

Obtención y cromatografía gas-líquido de aldósulosas (Osonas)

POR

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

ABSTRACT

The aldoses 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 aldósulosas tienen interés por ser productos de oxidación de carbohidratos tanto en transformaciones industriales (procesos de caramelización (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 aldósulosa (6) (7).

Nuestro trabajo se ha centrado en la obtención de aldósulosas 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-sorbosa, D-lactosa y D-maltosa y, utilizando el método del benzaldehído (8) (9) (10), se formaron las aldosulosas 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- α -D-Galactosil-D-arabino Hexósulosa | 124,1 |
| 4-O- β -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- α -D-Galactosil-D-arabino Hexósulosa | 30,10 | 5,09 |
| 4-O- β -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- α -D-Galactosil-D-arabino-Hexósulosa | 231nm | 280nm |
| 4-O- β -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 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 α -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- α -D-Galactosil-D-arabino Hexosulosa | 2,21 | 2,37 | |
| 4-O- β -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- α -D-Galactosil-D-arabino Hexosulosa | 2,17 | 2,31 |
| 4-O- β -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 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).