>2</sub>O).

*d) 4-(D-arabino-Tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón*

Frakcia IV sa za horúca rozpustí v malom množstve metanolu, nerozpustný podiel sa odsaje a filtrát sa vákuovo odparí do sucha. Odparok poskytne po prekryštalizovaní zo zmesi metanol – etanol požadovaný produkt o b. t. = 176–179 °C (r);  $R_F$  0,39; b. t. hexaacetát = 95–96 °C (r) (éter + petróleter).

Pre  $C_7H_{12}N_2O_5$  ( $M = 204,18$ )

|             |            |           |            |
|-------------|------------|-----------|------------|
| vypočítané: | 41,18 % C, | 5,92 % H, | 13,72 % N; |
| zistené:    | 41,26 % C, | 6,01 % H, | 13,65 % N. |

Pre  $C_{11}H_{24}N_2O_{11}$  ( $M = 432,37$ ) (hexaacetát)

|             |            |           |           |                       |
|-------------|------------|-----------|-----------|-----------------------|
| vypočítané: | 47,22 % C, | 5,59 % H, | 6,48 % N, | 81,93 % $CH_3COO^-$ ; |
| zistené:    | 47,29 % C, | 5,64 % H, | 6,54 % N, | 81,76 % $CH_3COO^-$ * |

\* Stanovené podľa [13].

Literatúra [5] udáva b. t. = 177–179 °C (r).

*Príprava 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu*

Zmes 9,0 g (0,05 mól) D-fruktózy, 3,3 g (0,055 mól) močoviny a 25 ml lادovej kyseliny octovej sa za miešania zahrieva 6 hodín na 90 °C. Po skončení reakcie sa získaný roztok odparí vákuovo do sucha a odparok obsahujúci 3 látky s  $R_F$  0,39, 0,60 a 0,80 sa frakcieje na celulózovom stípci (pozri vyššie) za použitia uvedených rozpúšťadiel. Frakcia s  $R_F$  0,39 sa opäť vákuovo odparí do sucha, destilačný zvyšok sa rozpustí za horúca v malom množstve metanolu a po odfarbení aktívnym uhlím sa filtrát vyzráža absolútym éterom. Po niekolkonásobnom prezrážaní sa získa 4 g (39 %) produktu o b. t. = 178–180 °C (r);  $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$  ( $c = 2,31$ ; pyridín);  $R_F$  0,39; b. t. hexaacetát = 95 až 96 °C (r) (éter + petróleter) (acetylované acetanhydridom v pyridíne pri laboratórnej teplote).

*e) Sacharóza*

Kryštalizáciou frakcie V zo zriedeného etanolu sa získa produkt o b. t. = 183–184 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +65,6^\circ$  ( $c = 5$ ;  $H_2O$ );  $R_F$  0,28.

Literatúra [14] udáva pre sacharózu b. t. = 184–185 °C;  $[\alpha]_D = +66,5^\circ$  ( $H_2O$ ).

*f) 1-D-Glukopyranozylmočovina*

A. Časť frakcie VI (1,0 g), získanej aminolýzou sacharózy pri teplote 140 °C, rozpustí sa v malom množstve vody, za horúca sa odfarbí aktívnym uhlím a potom sa za použitia uvedenej zmesi rozpúšťadiel podrobí opäťovnej frakcionácií na celulózovom stípci (ca 500 g náplne), čím sa získa  $N,N'$ -bis(1-D-glukopyranozyl)močovina (0,04 g) s  $R_F$  0,05, 1-D-glukopyranozylmočovina (0,21 g) o  $R_F$  0,13, sacharóza (0,56 g) s  $R_F$  0,29 a 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón (0,08 g) o  $R_F$  0,39.

Ďalšie prečistenie podielu s  $R_F$  0,13 sa uskutoční postupom, uvedeným ad B.

B. Frakcia VI, získaná aminolýzou sacharózy pri teplote 220 °C, rozpustí sa v malom množstve vody, za horúca sa odfarbí aktívnym uhlím a do filtrátu sa prídá ca 20 násobné množstvo absolútneho etanolu. Opakoványm prezrážaním sa získa 1-D-glukopyranozylmočovina s b. t. = 205–208 °C (r);  $[\alpha]_D^{20} = -23,1^\circ$  ( $c = 2$ ;  $H_2O$ );  $R_F$  0,13; infračer-

vené maximá 910, 1020, 1090, 1200, 1220, 1280, 1340, 1390, 1470, 1575, 1640, 1690, 2860, 2940, 3380 a 3470 cm<sup>-1</sup>.

Pre C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = 222,19)

vypočítané: 37,84 % C, 6,35 % H, 12,61 % N;  
zistené: 37,92 % C, 6,43 % H, 12,54 % N.

