

Obsah

PŘEDMLUVA.....	5
I. ÚVOD.....	13
II. STRUKTURA MONOSACHARIDŮ	15
1. Rozdělení a konstituce.....	15
2. Pojem konfigurace D- a L-.....	24
3. Odvození cyklických forem monosacharidů	27
4. Názvosloví monosacharidů	35
5. Homomorfní řady	40
6. Závislost číselných hodnot rotačí na struktuře monosacharidů	41
7. Konformace pyranos	48
8. Relativní reaktivita hydroxylových skupin monosacharidů	57
9. Působení vodných roztoků kyselin	59
10. Působení vodných roztoků anorganických zásad	62
III. ISOLACE MONOSACHARIDŮ Z PŘIROZENÉHO MATERIÁLU, BIOSYNTHEZA, VLASTNOSTI MONOSACHARIDŮ A JEJICH PRŮ- MYSLOVÉ VYUŽITÍ	66
1. Isolace aldos a ketos s rovným řetězem z přirozeného materiálu	66
2. Přirozené monosacharidy s větveným řetězem uhlíkových atomů	69
3. Biosynthese monosacharidů	74
4. Vlastnosti monosacharidů	78
5. Průmyslový význam monosacharidů	86
IV. SYNTHETICKÉ METODY PŘÍPRAVY MONOSACHARIDŮ	88
1. Zkrácení řetězu uhlíkových atomů	88
A) Wohlvo odbourání.....	88
B) Ruffovo odbourání	90
C) Weermanovo odbourání.....	91
D) Odbourání disulfonů aldos	92
E) Kontrolovaná oxydace octanem olovičitým	94
F) Kontrolovaná oxydace jodistanem draselným	96
G) Hunsdieckerova reakce.....	98
H) Ostatní metody zkrácení uhlíkatého řetězu monosacharidů	99
2. Prodlužování řetězu uhlíkových atomů	100
A) Kilianiho a Fischerova metoda	101
a) Příprava kyanhydrinů	102
b) Hydrolysa kyanhydrinů	102
c) Laktonisace aldonových kyselin	102
d) Redukce laktonů aldonových kyselin	103
B) Nitromethanová synthesa	104
C) Diazomethanová synthesa	108
D) Ostatní metody	110

3. Epimerisace	113
4. Inverse konfigurace uhlíkových atomů	114
5. Přeměna aldosa na ketosy působením pyridinu	116
6. Ostatní metody pro přípravu ketos	116
7. Totální synthesy v řadě monosacharidů	118
V. ESTERY MONOSACHARIDŮ A ORGANICKÝCH KYSELIN	122
1. Acetylderiváty cyklických forem monosacharidů	123
A) Peracetylderiváty	123
B) Acetylderiváty aldosa s jednou volnou hydroxylovou skupinou	124
C) Parciálně acetylované deriváty aldosa	127
2. Benzoylderiváty cyklických forem monosacharidů	127
3. Estery ostatních karbonových kyselin	128
4. Přesmyky acylových skupin	128
5. Estery kyseliny uhličitě a jejích derivátů	129
6. Estery sulfonových kyselin	130
VI. GLYKOSYLHALIDY	137
1. Příprava	139
A) Metody vycházející z peracylderivátů monosacharidů	140
a) Působením roztoku halogenovodíku v ledové kyselině octové ..	140
b) Působením acylhalogenidů	140
c) Působením roztoku halogenovodíku v etheru	140
d) Působením bezvodých halogenovodíkových kyselin	140
e) Působením halogenidů fosforu ve směsi s chloridem hliníovým ..	141
f) Působením chloridů titanu a cínu	142
B) Metody vycházející z glykosidů	142
C) Metody vycházející z orthoesterů	143
D) Metody vycházející z anhydrocukrů	144
E) Metody vycházející z glykalů	144
F) Metody vycházející z derivátů monosa s volnou hydroxylovou skupinou na C-1	145
G) Metody založené na výměně halogenů v acylovaných derivátech halogenos	145
2. Synthetické využití glykosylhalidů	146
VII. ORTHOESTERY	153
VIII. GLYKOSYLDERIVÁTY AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ	157
IX. ESTERY MONOSACHARIDŮ A ANORGANICKÝCH KYSELIN	159
1. Fosforečné estery	159
2. Estery halogenovodíkových kyselin	164
3. Estery kyseliny borité	166
4. Estery kyseliny dusičné	166
X. GLYKOSIDY A THIOGLYKOSIDY	172
1. Příprava glykosidů	173
A) Glykosidy alifatické	173
a) Fischerova metoda a její modifikace	173
b) Koenigsova a Knorrova metoda a její modifikace	175
c) Příprava alifatických glykosidů z merkaptalů	177
d) Metody s méně obecným použitím	178
B) Glykosidy aromatické	178
a) Michaelova metoda	178

