

# Obtención y cromatografía gas-líquido de aldulosas (Osonas)

POR

A. SOLER, P. A. GARCIA RUIZ, I. CARTAGENA

## ABSTRACT

The alduloses of D-xilose, D-glucose, D-galactose, L-sorbose, D-lactose and D-maltose are obtained.

Melting point, elemental analysis, I.R. and U.V. spectra, and retention distances by gas-liquid chromatography, in two columns, have been calculated.

## INTRODUCCION

Las aldulosas tienen interés por ser productos de oxidación de carbohidratos tanto en transformaciones industriales (procesos de carameli-zación (1), degradación oxidativa de polisacáridos (2) (3) como en síntesis biológicas (4).

Revisando la bibliografía se comprueba que, generalmente, se estudian sus derivados nitrogenados como fenilhidracinas, bisfenilhidrazonas... (5) o derivados de monosacáridos, con estructuras conocidas y fijas, a los que se oxida obteniendo así el correspondiente derivado de la aldulo-sa (6) (7).

Nuestro trabajo se ha centrado en la obtención de aldulosas como tales, medición de algunas de sus propiedades físicas y cromatografía gas-líquido en dos columnas diferentes.



## EXPERIMENTAL

Se partió de las fenilosazonas de D-xilosa, D-glucosa, D-galactosa, L-sorbose, D-lactosa y D-maltosa y, utilizando el método del benzaldehído (8) (9) (10), se formaron las aldósulosas correspondientes.

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Mettler FP1 y la determinación de los análisis elementales se llevó a cabo en un micro-analizador automático Perkin-Elmer, modelo 240.

Se registraron los espectros U.V. en un espectrofotómetro Hitachi-Perkin-Elmer- modelo 165, usando en todos los casos disoluciones acuosas diluídas.

Los espectros I.R. se realizaron en pastillas de BrK y en un aparato Perkin-Elmer, modelo 247.

Como derivados volátiles para cromatografía gas-líquido se usaron los trimetilsililderivados obtenidos por el método siguiente: a 10 mg. del compuesto disueltos en 0,7 ml. de N,N-Dimetilformamida se añadieron 0,7 ml. de hexametildisilazano, 0,2 ml. de trimetilclorosilano y 0,1 ml. de ácido trifluoracético. Se agita la mezcla vigorosamente durante 30 seg. y se deja en reposo 15 min. para permitir la formación total del T.M.S. correspondiente.

La cromatografía de gases se llevó a cabo en un aparato Perkin-Elmer, modelo F30 con doble detector de ionización de llama. Las columnas utilizadas fueron dos cuyas características son:

A.º) Fase estacionaria: SE-30 1 %. Soporte: CNROM P AW DMCS 100/120. Dimensiones: 2 m. x 1/8".

B.º) Fase estacionaria: SE-52 4 M 3 P. Soporte: CHROM W. AW HDMS 80.100. Dimensiones: 4 m. x 1/8".

La temperatura fue programada de 100° C a 275° C, con una velocidad de calentamiento de 2° C/min. El gas portador fue nitrógeno con un flujo de 30 mil./min. y las temperaturas del bloque de inyección y del detector fueron, respectivamente 250° C y 300° C.

## RESULTADOS Y DISCUSION

1.º) Determinación de puntos de fusión: los datos obtenidos se recogen en la tabla I.

ALDOSULOSA	Punto de fusión
D-treo-Pentósulosa	—
D-arabino-Hexósulosa	103,3
D-lixo-Hexósulosa	89,9
L-xilo-Hexósulosa	—
4-O- $\alpha$ -D-Galactosil-D-arabino Hexósulosa	124,1
4-O- $\beta$ -D-Glucosil-D-arabino Hexósulosa	121,6

TABLA I

2.º) Análisis elementales: Se muestran los tantos por ciento de carbono e hidrógeno en la tabla II.

ALDOSULOSA	% C	% H
D-treo-Pentósulosa	—	—
D-arabino-Hexósulosa	37,88	6,14
D-lixo-Hexósulosa	49,7	7,42
L-xilo-Hexósulosa	29,26	5,82
4-O- $\alpha$ -D-Galactosil-D-arabino Hexósulosa	30,10	5,09
4-O- $\beta$ -D-Glucosil-D-arabino Hexósulosa	38,48	5,78

TABLA II

3.º) Espectros U.V.: las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción se recogen en la tabla III.