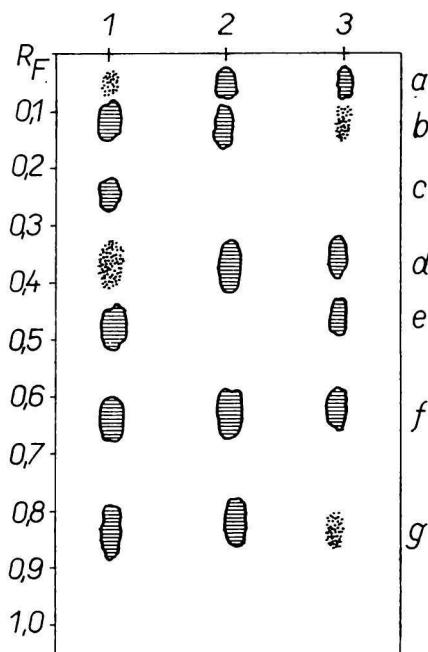
Literatúra [15] užíva b. t. = 208 °C; [α]<sub>D</sub> = -23,45° (H<sub>2</sub>O).

### Termický rozklad vodných roztokov 1-D-glukopyranosylmočoviny

Po 16 hodinovom zahrievaní 5 % vodného roztoku 1-D-glukopyranosylmočoviny v autokláve na 140 °C sa získaný roztok vákuovo odparí do sucha. V destilačnom zvyšku možno chromatografiou na papieri dokázať prítomnosť 6 látok (ich kvantitatívne oddeľenie sme neuskutočnili), a to s R<sub>F</sub> 0,05 (*N,N'*-bis(1-D-glukopyranosyl)močovina), 0,11 (nezreagovaná 1-D-glukopyranosylmočovina), 0,38 (4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón), 0,48 (2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín), 0,63 (2,5-bis(hydroxymethyl)-1,4(?) -dihydropyrazín) a 0,83 (2-hydroxymethyl-5-metylpyrazín).

(Poznámka: Po 8 hodinovom zahrievaní 25 % roztokov 1-D-glukopyranosylmočoviny v ťadovej kysline octovej na 90 °C vzniká zmes, v ktorej možno chromatograficky okrem nezreagovaného východiskového produktu o R<sub>F</sub> 0,14 takisto dokázať prítomnosť 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolónu s R<sub>F</sub> 0,38 a 2,5-bis(hydroxymethyl)-1,4(?) -dihydropyrazínu o R<sub>F</sub> 0,60.)

Chromatografické analýzy reakčných zmesí, získaných termickým rozkladom vodných roztokov 1-D-glukopyranosylmočoviny, ako aj reakciou vodných roztokov sacharózy s močovinou (pri 140 a 220 °C), sú znázornené na obr. 1.



Obr. 1. Chromatogram reakčných zmesí.

- Zmes látok po reakcii sacharózy s močovinou pri 140 °C;
  - zmes látok po reakcii sacharózy s močovinou pri 220 °C;
  - zmes látok po termickom rozklade 1-D-glukopyranosylmočoviny pri 140 °C.
- a) *N,N'*-bis(1-D-glukopyranosyl)močovina;
  - b) 1-D-glukopyranosylmočovina;
  - c) sacharóza;
  - d) 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolón;
  - e) 2-metyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín;
  - f) 2,5-bis(hydroxymethyl)-1,4(?) -dihydropyrazín;
  - g) 2-hydroxymethyl-5-metylpyrazín.

*g) Zmes 1-D-glukopyranosylmočoviny a N,N'-bis(1-D-glukopyranosyl)-močoviny*

Frakcionáciou podielu VII sme sa nezapodievali a jeho obidve zložky sme stanovili len chromatograficky.

*h) N,N'-bis(1-D-glukopyranosyl)močovina*

Prekryštalizovaním frakcie VIII zo zriedeného etanolu sa získa požadovaný produkt o b. t. = 272 – 275 °C (r) (rýchle zahrievanie) (resp. do 320 °C sa netopí (r) (pomalé zahrievanie));  $[\alpha]_D^{20} = -32,66^\circ$  ( $c = 2$ ; H<sub>2</sub>O);  $R_F$  0,06; infračervené maximá 900, 1040, 1080, 1280, 1360, 1420, 1590, 1650, 2910 a 3340 cm<sup>-1</sup>; b. t. hexaacetát! = 165 až 166 °C (etanol) (po 24 hodinovom státi v zmesi acetanhydridu a pyridínu pri laboratórnej teplote);  $[\alpha]_D^{20} = -18,2^\circ$  ( $c = 7,1$ ; pyridín).