b) Modifikace Koenigsovy a Knorovy reakce	179
c) Helferichova metoda a její modifikace	179
C) Příprava glykosidů anomerisací kyselými katalysátory	180
D) Thioglykosidy	181
2. Stanovení struktury glykosidů	182
3. Vlastnosti glykosidů	189
XI. ETHERY MONOSACHARIDŮ	197
1. Methylethery monosacharidů	197
2. Tritylethery monosacharidů	199
3. Benzylethery monosacharidů	200
4. Jiné ethery monosacharidů	200
XII. KONDENSAČNÍ PRODUKTY MONOSACHARIDŮ S KARBONO- VÝMI SLOUČENINAMI	203
1. Methylenové deriváty	205
2. Ethylenové deriváty	206
3. Benzylidenové deriváty	207
4. Kondenzační produkty cukrů s ostatními aldehydy	210
5. <i>Isopropylidenové</i> deriváty	210
A) Deriváty pentos	212
B) Deriváty aldohexos	213
C) Deriváty ketohexos	217
D) Jiné <i>isopropylidenové</i> deriváty	218
6. Kondenzační produkty cukrů s ostatními ketony	218
7. Záměna alkylidenových skupin	219
8. Synthetické využití alkylidenových derivátů	221
XIII. ANHYDRIDY MONOSACHARIDŮ A ANHYDROCUKRY	231
1. Glykosany (anhydridy monosacharidů)	231
2. Anhydrocukry	235
XIV. ACYKLIČKÉ DERIVÁTY MONOSACHARIDŮ	250
1. Merkaptaly monosacharidů	250
2. Acylované deriváty oxoforem monosacharidů	258
XV. OSTATNÍ DERIVÁTY MONOSACHARIDŮ OBSAHUJÍCÍ SÍRU	264
XVI. OXIMY MONOSACHARIDŮ	268
XVII. REAKČNÍ PRODUKTY MONOSACHARIDŮ S DERIVÁTY HYDRA- ZINU	271
1. Fenyldiazony monosacharidů	271
A) Fenyldiazony D-glukosy	271
B) Fenyldiazony D-fruktosy	273
C) Fenyldiazony D-galaktosy	273
D) Fenyldiazony D-mannosy	275
2. Osazony	278
A) Příprava a konstituce	278
B) Charakteristické reakce osazonů	282
a) Působení basí	282
b) Působení kyselin	282
c) Vznik anhydroderivátů při desacetylaci acetylderivátů osazonů	283
d) Vznik osotriazolů	283
e) Redukce osazonů	284

C) Reakční mechanismus tvorby osazonů	284
3. Osonhydrazony	290
4. Formazany a tetrazoliové soli	291
XVIII. AZIDOCUKRY	293
XIX. REAKČNÍ PRODUKTY MONOSACHARIDŮ S HYDRAZINEM A DUŠÍKATÝMI DERIVÁTY KYSELINY UHLIČITÉ	295
XX. OXODERIVÁTY MONOSACHARIDŮ	297
1. Osony	297
2. Ostatní dikarboxylové deriváty	301
A) Ostatní aldoketosy	301
B) Diketosy	301
C) Dialdosy	302
XXI. GLYKOSYLAMINY	303
1. Obecné vlastnosti glykosylaminů	305
2. Amadoriho přesmyk	307
3. Reakce monosacharidů s aminokyselinami	308
XXII. AMINOCUKRY	315
XXIII. DESOXYCUKRY	346
1. Synthesy monodesoxyaldos	349
A) Obecné metody	349
a) Štěpení anhydrokruhů	349
b) Desulfurace esterů kyseliny dithiouihičité	351
B) Speciální metody	352
a) 2-Desoxyaldosy	352
b) Ostatní desoxyaldosy s výjimkou methylos	356
c) Methylosy	357
2. Synthesy didesoxyaldos	358
A) Vicinální didesoxyaldosy	358
B) Ostatní didesoxyaldosy	358
3. Desoxyketosy	359
4. Obecné vlastnosti desoxycukrů	359
XXIV. NENASYCENÉ DERIVÁTY	367
1. Glykaly	367
A) Reakce dvojně vazby	369
B) Přesmyky dvojně vazby	370
2. Glykoseny	373
A) 2-Hydroxyglykaly	373
B) Jiné glykoseny	374
XXV. ALKOHOLICKÉ CUKRY	377
1. Obecné vlastnosti a chemické reakce alkoholických cukrů	385
A) Oxydace	385
B) Redukce	386
C) Esterifikace	388
D) Tvorba etherů	388
E) Reakce s oxosloučeninami	389
F) Anhydroderiváty	389
G) Jiné deriváty alkoholických cukrů	390
2. Dusíkaté deriváty alkoholických cukrů	391

