



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248 582

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 13 06 85
(21) PV 4287-85

(51) Int. Cl.

C 07 H 13/02

(40) Zverejnené 17 07 86
(45) Vydané 01 01 89

(75)
Autor vynálezu

LINEK KAZIMÍR ing. CSc.,
KUBALA JOZEF ing.,
ALFÖLDI JURAJ ing.,
HRMOVÁ MÁRIA RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob izolácie hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamin-
 β -D-xylopyranozidu

Účelom izolácie je zlepšenie prípravy hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamin- β -D-xylopyranozidu. Uvedeného účelu sa dosiahne transglykozyláciou β -D-xylopyranozylaminu za vzniku β -D-xylopyranozylamin- β -D-xylopyranozidu a následujúcou acetyláciou β -D-xylopyranozylamin- β -D-xylopyranozidu s acetanhydridom v prostredí pyridínu a tým, že vzniknutý hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamin- β -D-xylopyranozid sa selektívne vykryštalizuje z roztoku vody s ľadom.

Vynález sa týka spôsobu prípravy hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu.

H.S. Isbell a H.L. Frush pripravili hexa-O-acetyl- β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid: Dimerizáciou β -D-xylopyranozylamínu v etylenglykolmonometyléteri "methyl cellosolve" za refluxovania počas 1 h. Žltý sfarbený roztok nechali stáť niekoľko hodín pri teplote 20 °C za vzniku kryštallického β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu, ktorý nazvali "di-D-xylozylamín" a tento prekryštalizovali z vody s prídavkom metanolu. V ďalšom experimente pripravili ten istý produkt t.j. β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid β refluxovaním β -D-xylopyranozylamínu v metanole obsahujúcom malé množstvo fenolu a výťažok bol rovnaký ako pri predchádzajúcej príprave "di-D-xylozylamínu" /H.S. Isbell a H.L. Frush: J. Org. Chem. 23, 1318 (1958)/. β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid acetylovali anhydridom kyseliny octovej v rozpúšťadle pyridíne za miešania a chladenia reakčnej zmesi až do rozpustenia kryštallickej látky. Potom sa reakčná zmes nechala stáť niekoľko hodín pri teplote 20 °C, na čo sa vliala do vody s ľadom a miešala sa po čas 30 min. Vykryštalizovanú zmes anomérov frakčne rekryštalizovali z horúceho etanolu a potom z trichlórmetánu s prídavkom petroleteru, čím získali čistý hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid a čistý hexa-O-acetyl- β -D-xylopyranozylamín/ β -D-xylopyranozid /H.S. Isbell, H.L. Frush: J. Org. Chem. 23, 1315 a 1318 (1958)/. Nevýhodou týchto postupov je, že sú nutné viaceré kryštalizácie s použitím roznych rozpúšťadiel ako etylenglykolmonometyléter, etanol, trichlórmetan a petroléter.

Podstata spôsobu izolácie hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu z reakčnej zmesi pripravenej transglykozyláciou β -D-xylopyranozylamínu a následujúcou acetyláciou β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu a acetanhydridom v prostredí pyridínu spočíva v tom, že sa selektívne vykryštalizuje z roztoku vody s ľadom.

Výhodou návrhov aného spôsobu izolácie hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu oproti doterajším spôsobom izolácie je, že predmetný spôsob izolácie je nenáročný, účinnejší a hospodárnejší.

Príklad 1

β -D-xylopyranozylamín (7 g) sa rozpustí v absolutnom metanole (350 ml) a roztok sa refluxuje 1 h za vylúčenia vzdušnej vlhkosti (použije sa sklenená zábrusová trubica naplnená bezvodým chleridom vápenatým). Po ukončení reakcie sa roztok zahustí pri tlaku 2,0 kPa, vysuší a zmes produktov transglykozylácie sa acetyluje zmesou acetanhydridu (35 ml) a pyridínu (70 ml) pri teplote 20 °C za stáleho miešania a počas 24 h. Reakčná zmes sa po skončení acetylácie zahustí pri tlaku 2,0 kPa na päťovicu objemu a vleje do zmesi vody s ľadom (800 ml) a za občasného miešania vykryštalizuje hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid (4,3 g, 34,35 % výťažok). Prekryštalizovaním z 96 % obj. etanolu (500 ml) sa získa hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid o teplote topenia 224 až 225 °C a optickej otáčivosti $[\alpha]_D^{20}$ 14,9 ° (c 2,0: chloroform)

Hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranoamín- β -D-xylopyranozid pripravený podľa príkladu 1 je medziproduktom pri príp-

rave β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu. Možno postupovať známym spôsobom /J.E. Hodge, B.F. Moy: J. Org. Chem. 28, 2784 (1963)/:

Príklad 2

Hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid (3,3 g) sa de-O-acetyluje roztokom amoniaku v absolutnom metanole (120 ml) pri teplote 0 °C počas 48 h. (Roztok na de-O-acetyláciu sa pripraví zavádzaním amoniaku (240 g) do absolútneho metanolu (760 g) pri teplote - 10 °C). Po ukončení reakcie sa roztok zahustí pri tlaku 2,0 kPa, pridá sa acetón (50 ml) a počas 24 h pri teplote 0 °C vykryštalizuje β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid (1,3 g: 74,7 % výťažok). Ku kryštalickému β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu sa pridáva destilovaná voda po kvapkách za stáleho miešania dokiaľ sa nerozpusť (minimálne množstvo vody), pridá sa metanol (10 ml), acetón (do zákalu) a počas 24 h pri teplote 0 °C vykryštalizuje β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid o teplote topenia 164 °C a optickej otáčavosti $[\alpha]_D^{20} - 45.4^\circ$ (c 2,0; voda); (2 minuty).

Vynález môže najširšie použitie v chémii a biochemii sacharidov (β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozid je inhibítorom anenzýmu β -xylozidázy).

PREDMET VYNÁLEZU

248 582

Spesob izolácie hexa-O-acetyl- α -D-xylopyranozylamín-
- β -D-xylopyranozidu z reakčnej zmiešaniny pripravenej trans-
glykozyláciou β -D-xylopyranozylamínu a následujúcou ace-
tyláciou β -D-xylopyranozylamín- β -D-xylopyranozidu s ace-
tanhydridom v prostredí pyridínu vyznačujúci sa tým, že sa
selektívne vykryštalizuje z roztoku vody s ľadom.