Pre C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub> ( $M = 384,33$ )

|             |            |           |           |
|-------------|------------|-----------|-----------|
| vypočítané: | 40,62 % C, | 6,29 % H, | 7,29 % N; |
| zistené:    | 40,56 % C, | 6,41 % H, | 7,33 % N. |

Pre C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>17</sub> ( $M = 636,55$ ) (hexaacetát)

|             |            |           |           |   |
|-------------|------------|-----------|-----------|---|
| vypočítané: | 47,17 % C, | 5,70 % H, | 4,40 % N, | 55,65 % CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ;  |
| zistené:    | 47,25 % C, | 5,61 % H, | 4,27 % N, | 55,46 % CH <sub>3</sub> COO <sup>-*</sup> . |

\* Stanovené podľa [13].

Literatúra [16, 17] udáva b. t. = 345 °C (r);  $[\alpha]_D = -34^\circ$  (H<sub>2</sub>O).

*Ďakujeme A. Pufflerovej a O. Juríkovej za elementárne analýzy a R. Justhovej za premeranie infračervených spektier. Na experimentálnej časti spolupracovali Z. Matrka a E. Miške.*

**АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (Х)  
РЕАКЦИЯ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ МОЧЕВИНЫ ПРИ  
ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

И. Ежо, И. Лужак

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

Из смеси азотсодержащих веществ, образующихся реакцией водных растворов сахараозы с мочевиной при 140° (220°) мы изолировали и идентифицировали 2-гидроксиметил-5-метилпиразин, 2,5-бис(гидроксиметил)-1,4(?) -дигидропиразин, 2-метил-5-(D-арабино-тетрагидроксибутил)пиразин, 4-(D-арабино-тетрагидроксибутил)-2-имидазолин, 1-D-глюкопиранозилмочевину и N,N'-бис(1-D-глюкопиранозил)мочевину.

Образование приведенных веществ мы объясняем механизмом, который мы предложили для реакции сахарозы с водными растворами амиака.

Preložil M. Fedoroňko

AMINOLYSE DER SACCHAROSE (X)  
**REAKTION DER SACCHAROSE MIT WÄSSRIGEN HARNSTOFFLÖSUNGEN  
 UNTER ERHÖHTEN TEMPERATUREN**

I. Ježo, I. Lužák

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

Aus einem Gemisch von stickstoffhaltigen Stoffen, die durch eine Reaktion wässriger Saccharoselösungen mit Harnstoff bei 140 °C (220 °C) entstanden sind, wurden folgende Verbindungen isoliert und identifiziert: 2-Hydroxymethyl-5-methylpyrazin, 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1,4(?) -dihydropyrazin, 2-Methyl-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazin, 4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-2-imidazolon, 1-D-Glucopyranosylharnstoff und N,N'-Bis(1-D-glucopyranosyl)harnstoff.

Die Bildung der angeführten Stoffe wird durch jenen Mechanismus erklärt, den die Autoren für die Reaktion der Saccharose mit wässrigen Ammoniaklösungen vorgeschlagen haben.

*Preložil K. Ullrich*

LITERATÚRA

1. Goodman I., *Advances in Carbohydrate Chemistry* **13**, 215 (1957).
2. Ježo I., Neuverejnené výsledky.
3. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **20**, 661 (1966).
4. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
5. Druey J., Huber G., *Helv. Chim. Acta* **40**, 348 (1957).
6. Cerbulis J., *Anal. Chem.* **27**, 140 (1955).
7. Cifonelli J. A., Smith F., *Anal. Chem.* **26**, 1132 (1954).
8. Ames B. N., Mitchell M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 252 (1952).
9. Koelsch C. F., Gumprecht W. H., *J. Org. Chem.* **23**, 1604 (1958).
10. Taha M. I., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2468.
11. Stoehr C., *J. prakt. Chem.* **51**, 468 (1895).
12. Hough L., Jones J. K. N., Richards E. L., *J. Chem. Soc.* **1952**, 3854.
13. Kuhn R., Roth H., *Ber.* **66**, 1274 (1933).
14. Bates F. J., Jackson R. F., *Bull. Nat. Bur. Standards* **13**, 125 (1916).
15. Hynd A., *Biochem. J.* **20**, 195, 205 (1926).
16. Benn M. H., Jones A. S., *Chem. Ind. (London)* **1959**, 997.
17. Benn M. H., Jones A. S., *J. Chem. Soc.* **1960**, 3977.

Do redakcie došlo 17. 4. 1966

*Adresa autorov:*

*Doc. Dr. Ing. Ivan Ježo, CSc., Ing. Ivan Lužák, Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*