

Aminolýza sacharózy (XII) Reakcia sacharózy s vodnými roztokmi glycinamidu za zvýšených teplôt

I. JEŽO, I. LUŽÁK

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

V zmesi heterocyklických zlúčenín, vzniknutých reakciou vodných roztokov sacharózy s glycinamidom pri 140 °C, zistila sa prítomnosť 2,5-bis-(*D-arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazínu, 4(5)-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-imidazolu, 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-5-hydroxypyrazínu a jeho 6-izoméru, 2-metyl-5-hydroxypyrazínu a jeho 6-izoméru, 4(5)-hydroxymetylimidazolu, 4(5)-metylimidazolu a 2-metylpyrazínu.

Diskutuje sa o mechanizme skúmanej reakcie, pričom sa predpokladá, že podstatnú úlohu v ňom hrá oxidatívna dezaminácia prítomnej bázeickej zložky.

Pri technologickom spracovaní cukorných štiav, ktoré popri cukornej zložke vždy obsahujú aj viaceré aminozlúčeniny (aminokyseliny, peptidy, proteíny a pod.), dochádza, a to najmä pri zvýšených teplotách, k tzv. Maillardovej reakcii. Na základě teoretických úvah možno predpokladať, že vedľajšími reakciami, ako sú napr. oxidatívna dezaminácia aminokyselín, resp. ich hydrolyza, uvoľní sa v priebehu Maillardovej reakcie amoniak, čím sa umožní vznik niektorých nízkomolekulových derivátov imidazolu spolu s polyhydroxyalkylderivátmi pyrazínu a imidazolu [1].

Experimentálnym dôkazom správnosti uvedeného predpokladu môže byť do istej miery izolácia 4(5)-metylimidazolu, 2-metyl-5-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazínu, 4(5)-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)imidazolu a 2,5-bis(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazínu z melasy [2], ako aj izolácia 2-metyl-5-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazínu, 2,5-bis(hydroxymetyl)-1,4-(?)-dihydropyrazínu a 2-hydroxymetyl-5-metylpyrazínu (okrem iných) po reakcii sacharózy s vodným roztokom močoviny za zvýšených teplôt [3]. V oboch prípadoch nie je však možné jednoznačne dokázať, či zdrojom amoniaku, potrebného na vznik pyrazínových a imidazolových derivátov, bola oxidatívna dezaminácia aminokyselín alebo ich hydrolyza v priebehu reakcie. Aj keď sa hydrolyza použitých báz v skúmanom systéme zdá ako zdroj amoniaku málo pravdepodobná, nemožno ju zásadne vylúčiť, a to aj napriek tomu, že sa v prípade reakcie sacharózy s močovinou nepodarilo v reakčnej zmesi dokázať prítomnosť nejakého z imidazolových derivátov, ktoré sa tvoria pri reakcii sacharózy s amoniakom za zvýšených teplôt [4, 5].

Za presvedčivejší dôkaz tvorby pyrazínových a imidazolových derivátov ako vedľajších spodín Maillardovej reakcie možno považovať reakciu sacharózy s vodným roztokom glycinamidu pri 140 °C. Dôvody, ktoré oprávňujú pre toto tvrdenie, možno zhrnúť takto:

a) Pri zahrievaní 10 %-ných vodných roztokov glycinamidu v dusíkovej atmosfére na 140 °C v autokláve nedochádza k žiadnej zmene východiskovej zlúčeniny [6]. Z toho vyplýva, že sa amoniak z tejto zlúčeniny môže uvoľniť jedine oxidatívnou dezamináciou.

b) Po reakcii sacharózy s vodným roztokom glycinamidu pri 140 °C možno z reakčnej zmesi izolovať okrem nezreagovanej D-glukózy, D-fruktózy a sacharózy, 2,5-bis(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazín, 4(5)-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)imidazol, 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-5-hydroxypyrazín a jeho 6-izomér, 2-metyl-5-hydroxypyrazín a jeho 6-izomér, 4(5)-hydroxymetylimidazol, 4(5)-metylimidazol a 2-metylpyrazín.

