



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227 527

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 16 08 82

(21) PV 6018-82

(51) Int. Cl.³

C 07 H 3/02

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 01 09 85

(75)

Autor vynálezu

KUBALA JOZEF ing.,

ČAPLOVIČ JÁN ing.,

ŠVEC JOZEF ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy L-galaktózy

Vynález sa týka spôsobu prípravy L-galaktózy z kryštallického l-deoxy-l-nitro-L-galaktitolu alebo zo zmesi l-deoxy-l-nitro-L-galaktitolu a l-deoxy-l-nitro-L-talitolu.

L-galaktóza je ťažko dostupný vzácny sacharid, ktorý sa vyskytuje v prírode, ale jeho izolácia z prírodného materiálu je náročná. [C.Araki, K.Arai: Methods Carbohyd.Chem.1,122 /1962/]. Dá sa pripraviť synteticky z L-galaktonolaktonu redukciou sodíkovou amalgámou, ale výťažok je nízky. [H.Frush, H.S.Isbell: Methods Carbohyd.Chem. 1, 127 /1962/]. Výhodnejšia je syntéza L-galaktózy z L-lyxózy a nitrometanu v prítomnosti metylátu sodného. [V.Bílik: Coll,Czech.Chem.Comm. 39, 1621 /1974/]. Pri tejto reakcii vzniká zmes l-deoxy-l-nitro-L-galaktitolu a l-deoxy-l-nitro-L-talitolu. Z nich sa získa L-galaktóza a L-talóza pôsobením kyseliny sírovej alebo peroxidu vodíka za katalytického účinku molybdenanových iónov. Nedostatkom tejto metódy je, že získaná zmes cukrov obsahuje vždy značné množstvo L-lyxózy. V dôsledku toho sa znižujú výťažky a sťažuje sa delenie a čistenie produktov.

Tieto nevýhody odstraňuje spôsob prípravy L-galaktózy podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa l-deoxy-l-nitro-L-galaktitol, resp. zmes l-deoxy-l-nitro-L-galaktitol a l-deoxy-l-nitro-L-talitol rozkladá kyselinou sírovou pri teplote 15 až 20°C po dobu 3 až 5 min., z reakčnej zmesi sa pomocou metanolu odstráni anorganické soli a ich zbytok sa zachytí na kolone pomocou vymieňača katiónov a aniónov, zahustí na sirup a z metanolu vykryštalizuje, alebo zo zmesi L-galaktóza a L-talóza sa pomocou p-toluidínu izolu kryštallický N-p-tolyl-L-talozylamín oddelí filtráciou a roztok z metanolu vykryštalizuje.

Ako sme zistili, l-deoxy-l-nitro-L-galaktitol ako aj zmes l-deoxy-l-nitro-L-galaktitol a l-deoxy-l-nitro-L-talitola nie je v alkalickom prostredí stály, ale sa rozkladá za vzniku východiskovej l-lyxózy. Keď sa pripraví vodný roztok sodnej soli l-deoxy-l-nitro-L-galaktitolu resp. vyššie citovanej zmesi začne ihneď prebiehať jeho rozklad a trvá dovtedy, kým sa všetok roztok nepridá ku kyseline sírovej alebo kým nezreaguje s peroxidom vodíka. Aby sa zabránilo rozkladu l-deoxy-l-nitro-L-galaktitolu resp. vyššie citovanej zmesi, je potrebné pridať roztok jeho sodnej soli ku kyseline sírovej čo najrýchlejšie, podľa možnosti za 3 až 5 min. Pri práci s väčším množstvom látky je výhodné pripravovať tento roztok po častiach, aby sa vždy stačil spracovať za predpísaný čas. Pri dodržaní tohto postupu výsledný produkt obsahuje len stopy L-lyxózy a získa sa čistá L-galaktóza vo vysokom výťažku.

Pri príprave L-galaktózy nie je potrebné vychádzať z čistého l-deoxy-l-nitro-L-galaktitolu, ale je možné použiť aj jeho zmes s l-deoxy-l-nitro-L-talitolom, ktorá neobsahuje žiadnu L-lyxózu a dá sa pripraviť z L-lyxózy, nitrometánu a metylátu sodného. V takomto prípade sa získa zmes L-galaktózy a L-talózy, z ktorej sa prevážna časť L-galaktózy izoluje kryštalizáciou a z ostávajúcej zmesi cukrov sa pripraví L-talóza po prevedení na N-p-tolyl-L-talozylamín.

