



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

202928
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 59/105

[22] Prihlášené 07 03 79
[21] (PV 1513-79)

[40] Zverejnené 30 05 80

[45] Vydané 15 11 82

[75]

Autor vynálezu

ONDREJKOVIČ ANTON ing. a
RENDOŠ FRANTIŠEK prof. ing. CSc.,
BRATISLAVA

[54] Spôsob prípravy kyseliny D-galakturónovej

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy kyseliny D-galakturónovej priamo z vysladených, suchých repných rezkov, dvojstupňovou hydrolýzou minerálnou kyselinou.

Kyselinu D-galakturónovú je možné získať vo forme obidvoch anomérov, z nich α -anomér kryštalizuje s jednou molekulou vody a má bod topenia 159°C a $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +97,9^{\circ} \rightarrow +50,9^{\circ}$ (vo vode), β -anomér má bod topenia 166°C a $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +27,0^{\circ} \rightarrow +55,6^{\circ}$ (vo vode). Kyselina D-galakturónová tvorí lakton len veľmi ťažko (J. Staněk a kol.: Monosacharidy, Nakl. ČSAV Praha, 418, 1960).

V súčasnosti východným materiálom pre prípravu kyseliny D-galakturónovej je pektín, obsahujúci obvykle 80 % a viac anhydridu kyseliny D-galakturónovej (R. M. McCready v R. L. Whistlerových: Methods in Carbohydrate Chemistry, Academia Press Inc., New York and London, Vol. 2, 27, 1963). Kyselina D-galakturónová pripravuje sa kyslou, alebo enzymatickou hydrolýzou, alebo podľa novších spôsobov z D-galaktózy štvorstupňovou prípravou. Pri enzymatickom spôsobe prípravy kyseliny D-galakturónovej sa vlastne vychádza z kyseliny poly-D-galakturónovej vysokej čistoty a výťažok kyseliny D-galakturónovej je 90 % a viac (R. M. McCready v R. L. Whistlerových: Methods in Carbohydrate Chemistry, Academia Press

2

Inc., New York and London, Vol. 2, 27, 1963).

Príprava kyseliny D-galakturónovej z D-galaktózy obsahuje nasledujúce stupne: acetonáciu D-galaktózy na 1, 2:3, 4-diaceton-D-galaktózu, oxidáciu diaceton-D-galaktózy s manganistanom draselným na draselnú soľ kyseliny diaceton-D-galakturónovej, konverziu draselnej soli kyseliny diaceton-D-galakturónovej na kyselinu diaceton-D-galakturónovú a hydrolýzu diaceton-D-galakturónovej kyseliny na kyselinu D-galakturónovú. Výťažok kyseliny D-galakturónovej u tohto spôsobu sa pohybuje v rozmedzí 25 až 30 % (H. M. Sell, K. P. Link: J. Am. Chem. Soc., 60, 1813, 1938). Novší spôsob prípravy kyseliny D-galakturónovej používa na oxidáciu 1, 2:3, 4-diaceton-D-galaktózy miesto manganistanu draselného roztok CrO_3 v 3,5 mol. kyseline sírovej (F. Kováč, Ing. CSc., F. Rendoš, Ing. CSc.; Autorské osvedčenie AO 162 403, 1973).

Hydrolýzou kyseliny poly-D-galakturónovej 2,5% kyselinou sírovou počas 15 hodín za varu pod spätným chladičom a po ochladení, odstránením kyseliny sírovej hydroxidom bárnatým, alebo uhličitanom bárnatým, získali D-galakturonát bárnatý (K. P. Link, R. Nedden: J. Biol. Chem., 94, 307, 1931; K. P. Link, A. D. Dickson: J. Biol. Chem., 86,

491, 1930]. Roztok bárium D-galakturonátu vyčírili viacnásobným odfarbením s aktívnym uhlím a viacnásobnou filtráciou. Tento roztok zahustili na $\frac{1}{10}$ alebo $\frac{1}{20}$ objemu a vyzrážali D-galakturonát bárnatý s 95% etanolom, potom 99% etanolom a nakoniec éterom. Na sušenie použili vákuový sušič. Výťažok D-galakturonátu bárnateho mali 35 %, resp. 42 % z teórie. Kyselinu D-galakturonovú uvoľnili z D-galakturonátu bárnateho rozmiešaného vo vode 0,1 N alebo 0,2 N kyselinou sírovou v malom prebytku a zahrevom do 50 °C. Po odfarbení aktívnym uhlím, ktoré odfiltrovali, roztok zahustili na hustý sirup, ktorý nechali kryštalizovať v sušiči nad CaCl_2 . Výťažok kryštalickej kyseliny D-galakturonovej z medziproduktu D-galakturonátu bárnateho bol 30,5 %.