Na základe týchto skutočností a v zmysle reakčného mechanizmu aminolýzy sacharózy možno tvrdiť, že 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-5-hydroxypyrazín a jeho 6-izomér, ako aj 2-metyl-5-hydroxypyrazín a jeho 6-izomér vznikajú kondenzáciou glycinamidu s D-glukózou, resp. D-fruktózou tak, ako si to vyžaduje navrhnutý reakčný mechanizmus [4, 5], zatiaľ čo na vznik ostatných látok je bezpodmienečne potrebný amoniak, ktorý môže vzniknúť jedine oxidatívnou dezamináciou glycinamidu.

Poznámka:

a) Medzi vodným roztokom glycinamidu a D-glukózou, D-fruktózou, resp. sacharózou nedochádza pri laboratórnych teplotách ani po 8 týždňoch prakticky k žiadnej reakcii. V prípade D-glukózy sa pri chromatografickej kontrole objavujú v stopách látky s R_F 0,06—0,08; v prípade sacharózy sa objavujú v stopách 3 látky s R_F 0,08; 0,12 a 0,22; v prípade D-fruktózy sa objavujú v stopách 3 látky s R_F 0,12; 0,25 a 0,57.

b) Použitie glycinamidu namiesto samotného glycinu v skúmanej reakcii má tú prednosť, že sa takouto úpravou reakčných podmienok eliminuje časť vedľajších reakcií a tým aj tvorba nežiadúcich plodín reakcie [7, 8].

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú nekorigované.

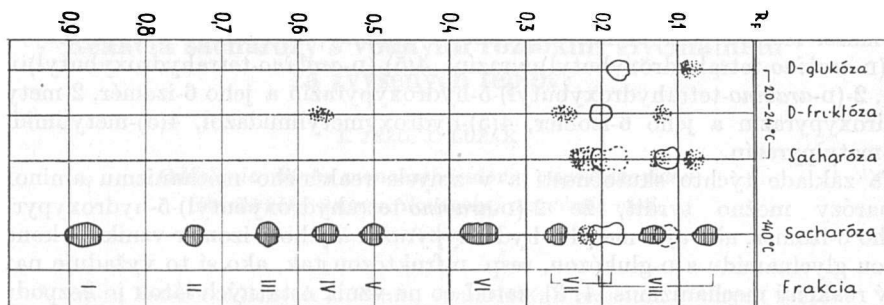
Skúmané látky a ich zmesi sa chromatograficky kontrolovali zostupným spôsobom za použitia papiera Whatman 1 v systéme *n*-butanol—etanol—voda (5 : 4 v/v). Detekcia heterocyklických zlúčenín sa uskutočnila roztokom sódy po nastriekaní chromatogramu roztokom diazotovanej kyseliny sulfanilovej [9]. (Prítomnosť nezreagovaných sacharidov sa stanovila detekciou benzidínom po nastriekaní chromatogramu nasýteným roztokom KIO_4 [10].)

Pracovný postup

A. Roztok 18 g (0,1 mólu) D-glukózy (D-fruktózy, resp. 17,1 g (0,05 mólu) sacharózy) a 7,5 g (0,101 mólu) glycinamidu v 100 ml vody sa nechá osem týždňov stáť v uzatvorenej nádobe pri laboratórnej teplote. Konečné hodnoty otáčavosti reakčných zmesí sú v prípade D-glukózy $[\alpha]_D^{26} = +6,0^\circ$, pri sacharóze $[\alpha]_D^{26} = +50,3^\circ$ a D-fruktóze $[\alpha]_D^{23} = +25,0^\circ$; dĺžka trubice 10 cm

B. Roztok 17,1 g (0,05 mólu) sacharózy a 7,5 g (0,101 mólu) glycinamidu v 100 ml vody sa zahrieva v 1000 ml autokláve (bez odstránenia vzdušnej atmosféry) 16 hodín na 140 °C. Po skončení reakcie sa vychladnutý roztok oddekanuje od nerozpustného podielu, dôkladne sa vyextrahuje octanom etylnatým (podiel 1) a vodná fáza sa vo vákuu vodnej pumpy odparí do sucha (podiel 2).

Výsledky chromatografickej kontroly pokusov A a B sú zhrnuté na obr. 1.



Obr. 1. Reakcia sacharidov s glycinamidom. Frakcia I: 4(5)-metylimidazol; frakcia II: 2-metyl-5-hydroxypyrazín; frakcia III: 4(5)-hydroxymetylimidazol; frakcia IV: 2-metyl-6-hydroxypyrazín; frakcia V: zmes(?) 2-hydroxy-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazínu a jeho 6-izoméru; frakcia VI: 4(5)-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)imidazol; frakcia VII: zmes 2,5-bis(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazínu, D-glukózy, D-fruktózy a stóp sacharózy; frakcia VIII: zmes nezreagovaných sacharidov a N-glykozylderivátov, resp. N-diglykozylderivátov glycinamidu(?).