ALDOSULOSA	1.º máx.	2.º máx.
D-treo-Pentósulosa	230nm	279nm
D-arabino-Hexósulosa	245nm	279nm
D-lixo-Hexósulosa	220nm	275nm
L-xilo-Hexósulosa	218nm	282nm
4-O- $\alpha$ -D-Galactosil-D-arabino-Hexósulosa	231nm	280nm
4-O- $\beta$ -D-Glucosil-D-arabino-Hexósulosa	233nm	280nm

TABLA III

4.º) Espectros I.R.: tienen análogo perfil en todos los casos y en ninguno se observa la banda de absorción del carbonilo pero sí una banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a agua de hidratación. No presentan otras bandas características que permitan mayor conocimiento de la estructura.

5.º) Cromatografía gas-líquido de los T.M.S.;

Las distancias de retención son relativas, usándose como patrón  $\alpha$ -D-glucopiranososa. Los resultados son los siguientes:

En SE-30:

ALDOSULOSA	1 Pico	2 Pico	3 Pico
D-treo-Pentosulosa	0,74	0,78	
D-arabino-Hexosulosa	0,99		
D-lixo-Hexosulosa	0,99	1,15	1,31
L-xilo-Hexosulosa	1,18		
4-O- $\alpha$ -D-Galactosil-D-arabino Hexosulosa	2,21	2,37	
4-O- $\beta$ -D-Glucosil-D-arabino Hexosulosa	2,24	2,29	

En SE-52:

ALDOSULOSA	1 Pico	2 Pico
D-treo-Pentosulosa	0,79	0,82
D-arabino-Hexosulosa	1,00	
D-lixo-Hexosulosa	1,19	1,33
L-xilo-Hexosulosa	1,12	
4-O- $\alpha$ -D-Galactosil-D-arabino Hexosulosa	2,17	2,31
4-O- $\beta$ -D-Glucosil-D-arabino Hexosulosa	2,26	2,31

Resumiendo los datos anteriormente expuestos tenemos que se han obtenido varias aldósulosas, de ellas sólidas las correspondientes a glucosa, galactosa, lactosa y maltosa, siendo de naturaleza sirupo las derivadas de xilosa y sorbosa. Todas presentan análisis elementales concordantes con los teóricos calculados considerando que precipitan con una molécula de agua de hidratación, dato que corrobora la aparición del pico en el infrarrojo a  $1650\text{ cm}^{-1}$  y podría explicar la no aparición de la banda correspondiente al carbonilo por hidratación de éste (11).

Por otra parte la facilidad de formación de los trimetilsililderivados, su relativa estabilidad y las distancias de retención obtenidas en ambas columnas permiten utilizarlos como derivados útiles para propósitos de identificación y separación por cromatografía gas-líquido.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) H. Sugisawa; K. Sudo, *Can. Inst. Food Technol.*, Js. 2 (2), 94-7, (1969).
- (2) B. Ericsson; B. O. Lingren; O. Theander, *Cellul. Chem. Technol.* 7 (5), 581-91, (1973).
- (3) O. Theander; *Tappi*, 48 (2), 105-10, (1965).
- (4) S. Bayne; J. A. Fewster, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 11, 77, (1956).
- (5) S. Bayne; J. A. Fewster, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 11, 71, (1956).
- (6) A. Assarsson; O. Theander, *Acta Chem. Scand.* 12, 1507, (1958).
- (7) O. Theander, *Sven Paperstidn.* 61, 581, (1958).
- (8) E. Fischer; F. Armstrong, *Ber.* 35, 3141, (1902).
- (9) S. Bayne; G. A. Collie; J. A. Fewster, *J. Chem. Soc.* 2766, (1952).
- (10) S. Bayne, *Methods in Carbohydr. Chem.*, 2, 421, (1963).
- (11) F. G. Fischer; H. Schidt; *Chem. Ber.* 93, 658, (1960).