



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

202 787

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 29 09 78

(21) PV 6327-78

(51) Int. Cl.³ C 07 H 3/00

(40) Zverejnené 30 05 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)

Autor vynálezu BÍLIK VOJTECH RNDr. CSc., BÍELY PETER RNDr. CSc., BRATISLAVA
a KOLINA JOZEF ing. CSc., PRAHA

(54) Spôsob prípravy D/U - ¹⁴C/ arabinózy

1

Predmetom vynálezu je nový spôsob prípravy D-/U-¹⁴C/-arabinózy oxidačným odbúraním 4-nitrofenylhydrazónu D-/U-¹⁴C/-glukózy.

Postupov pre prípravu D-arabinózy, u ktorých východiskovou zlúčeninou je D-glukóza resp. kyselina D-glukónová, alebo ich vhodné deriváty, je v literatúre opísaných veľmi mnoho /Wohlovo, resp. Ruffovo, alebo Weermanovo odbúranie, Hundsdieckerová reakcia, odbúranie disulfónov aldóz, J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek, J. Pacák: Monosacharidy, Nakl. ČSAV, Praha 1960, prípadne rozklad peroxozlúčenín pripravených kondenzačnou reakciou per-O-acetylderivátu chloridu kyseliny D-glukónovej alebo brómacetyl-D-glukózy s ter-butylperoxidom - M. Schulz, P. Berlin: Angew. Chem. 79 940 /1967/, M. Schulz, H. Steinmaus: Angew. Chem. 75, 918 /1963//. Pre prípravu ¹⁴C-značkových nižších aldóz z aldóz vyšších sa najčastejšie používa oxidačné odbúranie aldózy v alkalickom prostredí, týmto spôsobom z D-glukózy vzniká kyselina D-arabónová, ktorá redukciou sodíkovým amalgámom poskytuje D-arabinózu. Pri tomto spôsobe prípravy súčasne prebiehajú paralelne vedľajšie reakcie a dôsledkom toho vzniká zložitá reakčná zmes sacharidov. Oproti tomu navrhovaný spôsob prípravy D-arabinózy je v prevedení podstatne jednoduchší a veľmi vhodný pre miligramové resp. semimiligramové množstvá východiskovej ¹⁴C-značkovej D-glukózy.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že na zmes D-glukózy a D-/U-¹⁴C/ glukózy sa pôsobí pri teplote 60 °C po dobu 3 hodín 2 %-ným metanolicným roztokom 4-nitrofenylhydrazínu,

202 787

vzniknutý 4-nitrofenylhydrazón D-/U-¹⁴C/ glukózy sa ďalej v alkalickom roztoku čpavku za prítomnosti peroxidu vodíka a za katalytického účinku molybdénanových iónov odbúrava na D-/U-¹⁴C/ arabinózu.

Výhodou navrhovaného postupu prípravy D-/U-¹⁴C/ arabinózy je, že

- využíva relatívne dostupný D-/U-¹⁴C/ glukózu,
- v prevedení je veľmi jednoduchý /celý postup prípravy sa uskutočňuje v jednej skúmavke, postupným pridávaním jednotlivých reagensí/,
- vzhľadom na vzniknutú jednoduchú reakčnú zmes sa D-/U-¹⁴C/ arabinóza tiež jednoducho papierovou chromatografiou izoluje,
- je vhodný pre miligramové resp. semimiligramové množstvá a
- potrebné chemikálie sú bežne dostupné.

Príklad prevedenia

Zmes D-glukózy /10 mg/ a D-/U-¹⁴C/ glukózy /10 μ Ci/, vody /1 ml/, 2 % metanolickej roztok 4-nitrofenylhydrazínu /2 ml/ sa zohrieva 3 h na 60 °C. Do vychladnutého roztoku sa pridá 2,8 % vodný roztok čpavku /2 ml/, 0,5 % roztok molybdénanu sodného /1 ml/ a 15 % peroxid vodíka /2 ml/. Reakčná zmes sa nechá stáť 20 h a potom zahustí /teplota kúpeľa do 30 °C/ cca na 1/3 objem a chromatografuje na papieroch Whatman No 1 elučným systémom 1-butanol - etanol - voda 5 : 1 : 4 /prietok 20 h, teplota 20 - 23 °C/. Relatívna pohyblivosť vzťahovaná na arabinózu /1,00/ je pre glukózu 0,83, 4-nitrofenylhydrazón glukózy 2,85 a pre 4-nitrofenylhydrazín 4,62 /amonné soli aldónových kyselín a na štarte/.

Z rádioaktivity východiskovej D-/U-¹⁴C/ glukózy je po reakcii glukózy s 4-nitrofenylhydrazínom v zóne D-glukózy 4,3 %, v zóne 4-nitrofenylhydrazónu D-glukózy 86,4 %; po oxidačnom odbúraní na štarte /amonné soli aldónových kyselín/ 27,2 %, v zóne glukózy 10,0 % a arabinózy 44,2 % /t. j. 53 % výťažok D-/U-¹⁴C/ arabinózy vzhľadom na východiskovú D-/U-¹⁴C/ glukózu, resp. 58,9 % vzhľadom na regenerovanú D-/U-¹⁴C/ glukózu/.

Vynález má význam pre prípravu D-/U-¹⁴C/ arabinózy o vysokej špecifickej aktivite /200 μ Ci/mmól/, ktoré je vhodným a žiadaným produktom vývozu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy D-/U-¹⁴C/ arabinózy vyznačujúci sa tým, že na zmes D-glukózy a D-/U-¹⁴C/ glukózy sa pôsobí pri teplote 60 °C po dobu 3 hodín 2 %-ným metanolickej roztokom 4-nitrofenylhydrazínu, pričom vzniknutý 4-nitrofenylhydrazón D-/U-¹⁴C/ glukózy sa ďalej v alkalickom roztoku čpavku za prítomnosti peroxidu vodíka a za katalytického účinku molybdénanových iónov odbúrava na D-/U-¹⁴C/ arabinózu.