Podiel 1 poskytne po oddestilovaní rozpúšťadla 2-metylpyrazín (112 mg), ktorého pikrát má b. t. pikrát = 130 – 132 °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: 40,95 % C, 2,93 % H, 21,55 % N.

Literatúra [11] uvádza b. t. pikrát = 133 °C.

Podiel 2 sa rozpustí v minimálnom množstve vody a získaný roztok sa frakciuje na celulózovom stĺpci ($d = \text{ca } 100 \text{ cm}$; $\varnothing = 5 \text{ cm}$; obsah náplne ca 1000 g) (mobilnou fázou je uvedená zmes rozpúšťadiel) tak, aby v 30-minútových intervaloch pretekalo vždy 20 ml eluátu, v ktorom sa prítomnosť skúmaných látok alebo ich zmesí kontroluje chromatografiou na papieri (Whatman 1). Celkove sa získa 8 frakcií s R_F 0,82–0,87; 0,70–0,72; 0,64; 0,53–0,55; 0,49–0,51; 0,35; 0,23–0,25; 0,06 + 0,13 + 0,22 (v stopách).

Frakcia I poskytne olejovitý 4(5)-metylimidazol (94 mg) s R_F 0,82–0,83 a b. t. pikrát = 159–162 °C (voda).

Pre $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 311,21$)

vypočítané: 38,59 % C, 2,91 % H, 22,51 % N;
zistené: 38,71 % C, 2,98 % H, 22,60 % N.

Literatúra [12] udáva b. t. pikrát = 161–162 °C.

Frakcia II dá po prekryštalizovaní zo zmesi absolútneho etanolu a éteru 2-metyl-5-hydroxypyrazín (123 mg) s b. t. = 149–151 °C (r); R_F 0,70–0,72.

Pre $C_5H_6N_2O$ ($M = 110,11$)

vypočítané: 54,54 % C, 5,49 % H, 25,43 % N;
zistené: 54,46 % C, 5,62 % H, 25,35 % N.

Príprava autentického 2-metyl-5-hydroxypyrazínu

Zmes 0,68 g (4,45 mmólu) 2-hydroxy-3-karboxamido-5-metylpyrazínu [13] a 5 ml 80 % H_2SO_4 sa za miešania rýchlo zahreje na 180 °C a pri tejto teplote sa udržiava 15 minút. Horúci roztok sa vleje na 30 g ľadu, získaný roztok sa zalkalizuje amoniakom, bázičský podiel sa vyextrahuje chloroformom a spojené extrakty sa po vysušení zahustia na kryštalizáciu. Výťažok je 0,23 g (47 %) produktu s b. t. = 152 °C (r) (absolútny etanol + éter); R_F 0,73.

Pre $C_5H_6N_2O$ ($M = 110,11$)

vypočítané:	54,54 % C,	5,49 % H,	25,43 % N,
zistené:	54,59 % C,	5,52 % H,	25,40 % N.

Frakcia III (60 mg) (R_F 0,64) poskytne po obvyklom spracovaní a niekoľkonásobnom prekryštalizovaní z vody pikrát 4(5)-hydroxymetylimidazolu s b. t. pikrát = 195 °C.

Pre $C_4H_6N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ ($M = 327,21$)

vypočítané:	36,71 % C,	2,73 % H,	21,41 % N;
zistené:	36,84 % C,	2,79 % H,	21,38 % N.

Literatúra [14] udáva b. t. pikrát = 194–195 °C.

Literatúra [5] udáva R_F 0,635.

Z frakcie IV možno prezrážaním éterom z roztoku absolútneho etanolu získať 2-metyl-6-hydroxypyrazín (72 mg) s b. t. ca 150 °C (r) (hygroskopický produkt); R_F 0,53–0,55.

Pre $C_5H_6N_2O$ ($M = 110,11$)

vypočítané:	54,54 % C,	5,49 % H,	25,43 % N;
zistené:	54,68 % C,	5,59 % H,	25,29 % N.

