

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232647

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³
C 07 H 3/02

[22] Prihlášené 16 09 83

[21] [PV 6749-83]

[40] Zverejnené 18 06 84

[45] Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

BÍLIK VOJTECH RNDr. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy D-arabínózy oxidačným odbúraním D-glukonátu vápenatého

1

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy D-arabínózy z D-glukonátu vápenatého. Podstata vynálezu spočíva v tom, že D-glukonát vápenatý sa odbúrava na D-arabínózu dvomi ekvivalentami peroxidu vodíka vo vodnom roztoku octanu vápenatého o koncentrácii 0 až 0,3 mol.l⁻¹ za prítomnosti katalytických množstiev meďnatých iónov pri teplote 20 až 30 °C po dobu 5 až 7 hodín.

Vynález má použitie v chemickom priemysle a biochémii.

Vynález sa týka prípravy D-arabinózy oxidačným odbúraním D-glukonátu vápenatého.

Metódy prípravy D-arabinózy sú hlavne založené na skracovaní uhlíkatého reťazca kyseliny D-glukónovej, prípadne D-glukózy, resp. vhodných derivátov týchto zlúčenín. Najčastejšie sa pre tento účel využíva Ruffovo odbúranie a odbúranie ditioacetátov D-glukózy, menej často Wohlovo odbúranie, Wermanovo odbúranie a Hunsdickerová reakcia [J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek, J. Pacák: *Monosacharidy*, Nakl. ČSAV, Praha 1960, s. 88]. Využíva sa tiež alkalický rozklad peroxozlúčenín pripravených Koenigs-Knorrovou reakciou terc.butylperoxidu s brómacetyl D-glukózou, resp. acetylchloridom kyseliny per-O-acetyl-D-glukónovej [M. Schulz, P. Berlin: *Angew. Chem.* 79, 940 (1967)] a pre prípravu D-5(U-¹⁴C)arabinózy oxidačné odbúranie 4-nitrofenylhydrazónu D-(U-¹⁴C)-glukózy [V. Bílik, P. Biely, M. Matulová: *Chem. zvesti* 33, 782 (1979)]. Praktické uplatnenie prípravy D-arabinózy vo väčších množstvách je založené na oxidačnom odbúraní sodnej soli kyseliny D-glukónovej kyselinou chlórnu [R. L. Whistler, J. N. BeMiller: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, New York — London 1962, s. 71] a oxidačným odbúraním vápenatej soli kyseliny D-glukónovej ekvivalentným množstvom peroxidu vodíka za katalytického účinku železitých iónov [H. C. Fletcher, H. W. Diehl, C. S. Hudson: *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4546 (1950)].

Podstata vynálezu spočíva v tom, že D-glukonát vápenatý sa odbúrava na D-arabinózu dvomi ekvivalentami peroxidu vodíka vo vodnom roztoku octanu vápenatého o koncentracii 0 až 0,3 mol.l⁻¹ za prítomnosti katalytických množstiev mednatých iónov pri teplote 20 až 30 °C po dobu 5 až 7 hodín.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy D-arabinózy je, že konverzia D-glukonátu vápenatého na D-arabinózu oproti oxidačnému odbúranu katalyzovaného železitými iónmi je až o 1/3 vyššia. Vypracovaný postup je veľmi jednoduchý, nenáročný na technologické zariadenia a všetky potrebné chemikálie sú bežne dostupné.

Príklad 1

Vo vode (2000 ml) sa rozpustí D-glukonát vápenatý (220 g), octan vápenatý (60 g), síran mednatý (3 g) a potom sa do roztoku pri teplote 20 až 30 °C postupne pridáva (v priebehu 1 až 2 hodín) 30 % peroxid vodí-

ka (220 ml). Reakčná zmes sa nechá stáť pri teplote miestnosti 5 hodín a nakoniec sa pridá kyselina sírová (800 ml) o koncentrácii 1 mol.l⁻¹ a nechá ďalej stáť najmenej 2 hodiny. Vylúčený síran vápenatý sa odfiltruje, filtrát zahustí a destilačný zvyšok sa prevarí metanolom (1000 ml). Metanolvý roztok sa prefiltruje, primerane zahustí (na 1/3 objem) a nechá kryštalizovať pri teplote miestnosti 24 až 48 hodín, čím sa získa prvý kryštalický podiel D-arabinózy (48 g, t. j. 32 %). Matečný roztok sa deionizuje prídavkom iónmeniča katexu (400 ml silne kyslé katex — Ostion KS 0210) a po jeho odstránení prídavkom iónomeniča anexu (400 ml silne bázičky anex — Ostion AT 0209). Premývacie roztoky sa zahustia a destilačný zvyšok sa kryštalizuje z metanolu (200 ml), čím sa získa druhý kryštalický podiel D-arabinózy (28 g, t. j. 18 %). Matečný roztok sa zahustí a chromatografuje na stĺpci 2,5 × 120 cm iónomeniča Dowex 50 W, X-8, 75 až 150 μm v Ca-cykly elúciou vodou o prietoku 30 ml/h, pričom sa získa tretí podiel D-arabinózy (33 g, t. j. 22 % v elúčnom objeme 500 až 900 ml).

Príklad 2

Postupuje sa ako je uvedené v príklade 1 s tým rozdielom, že namiesto síranu mednatého sa používa octan mednatý. Pri ďalšom spracovaní po odstránení síranu vápenatého sa filtrát deionizuje prídavkom iónomeniča katexu a potom anexu. Premývacie roztoky sa zahustia a destilačný zvyšok kryštalizuje z metanolu (300 ml), čím sa získa prvý podiel kryštalickej D-arabinózy (86 g, t. j. 57 percent). Matečný roztok sa zahustí a chromatografie na stĺpci iónomeniča Dowex 50 W ako je opísané v príklade 1, čím sa získa druhý podiel D-arabinózy (21 g, t. j. 14 %).

Chromatograficky čistá β-D-arabinóza (získaná rozpustením A g D-arabinózy v A ml vody a A ml metanolu) má t. t. 159 až 160° Celsia a $[\alpha]_D^{25} -153^\circ \pm 2^\circ$ (3 mín.) → -103° ± 1° (c 2, voda). Literatúra [J. Staněk et al. *Monosacharidy*, Nakl. ČSAV, Praha 1960, s. 79] pre β-D-arabinózu udáva t. t. 158 až 159 °C a $[\alpha]_D -175^\circ \rightarrow -105^\circ$ (voda).

Vynález má využitie pre prípravu D-arabinózy, ktorá sa vo veľkých množstvách využíva na prípravu D-ribózy a tá ďalej na prípravu riboflavínu. Súčasne D-arabinóza sa využíva ako východisková zlúčenina pre rad ďalších syntéz a tiež pri štúdiu biochemických premien sacharidov.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy D-arabinózy oxidačným odbúraním D-glukonátu vápenatého, vyznačený tým, že D-glukonát vápenatý sa odbúrava dvomi ekvivalentami peroxidu vodíka vo vodnom roztoku octanu vápenatého o

koncentracii 0 až 0,3 mol.l⁻¹ za prítomnosti katalytických množstiev mednatých iónov pri teplote 20 až 30 °C po dobu 5 až 7 hodín.