Hydrolýzou kyseliny poly-D-galakturonovej s 1% kyselinou sírovou po dobu 40 hod. pri 90 až 93 °C a s použitím uhličitanu olovnatého na neutralizáciu kyseliny sírovej dosiahli výťažok kyseliny D-galakturonovej 20 až 23 % (S. A. Morell, L. Baur, K. P. Link: J. Biol. Chem., 105, 15, 1934). Kyselinu poly-D-galakturonovú upravovali metanolom obsahujúcim suchý chlorovodík počas 90 hod., aby zvýšili obsah kyseliny anhydro-D-galakturonovej. Tento spôsob je ešte zdĺhavejší a obtiažnejší ako spôsoby s použitím neutralizačných činidiel: uhličitanu bárnateho a hydroxidu bárnateho.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že v prvom stupni sa vysladené, suché repné rezky (alebo iné pektín obsahujúce látky) hydrolyzujú 50 až 85% kyselinou sírovou po dobu 12 až 30 hod. pri teplote 0 až 35 °C, potom sa kyselina sírová zriedí destilovanou vodou na koncentráciu 4 až 10 % a reakčná zmes sa hydrolyzuje pod spätným chladičom po dobu 10 až 15 hod. pri teplote 85 až 101 °C, načo sa kyselina sírová vyzráža s hydroxidom vápenatým na pH=2,0 až 5,0, a po odfiltrovaní sa hydrolyzát odfarbí aktívnym uhlím a deionizuje sa na silne kyslom katexe s výhodou Wofatitu KPS 200 a na silne bázičkom anexe s výhodou Wofatitu SBW v acetátovom cykle, pričom sa zachytená kyselina D-galakturonová z anexu uvoľní organickou kyselinou s výhodou kyselinou octovou alebo mravčej.

Výhodou nového spôsobu prípravy kryštalickej kyseliny D-galakturonovej je, že spôsob prípravy je veľmi jednoduchý, netreba upravovať kyselinu poly-D-galakturonovú, ale s výhodou prípravy iných sprievodných sacharidov sa dajú priamo využiť i suroviny s nízkym obsahom (20 až 30 %) kyseliny anhydro-D-galakturonovej, ktoré sú nepomerne lacnejšie,

- doba prípravy je podstatne kratšia,
- náklady na prípravu sú nízke,
- technologické zariadenie je veľmi jednoduché.

Uvedený spôsob prípravy kyseliny D-galakturonovej mohol by sa uplatniť na výrobu čistých chemikálií.

Príklad 1

10 g repných rezkov o sušine 98 % sa hydrolyzuje pri laboratórnej teplote s 30 ml 77% kyseliny sírovej po dobu 23 hod. Potom sa kyselina sírová zriedí destilovanou vodou na 5,5 % a prítomné oligosacharidy sa ďalej hydrolyzujú za varu pod spätným chladičom po dobu 10 hod. Kyselina sírová sa zneutralizuje s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na pH=2,5. Anorganické soli sa odfiltrujú a na filtri sa premyjú destilovanou vodou. Odfiltrované roztoky sa zahustia za zníženého tlaku na 50 g roztoku, ktorý sa odfarbí aktívnym uhlím.

Roztok po odfiltrovaní aktívneho uhlia sa deionizuje na silne kyslom katexe (napr. Wofatit KPS 200) a na silne bázičkom anexe (napr. Wofatit SBW) v acetátovom cykle. Zachytené kyslé sacharidy sa z anexu vytesnia 6molárnou kyselinou octovou. Po oddestilovaní kyseliny octovej za zníženého tlaku sa obdržalo 12 g sirupu, ktorý sa odfarbil 1 g aktívneho uhlia. Po odfiltrovaní aktívneho uhlia a zahustení sirupu za zníženého tlaku na 1,8 g sirupu, sa tento zriedí zmesou metanolu a etanolu v objemovom pomere 3:2. Po niekoľkých dňoch vykryštalizovala kyselina D-galakturonová. Po odfiltrovaní, premytí kyseliny D-galakturonovej zmesou metanol a etanol (3:2) a vysušení kryštáľkov sa získalo 0,85 g kyseliny D-galakturonovej — monohydrátu, t. j. výťažok 8,67 % počítané na absolutne suché rezky. Matečný sirup sa zahustil za zníženého tlaku na 0,8 g sirupu, z ktorého sa vyššie uvedeným spôsobom získalo druhou kryštalizáciou 0,2 g kyseliny D-galakturonovej — monohydrátu, t. j. výťažok 2,04 %.