Príklad 1

l-deoxy-l-nitro-L-galaktitol /21,1 g/ sa po malých dávkach rozpúšťa v roztoku hydroxidu sodného /4,0 g/ vo vode /80 ml/. Každý podiel roztoku sa prikvapáva po dobu 5 min. ku kyseline sírovej /20 ml/ zriedenej vodou /25 ml/, pri

teplote 20°C. Reakčná zmes sa mieša ešte 30 min, zneutralizuje sa roztokom uhličitanu sodného /35 g/ vo vode /150 ml/ a zriedi sa metanolom /1000 ml/, čím sa odstráni väčšie množstvo síranu sodného. Po prefiltrovaní sa roztok zahustí na objem 250 ml a deionizuje sa perkoláciou cez kolónu vymieňača kationov a aniónov o rozmeroch s dĺžkou 40 cm a priemerom 2 cm. Roztok, ktorý obsahuje okrem L-galaktózy len stopy L-lyxózy sa zahustí na sirup, ktorý sa rozpustí v metanole /100 ml/. Vykryštalizuje sa 14,5 g L-galaktózy. Teplota topenia 169°C, $[\alpha]_D^{20} - 79,5^\circ$, Výťažok 80 %.

Príklad 2

Zmes 1-deoxy-1-nitro-L-galaktitolu a 1-deoxy-1-nitro-L-talitolu pripravená z L-lyxózy, nitrometanu a metylátu sodného /21,1 g/ sa rozpúšťa po malých dávkach v roztoku hydroxidu sodného /4,0 g/ vo vode /80 ml/, Každý podiel roztoku sa prikvapáva po dobu 5 min. ku kyselina sírovej /20 ml/ zriedenou vodou /25 ml/, pri teplote 20°C. Reakčná zmes sa mieša ešte 30 min, zneutralizuje sa roztokom uhličitanu sodného /35 g/ vo vode /150 ml/ a zriedi sa metanolom /1000 ml/, čím sa odstráni väčšie množstvo síranu sodného. Po prefiltrovaní sa roztok zahustí na objem 250 ml a deionizuje sa perkoláciou cez kolónu vymieňača kationov a aniónov o rozmeroch s dĺžkou 40 cm a priemerom 2cm. Roztok, ktorý obsahuje vedľa L-galaktózy a L-talózy len stopy L-lyxózy sa zahustí na sirup, ktorý sa rozpustí v metanole /80 ml/. Vykryštalizuje 9,0 g L-galaktózy v 50 % výťažku. K matečnému luhu po kryštalizácii L-galaktózy /35 ml/ sa pridá roztok p-toluidín /6 g/ v 96 % etanole /25 ml/ a /0,5 ml/ 10 % kyseliny octovej.

Vykryštalizuje N-p-tolyl-L-talozylamín, ktorý sa odfiltruje a premyje /200 ml/ 50 % etanolu. Roztok sa prečistí prídavkom /10 g/ aktívneho uhlia zahustí na sirup, ktorý sa rozpustí v metanole /50 ml/. Vykryštalizuje 3,5 g L-galaktózy. Teplota topenia 168°C, $[\alpha]_D^{20} - 79,3^\circ$. Výťažok 69 %.

Vynález má rozsiahle využitie pri štúdiu biochemických pochodov, ako modelová látka v medicíne. L-galaktóza patrí medzi vzácne a ťažko dostupné sacharidy.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

227 527

Spôsob prípravy L-galaktózy vyznačujúci sa tým, že l-deoxy-l-nitro-L-galaktitol resp. zmes l-deoxy-l-nitro-L-galaktitol a l-deoxy-l-nitro-L-talitol sa rozpustia vo vodnom roztoku hydroxidu sodného a rozložia kyselinou sírovou pri teplote 15 až 20°C po dobu 3 až 5 min. a po odstránení anorganických solí alebo po izolácii L-talózy s p-toluidinom vo forme kryštallického N-p-tolyl-L-talozylanu sa z roztoku metanolu vykryštalizuje.