Príprava autentického 2-metyl-6-hydroxypyrazínu

Roztok 5,01 g (46 mmólu) 2-amino-6-metylpyrazínu [15] v 200 ml 1 N-HCl sa ochladí na 0–5 °C a za miešania sa pridá v malých dávkach 9,0 g (0,13 mólu) dusitanu sodného. Po jedn hodinovom státi pri laboratórnej teplote sa roztok zahrieva 15 minút na 70 °C, potom sa zneutralizuje prípravkom $NaHCO_3$ a nakoniec sa vo vákuu vodnej pumpy odparí do sucha. Destilačný zvyšok sa za horúca dôkladne vyextrahuje absolútnym chloroformom, získaný extrakt sa odparí do sucha, odparok sa za horúca rozpustí v absolútnom etanole, odfarbí sa aktívnym uhlím a filtrát sa vyzráža nadbytkom absolútneho éteru. Vylúčený produkt sa odsaje, dôkladne premyje suchým éterom a vysuší vo vákuovom exsíkátore nad kyslíčnikom fosforečným.

Výťažok je 2,7 g (54 %) produktu s b. t. = 152–157 °C (r) (produkt je hygroskopický); R_F 0,51–0,53.

Pre $C_6H_8N_2O$ ($M = 110,11$)

vypočítané: 54,54 % C, 5,49 % H, 25,43 % N;
zistené: 54,70 % C, 5,56 % H, 25,31 % N.

Frakcia V po niekoľkonásobnom prekryštalizovaní z absolútneho etanolu (za prídavku éteru do zákalu) poskytne produkt (240 mg) s b. t. = 160–170 °C (r); R_F 0,49–0,51; $[\alpha]_D^{22} = -9,3^\circ$ ($c = 1$; H_2O).

Pre $C_8H_{12}N_2O_5$ ($M = 216,18$)

vypočítané: 44,44 % C, 5,59 % H, 12,96 % N;
zistené: 44,21 % C, 5,70 % H, 12,78 % N.

Získaný produkt je s najväčšou pravdepodobnosťou zmes 2-hydroxy-6-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazínu a jeho 5-izoméru, ako to vyplýva z porovnania fyzikálno-chemických konštánt autentických zlúčenín.

a) 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-(dichloroacetyl)amino-2-deoxy-β,D-glukopyranóza

Do roztoku 17,35 g (0,05 mólu) 1,3,4,6-tetra-O-acetyl-β,D-glukozamínu [16] sa za chladenia ľadom a za miešania prikvapká roztok 3,9 g (0,025 mólu) dichloroacetylchloridu v 50 ml absolútneho chloroformu. Po trojhodinovom miešaní a dvanásthodinovom státi pri laboratórnej teplote sa vylúčený produkt odsaje, filtrát sa pretrepe dôkladne vodou a po vysušení bezvodým Na_2SO_4 sa vákuovo odparí do sucha.

Výťažok je 9,0 g (78,5 %) produktu s b. t. = 181–182 °C (r) (absolútny etanol); $[\alpha]_D^{24} = +9,2^\circ$ ($c = 1$; $CHCl_3$).

Pre $C_{16}H_{21}Cl_2NO_{10}$ ($M = 458,25$)

vypočítané: 41,93 % C, 4,62 % H, 3,06 % N, 15,47 % Cl;
zistené: 41,70 % C, 4,81 % H, 3,15 % N, 15,63 % Cl.

a₁) 2-Hydroxy-6-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín

2,29 g (5 mmólov) 1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-(dichloroacetyl)amino-2-deoxy-β,D-glukopyranózy sa preleje 50 ml konc. vodného roztoku amoniaku a reakčná zmes sa nechá stáť 48 hodín pri laboratórnej teplote. Po odparení reakčnej zmesi vo vákuu vodnej pumpy sa destilačný zvyšok rozpustí v malom množstve vody, bázičský podiel sa absorbuje na Zerolite-225 (v H^+ cykle) (neabsorbovaný podiel sa vyperie vodou), po vytesnení zriedeným amoniakom (1 : 1) sa eluát odfarbí aktívnym uhlím, filtrát sa vákuovo odparí do sucha, destilačný zvyšok sa rozpustí v absolútnom etanole a po pridaní suchého éteru (do zákalu) sa nechá v chladničke kryštalizovať. Vylúčený produkt sa po odsatí premyje zmesou absolútny etanol–absolútny éter (1 : 4) a potom sa vysuší.