Príklad 2

10 g repných rezkov o sušine 98 % sa hydrolyzuje pri laboratórnej teplote s 30 ml 77% kyseliny sírovej po dobu 16 hod. Potom sa kyselina sírová zriedí destilovanou vodou na 5,5 % a prítomné oligosacharidy sa ďalej hydrolyzujú za varu pod spätným chladičom po dobu 10 hod. Kyselina sírová sa zneutralizuje s NaOH na pH=3. Roztok sa zahustí za zníženého tlaku na sirup, z ktorého sa vyzrážajú anorganické soli pomocou 96% etanolu. Anorganické soli sa odfiltrujú a na filtri sa premyjú 96% etanolom. Spojené etanolické extrakty sa zahustia za zníženého tlaku na 22 g sirupu, ktorý sa odfarbí aktívnym uhlím. Aktívne uhlie sa odfiltruje a sirup sa zriedí destilovanou vodou.

Roztok sa deionizuje na silne kyslom katexe (napr. Wofatit KPS 200) a na silne bázičkom anexe (napr. Wofatit SBW) v acetátovom cykle. Zachytené kyslé sacharidy sa z anexu vytesnia 6molárnou kyselinou octovou. Po oddestilovaní kyseliny octovej za zníženého tlaku sa obdržalo 1,55 g sirupu, ktorý sa zriedil zmesou metanolu a etanolu

v objemovom pomere 3:2. Po niekoľkých dňoch vykryštalizovala kyselina D-galakturónová. Po jej odfiltrovaní, premytí zmesou metanol a etanol (3:2) a vysušení kryštálov sa získalo 0,9 g kyseliny D-galakturónovej — monohydrátu, t. j. výťažok 9,18 % počítané na absolutne suché rezky.

Príklad 3

10 g repných rezkov o sušine 99,4 % sa hydrolizuje pri laboratórnej teplote s 30 ml 77% kyseliny sírovej po dobu 20 hod. Potom sa kyselina sírová zriedí destilovanou vodou na 5,5 % a prítomné oligosacharidy sa ďalej hydrolyzujú za varu pod spätným chladičom po dobu 10 hod. Kyselina sírová sa zneutralizuje s $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na $\text{pH}=7$ a potom sa okyslí s kyselinou sírovou na $\text{pH}=2,5$. Anorganické soli sa odfiltrujú a na filtri ešte premyjú destilovanou vodou. Odfiltro-

vané roztoky sa zahustia za zníženého tlaku na 50 g roztoku, ktorý sa odfarbí aktívnym uhlím. Aktívne uhlie sa odfiltruje.

Odfarbený roztok sa deionizuje na silne kyslom katexe (napr. Wofatit KPS 200) a na silne bázičkom anexe (napr. Wofatit SBW) v acetátovom cykle. Zachytené kyslé sacharidy sa z anexu vytesnia 6molárnou kyselinou octovou. Po oddestilovaní za zníženého tlaku kyseliny octovej sa získalo 10 g sirupu, ktorý sa odfarbil 1 g aktívneho uhlia. Po odfiltrovaní aktívneho uhlia a zahustení sirupu za zníženého tlaku na 1,75 g sirupu, sa tento zriedi zmesou metanolu a etanolu v objemovom pomere 3:2. Po niekoľkých dňoch vykryštalizovala kyselina D-galakturónová. Po jej odfiltrovaní, premytí zmesou metanol a etanol (3:2) a vysušení kryštálov sa získalo 0,95 g kyseliny D-galakturónovej — monohydrátu, t. j. výťažok 9,56 % počítané na absolutne suché rezky.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kryštalickej kyseliny D-galakturónovej vyznačený tým, že v prvom stupni sa vysladené suché repné rezky, alebo iné pektín obsahujúce látky hydrolyzujú 50 až 85% kyselinou sírovou po dobu 12 až 30 hod. pri teplote 0 až 35 °C, potom sa kyselina sírová zriedí destilovanou vodou na koncentráciu 4 až 10 % hmotnostných a reakčná zmes sa hydrolyzuje pod spätným chladičom po dobu 10 až 15 hod. pri teplote

85 až 101 °C, načo sa kyselina sírová vyzráža s hydroxidom vápenatým na pH 2,0 až 5,0, a po odfiltrovaní sa hydrolyzáť odfarbí aktívnym uhlím a deionizuje sa na silne kyslom katexe a na silne bázičkom anexe v acetátovom cykle, pri čom sa zachytená kyselina D-galakturónová z anexu uvoľní pomocou organickej kyseliny s výhodou kyseliny octovej alebo mravčej.