



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

202 155

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 H 1/08

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 07 04 78

(21) PV 2262-78

(40) Zverejnené 29 02 80

(45) Vydané 01 04 83

(75)

Autor vynálezu BÍLIK VOJTECH RNDr. CSc. a KRAMÁR ALOJZ ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob izolácie L-arabínózy z hydrolyzátov kôry listnatých drevín

1

Predmetom vynálezu je spôsob izolácie L-arabínózy z hydrolyzátov kôry listných drevín vo forme p-nitrofenyl-L-arabinozylamínu.

Kôry listnatých drevín obsahujú cca 17 % hemicelulóz (A. Kramár, A. Ebringerová; Papír a celulóza 31, V38 /1976/), z ktorých za miernych podmienok kyslej hydrolýzy sa uvoľňujú aldopentózy. Hydrolýzou kôry bukového dreva sa v závislosti koncentrácie kyseliny sírovej (1 - 2 %), teploty (100 - 120 °C) a doby hydrolýzy (2 - 6 hod.) sa získava zmes L-arabínózy a D-xylózy v rôznom váhovom pomere (2,6 : 0,2 až 3,0 : 13,1) s celkovým výťažkom aldopentóz 2,8 - 16,1 % počítané na a.s. kôru (A. Kramár, F. Rendoš; čs. autorské osvedčenie č. 181485). Vzájomné rozdelenie aldóz zo zmesi L-arabínózy a D-xyklózy priamo kryštalizáciou je problematické, nakoľko v každom prípade sa získa len malá časť týchto aldóz v kryštalickej forme, a to tiež len v zmesi. Navrhovaný spôsob umožňuje pomerne jednoduchým postupom izolovať L-arabínózu zo zmesi L-arabínózy a D-xylózy.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že v mierne kyslom metanolickej roztoku arabínóza a xyulóza s p-nitroanilínom konvertujú na N-p-nitrofenylglykozylamíny, z ktorých priamo z reakčného roztoku kryštalizuje N-p-nitrofenylarabinozylamín. Hydrolýzou kryštalického N-p-nitrofenylarabinozylamínu sa získa arabínóza o vysokej čistote.

Výhodou navrhovaného spôsobu izolácie L-arabínózy z hydrolyzátov kôry listnatých drevín je, že

202 155

- umožňuje získať arabinózu zo zmesi arabinózy a xylózy o vysokej čistote,
- postup možno využiť i na čistenie D- resp. L-arabinózy, resp. izoláciou arabinózy z matčných kryštalizačných roztokov, z ktorých ďalšie množstvá nie je možné už v kryštalickom stave získať,
- je nenáročný na technologické zariadenie a
- chemikálie, nakoľko použitý p-nitroanilín sa takmer kvantitatívne regeneruje a je vhodný bez osobitného čistenia pre ďalšie cykly izolácie arabinózy.

Príklad 1

Izolácia L-arabinózy z hydrolyzátov bukovej kôry

Buková kôra (1 kg, s veľkosťou častíc do 1,5 mm, o 93 % sušine) sa suspenduje v 2 % kyseline sírovej (8 l) a zmes sa udržiava pri 100 °C 4 hodiny. Roztok sa prefiltruje, filtrát neutralizuje nasýteným vodným roztokom hydroxidu vápenatého, prečistí aktívnym uhlím a deionizuje iónomeničmi (Wofatit KPS v H⁺-cykle, Wofatit SBW v acetátovom cykle). Deionizovaný roztok sa zahustí čím sa získajú neutrálne sacharidy (59 g - arabinóza, xylóza a malé množstvo galaktózy, manózy, glukózy a rhamnózy), ktoré sa rozpustia v pitnej vode (1 lit) a po pridaní pekárskeho kvasníc (10 g) sa roztok nechá skvasovať do úplného odstránenia D-galaktózy. Roztok sa prefiltruje, zahustí do sucha, čím sa získa zmes L-arabinózy a D-xylózy (52 g) v pomere cca 1 : 1. Destilačný zvyšok (52 g) sa rozpustí v metanole (250 ml), pridá sa p-nitroanilín (40 g), kyselina octová (10 ml) a zmes sa zahrieva na 65 °C 3 hodiny a potom nechá stáť pri teplote miestnosti 20 hodín. Kryštalický N-p-nitrofenyl-L-arabinozylamín (35 g) sa odfiltruje, premyje metanolom a potom suspenduje vo vode (175 ml) a po pridaní kyseliny octovej (17 ml) sa zmes zahrieva na 90 °C 4 hodiny. Vylúčený p-nitroanilín (18 g) sa odfiltruje a filtrát sa zahustí do sucha. Destilačný zvyšok sa rozpustí vo vode (100 ml), roztok sa prečistí aktívnym uhlím a potom zahustí do sucha, čím sa získa L-arabinóza (18 g) bez stôp D-xylózy.

Príklad 2

Izolácia D-arabinózy zo zmesi D-arabinózy a D-xylózy

Zmes aldopentóz (4,5 g), p-nitroanilínu (4,2 g), metanolu (20 ml) a kyseliny octovej (1 ml) sa zahrieva na 65 °C 3 hodiny. Reakčná zmes sa nechá stáť pri teplote miestnosti 20 hodín a potom kryštalický N-p-nitrofenyl-D-arabinozylamín odfiltruje a premyje metanolom (výsledky sú uvedené v tabuľke 1). D-arabinóza sa z N-p-nitrofenyl-D-arabinozylamínu uvoľňuje ako je uvedené v príklade 1.

Sledovanie čistoty aldopentóz ako i zloženie produktov reakčných zmesí sa uskutočňuje chromatografiou na papieroch Whatman No 1, elučným systémom n-butanol - etanol - voda (5 : 1 : 4), pričom pohyblivosť vzťahovaná na arabinózu (1,00) je pre xylózu 1,14, galaktózu 0,70, N-p-nitrofenylarabinozylamín 2,97, N-p-nitrofenylxylozylamín 3,22 a 3,59, N-p-nitrofenylgalaktozylamín 2,84 a p-nitroanilín 4,23.

Vynález má uplatnenie pre výrobu komerčne zaujímavej L-arabinózy z kôrového odpadu, ktorý predstavuje cca 10 % využívanej dreveniny.

Izolácia D-arabinózy zo zmesi D-arabinózy a D-xylózy vo forme N-p-nitrofenyl-
-D-arabinozylamínu

D-arabinóza a D-xylóza (g)		Kryštalický N-p-nitrofenyl- D-arabinozylamín (g)	Konverzia D-arabinózy na N-glykozid (g)
4,5	-	6,9	85,2
3,0	1,5	4,35	80,4
2,25	2,25	3,0	74,7
1,5	3,0	1,65	61,1

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob izolácie L-arabinózy z hydrolyzátoz kôry listnatých drevín vyznačujúci sa tým, že v mierne kyslom metanolickej roztoku arabinóza a xyloza s p-nitroanilínom konvertujú na N-p-nitrofenylglykozylamíny, z ktorých priamo z reakčného roztoku kryštalizuje N-p-nitrofenylarabinozylamín a hydrolyzou kryštalického produktu sa získa arabinóza vysokej čistoty.