Výťažok je 0,27 g (25 %) produktu s b. t. ca 170 °C (r); $[\alpha]_D^{22} = -16,6^\circ$ ($c = 1$; H_2O); R_F 0,50.

Pre $C_8H_{12}N_2O_5$ ($M = 216,18$)

vypočítané:	44,44 % C,	5,59 % H,	12,96 % N;
zistené:	44,60 % C,	5,71 % H,	12,84 % N.

b) 1-(Dichlóracetyl)amino-1-dezoxy-D-fruktofuranóza

Do roztoku 2,39 g (0,01 mólu) D-fruktozaminacetátu [17] v 60 ml absolútneho metanolu sa za miešania pomaly pridá 3,12 g (0,013 mólu) dichlóracetanhydridu. Po jednodinovom miešaní a dvanásthodinovým stáť pri laboratórnej teplote sa reakčná zmes zahustí vo vákuu vodnej pumpy na malý objem, vylúčený produkt sa odsaje, premyje studeným etanolom a vysuší sa pri laboratórnej teplote nad kysličníkom fosforečným.

Výťažok je 1,77 g (59 %) produktu s b. t. = 191 °C (r) $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -1,6^{\circ}$ ($c = 1$; H₂O).

Pre C₈H₁₃Cl₂NO₆ ($M = 302,11$)

vypočítané:	35,78 % C,	4,33 % H,	23,47 % Cl,	4,64 % N;
zistené:	35,86 % C,	4,50 % H,	23,34 % Cl,	3,55 % N.

b₁) 2-Hydroxy-5-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín

Roztok 1,51 g (5 mmólov) 1-(dichlóracetyl)amino-1-dezoxy-D-fruktofuranózy v 25 ml konc. amoniaku sa nechá 4 dni stáť pri laboratórnej teplote. Prefiltrovaný roztok sa vo vákuu vodnej pumpy zahustí asi na 3 ml, vylúčený produkt sa odsaje, premyje zmesou etanol—éter (1 : 4) a vysuší sa pri laboratórnej teplote nad kysličníkom fosforečným.

Výťažok je 0,54 g (50,1 %) produktu s b. t. 169—170 °C (r) (absolútny etanol); R_F 0,49; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1,2^{\circ}$ ($c = 1$; H₂O).

Pre C₈H₁₂N₂O₅ ($M = 216,18$)

vypočítané:	44,44 % C,	5,59 % H,	12,96 % N;
zistené:	44,49 % C,	5,63 % H,	12,87 % N.

Niekoľkonásobným prekryštalizovaním frakcie VI z vody sa získa 4(5)-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)imidazol (205 mg) s b. t. = 162—164 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -19,1^{\circ}$ ($c = 1$; H₂O); R_F 0,35.

Pre C₇H₁₂N₂O₄ ($M = 188,17$)

vypočítané:	44,68 % C,	6,42 % H,	14,88 % N;
zistené:	44,60 % C,	6,53 % H,	14,97 % N.

Literatúra [18] udáva b. t. = 164 °C; $[\alpha]_{\text{D}} = -19,5^{\circ}$ (H₂O).

Z vodného roztoku frakcie VII sa bázičký podiel oddelí absorpciou na Zerolite-225 (v H⁺ cykle; 100 g), vymieňač iónov sa najprv dôkladne premyje vodou a potom sa absorbovaná báza odstráni premytím 0,5 % vodným roztokom H₂SO₄ (250 ml). Eluát sa zneutralizuje uhlíčitánom bárnatým, nerozpustný podiel sa odfiltruje a filtrát sa vo vákuu vodnej pumpy odparí do sucha. Destilačný zvyšok dá po prekryštalizovaní z absolútneho etanolu 2,5-bis(D-arabino-tetrahydroxybutyl)pyrazín (70 mg) s b. t. = 232 až 235 °C (r); R_F 0,23 — 0,25; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72,1^{\circ}$ ($c = 1$; H₂O).

Pre C₁₂H₂₀N₂O₈ ($M = 320,29$)

vypočítané:	45,00 % C,	6,29 % H,	8,74 % N;
zistené:	45,12 % C,	6,35 % H,	8,65 % N.

Literatúra [17] udáva b. t. = 236 °C (r); $[\alpha]_D = -79,6^\circ$ (H_2O). Literatúra [5] udáva R_F 0,243.