XXVI. ALDONOVÉ KYSELINY	400
XXVII. OXODERIVÁTY KARBONOVÝCH KYSELIN MONOSACHARIDŮ	409
1. Kyseliny -uronové	409
2. Kyseliny ketoaldonové	423
XXVIII. KYSELINY CUKROVÉ (ALDAROVÉ)	427
XXIX. KYSELINY SACHARINOVÉ.....	432
XXX. PŘIROZENÉ AMINOKYSELINY Z ŘADY MONOSACHARIDŮ	436
XXXI. 2-(POLYHYDROXYALKYL)-BENZIMIDAZOLOVÉ DERIVÁTY ..	440
XXXII. CYKLITY	443
1. Konstituce, struktura a syntesy inositů	445
A) <i>Myoinosit</i>	445
B) <i>Scylloinosit</i>	447
C) Opticky aktivní inosity	447
D) <i>Epīinosit</i> a ostatní inosity	447
E) Deriváty inositů	448
a) Inosy	448
b) Inosaminy	449
c) Ostatní deriváty	449
2. Konformace molekuly inositů	449
3. Pentahydroxyderiváty cyklohexanu	450
4. Tetrahydroxyderiváty cyklohexanu	451
5. Trihydroxyderiváty cyklohexanu	452
XXXIII. ANALYSA CUKRŮ	458
1. Kvalitativní důkaz	458
A) Oxydace cukrů ionty některých kovů	458
B) Reakce s tetrazoliovými solemi	459
C) Jodistanové reakce	460
D) Reakce s α -naftolem (Molischova reakce)	460
E) Anthronová zkouška	461
F) Jiné barevné reakce	461
G) Důkaz cyklicitů	462
H) Deriváty cukrů používané při identifikaci	462
2. Kvantitativní stanovení cukrů	464
A) Metody založené na redukčních schopnostech cukrů	464
a) Oxydace měďnatými solemi v alkalickém prostředí	465
b) Oxydace alkalickým jednanem	466
c) Oxydace ferrikyanidem	466
d) Oxydace jodistanem	467
e) Oxydace ceričitými solemi	467
f) Ostatní oxydační metody	467
B) Metody založené na jiných než redukčních vlastnostech cukrů	467
a) Adice kyanovodíku na karbonylovou skupinu	467
b) Redukce karbonylové skupiny cukrů	468
c) Dehydratace cukrů v kyselém prostředí	468
d) Stanovení založené na přítomnosti karboxylu	468
C) Kolorimetrická stanovení	468
D) Fyzikálně chemická stanovení	469
E) Enzymatická stanovení	469

F) Stanovení kyseliny askorbové	469
3. Oxydace kyselinou jodistou a octanem olovičitým	475
A) Použití kyseliny jodisté	475
a) Mechanismus oxydace a vliv sterických faktorů	476
b) Analytické sledování průběhu oxydace	478
c) Podrobný popis průběhu oxydace některých cukrů	480
B) Použití octanu olovičitého	484
4. Chromatografická analýsa cukrů	487
A) Papírová chromatografie	488
a) Příprava vzorku	488
b) Vytvářející soustavy rozpouštědel	488
c) Technika vyvíjení	489
d) Způsoby detekce a detekční činidla	489
e) Teoretické úvahy	491
f) Kvantitativní stanovení	492
g) Použití papírové chromatografie k izolaci většího množství cukrů	493
h) Chromatografický systém	493
Aldosy a ketosy	493
Cukerné alkoholy a cyklity	494
Methylované cukry	494
Glykosidy	494
Estery cukrů	495
Estery kyseliny octové	495
Estery kyseliny fosforečné	495
Cukerné kyseliny a laktony	495
Askorbová kyselina	495
Aminocukry	496
Desoxycukry, jejich glykosidy, glykaly a jiné deriváty	496
B) Elektroforesa cukrů a jejich derivátů	496
C) Chromatografie na sloupci	501
a) Chromatografie cukrů, cukerných alkoholů a kyselin	502
Aktivní uhlí	502
Křemičité hlinky (valchařské)	502
Celulosa a škrob	503
Křemelina	503
Iontoměniče	503
Ostatní adsorbenty	504
b) Chromatografie některých derivátů cukrů	504
Estery kyseliny <i>p</i> -fenylazobenzoové	504
Estery kyseliny octové	504
Methyletery	504
Glykosidy	504
Jiné deriváty	505