

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

PATENTU TYMCZASOWEGO

115 572

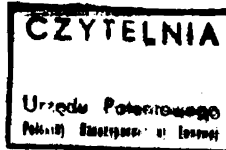
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.09.79 (P. 218559)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.07.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Int. Cl.²

C12D 3/00

C07D 459/00

Twórcy wynalazku: Ryszard Heropolitański, Anita Inowolska-Osytek
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wydzielania giberelin z odpadowych ługów pokryształizacyjnych

Wynalazek dotyczy sposobu wydzielania giberelin z ługów pokryształizacyjnych w acetonie lub metanolu, bądź w ich mieszaninie, o zawartości giberelin do 10%, pochodzących z rekryształizacji technicznych giberelin.

Gibereliny stanowią grupę związków o zbliżonej budowie chemicznej, których wspólną cechą jest stymulowanie wzrostu roślin wyższych a przy odpowiednich warunkach agrotechnicznych również i ich rozwoju. Wśród giberelin wyodrębniono szereg indywidualów chemicznych. Wszystkie one charakteryzują się obecnością w cząsteczce grupy laktonowej i karboksylowej.

W praktyce rolniczej stosuje się niekiedy mieszaninę giberelin bez ich rozdzielania. Gibereliny, a w tej liczbie również kwas giberelinowy, wytwarzane są na skalę przemysłową metodą fermentacyjną jako płynna kultura grzyba *Fusarium moniliforme* (*Gibberella fujikuroi*). Po zakończeniu procesu fermentacji następuje oddzielenie grzybni a wytworzone gibereliny pozostają w przesączu zwanym bulionem.

Najczęściej stosowanymi w przemyśle metodami wydzielania giberelin jest adsorpcja na węglu aktywnym lub na syntetycznych, niejonowych żywicach sorpcyjnych, a następnie desorpcja metanolem lub acetonem. Istnieją również rzadziej stosowane metody ekstrakcyjne.

Niezależnie od stosowanej metody wydzielania, każda z nich w sposób bezpośredni (ekstrakcja) lub pośredni dąży do przeprowadzenia giberelin znajdujących się w bulionie do roztworu organicznego bądź wodno-organicznego. Poza giberelinami do roztworu organicznego przechodzi również znaczna ilość ubocznych produktów biosyntezy, przeważnie o charakterze smolistym. Substancje te w wybitnym stopniu przeszkadzają w uzyskaniu czystych kryształicznych preparatów.

W przypadku konieczności uzyskiwania preparatów o czystości ponad 90%, gibereliny techniczne poddaje się kryształizacji z metanolu lub z acetonu bądź z ich mieszaniny. Po wykryształizowaniu giberelin, ługi zatężeją i uzyskuje drugi rzut. Ługi po ostatnim rzucie kryształizacji posiadają lepkość syropu i wszelkie próby wydzielania pozostałych giberelin nie dawały rezultatu. Jest prawdopodobne, że w czasie kolejnych operacji przechodzenia z roztworów wodnych do niewodnych oraz odparowywania nastąpiła daleko posunięta polimeryzacja zanieczyszczeń a także częściowo giberelin, które jako laktony mogą ulegać polimeryzacji. Pozostałe po ostatniej kryształiza-

cji ługi zawierają 15–25% ilości giberelin znajdujących się w bulionie po fermentacji. Ługi te dotychczas były odprowadzane do ścieków lub spalane.

Sposób według wynalazku umożliwia dalsze wydzielanie giberelin z ługów pokryształizacyjnych w metanolu lub acetonie bądź w ich mieszaninie. Polega on na tym, że wysokolepkie ługi odpadowe rozcieńcza się wodą w stosunku 1:4 – 1:10 i po odparowaniu rozpuszczalników organicznych pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość wodną alkalizuje się do pH w zakresie od 5,5 do 8,0, a następnie zakwasza przy ciągłym silnym mieszaniu. Powolne dozowanie kwasu przeciwdziała wytrącaniu się razem z substancjami smolistymi giberelin.

Przy dobrze prowadzonym procesie zakwaszania wydzielone substancje smoliste zawierają tylko niewielkie ilości giberelin. Stopień zakwaszenia konieczny do usunięcia zanieczyszczeń zależy od ich ilości i rodzaju, co z kolei zależy od czystości giberelin technicznych. Najczęściej wystarcza zakwaszenie do pH w zakresie od 3,5 do 1,5.

Po oddzieleniu smolistych zanieczyszczeń wydzielanie giberelin z ekstraktu wodnego można przeprowadzać przez ekstrahowanie giberelin rozpuszczalnikiem organicznym nierozpuszczalnym w wodzie, zagęszczaniu ekstraktu i krystalizacji lub przez zawrócenie roztworu do bulionu pofermentacyjnego.

Przykład I. Użyto 1 litr ługów metanolowo-acetonowych po krystalizacji giberelin technicznych o zawartości 5,9% giberelin oraz pH 3,6. Do ługów tych dolano 3 litry wody i następnie pod zmniejszonym ciśnieniem odparowano metanol i aceton.

Pozostałość wodną podczas mieszania zalkalizowano wodnym roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7,2 i przesączono. Do ekstraktu wodnego, przy silnym mieszaniu mieszadłem mechanicznym wkraplano powoli 5% wodny roztwór kwasu solnego.

W miarę wkraplania kwasu klarowny roztwór mętniał i wydzielala się ciemna, oleista ciecz. Po zakwaszeniu ekstraktu do pH 3 przerwano mieszanie i ciecz pozostawiono na okres 3 godzin. Po upływie tego czasu nastąpiło rozdzielanie. Oleista ciemna ciecz zgromadziła się na dnie reaktora, w którym prowadzono zakwaszanie. Po oddzieleniu substancji smolistych uzyskano klarowną ciecz w ilości 2,8 litra. Zawartość w niej giberelin wynosiła 1,84%, co stanowiło wydajność 87,32%.

Uzyskany roztwór wodny dodano do bulionu pofermentacyjnego i przerabiano razem znanym sposobem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania giberelin z odpadowych ługów pokryształizacyjnych w rozpuszczalniku organicznym rozpuszczalnym w wodzie, z n a m i e n n y t y m, że ługi pokryształizacyjne w acetonie, metanolu lub w ich mieszaninie rozcieńcza się wodą w stosunku 1:4–1:10, rozpuszczalnik organiczny odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostały roztwór wodny alkalizuje do pH w zakresie od 5,5 do 8,0 i po oddzieleniu ewentualnych osadów zakwasza kwasem mineralnym przy ciągłym mieszaniu do pH w zakresie od 3,5 do 1,5, a po oddzieleniu substancji smolistych z pozostałego wodnego roztworu uzyskuje się gibereliny znanym sposobem na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym nierozpuszczalnym w wodzie lub przez zawrócenie roztworu do bulionu pofermentacyjnego.