Vo vodnom roztoku, pozbavenom bázičkého podielu, možno chromatograficky zistiť prítomnosť zmesi D-glukózy a D-fruktózy s R_F 0,18 – 0,20.

Chromatografiou frakcie VIII na papieri sa stanovila prítomnosť nezreagovaných sacharidov [D-glukózy (R_F 0,18), D-fruktózy (R_F 0,19), stopy sacharózy (R_F 0,12)] a v stopách látky s R_F 0,06–0,08; 0,13 a 0,22. Pre nedostatok skúmaného materiálu nemohla sa ich identita bližšie objasniť, avšak z analógie (reakcia sacharózy s močovinou [3]) možno predpokladať, že ide o N-glykozylderiváty, resp. N-diglykozylderiváty glycinamidu.

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

АМИНОЛИЗ САХАРОЗЫ (XII) ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ САХАРОЗЫ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГЛИЦИНАМИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Ежо, И. Луžак

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

В смеси гетероциклических соединений, образовавшихся при взаимодействии водных растворов сахарозы с глицинамидом при 140°, установили присутствие 2,5-бис(D-арабино-тетрагидроксибутил)пиразина, 4(5)-(D-арабино-тетрагидроксибутил)имидазола, 2-(D-арабино-тетрагидроксибутил)-5-гидроксипиразина и его 6-изомера, 2-метил-5-гидроксипиразина и его 6-изомера, 4(5)-гидроксиметилимидазола, 4(5)-метилимидазола и 2-метилпиразина.

Обсуждается механизм изучаемой реакции, причем предполагается, что существенную роль здесь играет окислительное деаминирование присутствующего основного компонента.

Перевела Т. Диллингерова

AMINOLYSIS OF SUCROSE (XII) REACTION OF SUCROSE WITH AQUEOUS SOLUTIONS OF GLYCINAMIDE AT ELEVATED TEMPERATURES

I. Ježo, I. Lužák

Department of Chemistry of Monosaccharides and Oligosaccharides,
Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

2,5-Bis(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)pyrazine, 4(5)-D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)imidazole, 2-(D-*arabino*-tetrahydroxybutyl)-5-hydroxypyrazine and its 6-isomer, 2-methyl-5-

-hydroxypyrazine and its 6-isomer, 4(5)-hydroxymethylimidazole, 4(5)-methylimidazole and 2-methylpyrazine were found in a mixture of heterocyclic compounds resulting from the reactions of aqueous solution of sucrose with glycinamide at 140 °C.

The mechanism of the investigated reaction is discussed and it is assumed that the decisive role of it is attributed to the oxidative deamination of the basic component present in the mixture.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Ježo I., *Listy cukrovar.* **82**, 259 (1966).
2. Ježo I., *Listy cukrovar.* **82**, 300 (1966).
3. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **21**, 35 (1967).
4. Ježo I., *Chem. zvesti* **17**, 126 (1963).
5. Ježo I., Lužák I., *Chem. zvesti* **20**, 586 (1966).
6. Ježo I., Nepochikované pozorovanie.
7. Ellis G. P., *Advances in Carbohydrate Chem.* **14**, 61 (1959).
8. El'odé Karam E., Dornseifer T. P., Keith E. S., Powers J. J., *J. Food Sci.* **31**, 351 (1966).
9. Ames B. N., Mitchell M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 252 (1952).
10. Cifonelli J. A., Smith F., *Anal. Chem.* **26**, 1132 (1954).
11. Brandes P., Stoechr C., *J. prakt. Chem.* **54**, 486 (1896).
12. Windaus A., Knoop F., *Ber.* **38**, 1166 (1905).
13. Jones R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 78 (1949).
14. Windaus A., *Ber.* **42**, 759 (1909).
15. Weijlard J., Tishler M., Erickson A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 802 (1945).
16. Bergmann M., Zervas L., *Ber.* **64**, 979 (1931).
17. Maurer K., Schiedt B., *Ber.* **68**, 2187 (1935).
18. Parrod J., *Compt. rend.* **192**, 1136 (1931).

Do redakcie došlo 7. 2. 1967

Adresa autorov:

Doc. Dr. techn. Ing. Ivan Ježo, CSc., Ing. Ivan Lužák, Oddelenie chémie monosacharidov a oligosacharidov Chemického ústavu SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.