



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

196 996
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 H 3/02

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 03 03 78

(21) PV 1357-78

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 01 3 82

(75)

Autor vynálezu BÍLIK VOJTECH RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob uvoľnenia aldóz z N-fenylglykozylamínov

1

Predmetom vynálezu je nový spôsob uvoľnenia aldóz z vodných roztokov N-fenylglykozylamínov silne kyslým iónomeničom - katexom v H^+ -cykle.

Všeobecne sú N-aryl glykozylamíny dobre kryštalizujúce zlúčeniny (G. P. Ellis, J. Honeymann; Advan. Carbohydr. Chem., 10, 95 (1955)). V niektorých prípadoch sa ich rôzna kryštalizačná schopnosť využíva na vzájomné rozdeľovanie aldóz, resp. aldóz od ketóz. Zo všetkých aldopentóz, aldohexóz a aldoheptóz osobitne dobrú kryštalizačnú schopnosť vykazujú N-fenylglykozylamíny ribózy, lyxózy, manózy a manoheptózy. Ak sa tieto aldózy nachádzajú v zmesiach aldóz, resp. ketóz v dostatočnej koncentrácii, potom je možné ich izolovať vo forme kryštalických N-fenylglykozylamínov (ribózy (R. L. Whistler, J. N. BeMiller; Methods Carbohydr. Chem., Vol. I, p. 79, Academic Press, New York - London 1962, V. Bílik, J. Čaplovič; Chem. zvesti 27, 547 (1973)), lyxózy (V. Bílik, J. Čaplovič; Chem. zvesti 27, 547 (1973)), manózy (T. Fujita, T. Sato; Bull. Chem. Soc. Japan 33, 353 (1960), V. Bílik, K. Tihlárík; Chem. zvesti 28, 106 (1974)), manoheptózy (V. Bílik, L. Petruš; Chem. zvesti 30, 359 (1976)). Z hydrolyzátu sacharózy bola D-glukóza izolovaná vo forme N-p-nitrofenylglykozylamínu a podobne z hydrolyzátoz mananov D-manóza (F. Weygand, W. Perkow, P. Kuhner; Chem. Ber., 84, 594 (1951)).

Z N-fenylglykozylamínov sa aldózy uvoľňujú kyslou hydrolýzou kyselinou mravčou, resp. kyselinou sírovou (K. Butler, S. Laland, W. G. Overend, M. Stacy; J. Chem. Soc., 1950,

198 998

1433), alebo kyselinou octovou (F. Weygand et al.; Chem. Ber., 84, 594 (1951)), prípadne vytesňovaním anilínu formaldehydom (T. Fujita, T. Sato; Bull. Chem. Soc. Japan 33, 353 (1960)), ale najčastejšie benzaldehydom (R. L. Whistler, J. N. BeMiller; Methods Carbohydr. Chem, Vol. I, p. 79, 1962). V prípade N-fenylglykozylamínov je vhodná autokatalyzovaná hydrolyza - technikou preháňania vodnou parou (V. Bílik et al.; Chem. zvesti 27, 547 (1973), ibid. 28, 106 (1974), ibid. 30, 359 (1976)). Oproti doteraz používaným spôsobom má navrhovaný spôsob uvoľňovania aldóz predovšetkým tú výhodu, že roztok po hydrolyze N-fenylglykozylamínu neobsahuje žiadne ďalšie zlúčeniny, len žiadanú aldózu.

Predmet vynálezu spočíva v tom, že N-fenylglykozylamíny sa vo vodnom roztoku za teploty miestnosti v prítomnosti silne kyslého iónomeniča - katexu v H^+ -cykle hydrolyzujú a súčasne uvoľnené arylamíny sa na iónomenič viažu. Zahustením vodného roztoku sa získajú aldózy vysokej čistoty.

- Výhodou navrhovaného spôsobu uvoľňovania aldóz z N-fenylglykozylamínov je, že
- hydrolyzačný roztok obsahuje len žiadanú aldózu,
 - zahustením hydrolyzačného roztoku sa získajú aldózy vysokej čistoty,
 - umožňuje čistenie roztokov od zvyškov N-fenylglykozylamínov, resp. bázických zložiek vznikajúcich pri hydrolyze technikou preháňania vodnou parou,
 - použitý iónomenič je po recyklizácii vhodný na ďalšie uvoľňovanie aldóz z N-fenylglykozylamínov,
 - je nenáročný na technologické zariadenie.

Príklady prevedenia

Príklad 1

L-ribóza. Zmes 100 g N-fenyl-L-ribozylamínu, 500 ml iónomeniča Wofatit KPS v H^+ -cykle (50/100 mesh) a 300 ml vody sa mieša 3 h. pri teplote miestnosti. Iónomenič sa odfiltruje, premyje sa 3 x 200 ml vody a filtrát sa zahustí za zníženého tlaku (teplota do 60 °C) na sirup, ktorý predstavuje 63 až 65 g tj. 92 až 97 % čistej L-ribózy. Kryštalizáciou sirupu (4 g) v 99 % etanole (3 4 ml) sa získa kryštalická L-ribóza.

Príklad 2

L-lyxóza. Zmes 100 g N-fenyl-L-lyxozylamínu, 500 ml iónomeniča Amberlit IRA 120 v H^+ -cykle (50/100 mesh) a 300 ml vody sa mieša 3 h. pri teplote miestnosti. Po ďalšom spracovaní (ako je uvedené v príklade 1) sa získa sirupovitá, ako aj kryštalická L-lyxóza vysokej čistoty (ca 95 % výťažok).

Príklad 3

L-arabinóza. Zmes 50 g N-p-nitrofenyl-L-arabinozylamínu, 200 ml iónomeniča Dowex 50 W v H^+ -cykle (100/200 mesh) a 300 ml vody sa mieša 4 h. Po odstránení iónomeniča sa roztok zahustí a destilačný zvyšok sa prekryštalizuje zometanolu, čím sa získa 24,5 až 25,5 g tj. 90 až 94 % kryštalickej L-arabinózy.

Príklad 4

Čistenie D-manózy z hydrolyzátov N-fenyl-D-manozylamínu.

Hydrolyzou 300 g N-fenyl-D-manozylamínu - technikou prehánaním vodnou parou (ukončené po získaní 3 l distilátu) sa hydrolyzát prefiltruje, pridá 50 ml iónomeniča Wofatit KPS v H^+ -cykle a mieša sa 4 h. pri teplote miestnosti. Iónomenič sa odfiltruje, premyje sa vodou a filtrát zahustí za zníženého tlaku. Destičlaný zvyšok sa prekryštalizuje z metanolu, čím sa získa 134 až 146 g t.j 68 až 74 % kryštalickej D-manózy vysokej čistoty.

Regenerácia iónomeničov.

Použitý katex (Wofatit KPS, Amberlit IRA 120, Dowex 50 W) 500 ml sa maceruje v 500 ml zmesi kyseliny octovej a 37 % kyseliny chlór vodíkovej (9 : 1) a za občasného premiešania sa nechá stáť 2 h. pri teplote miestnosti. Iónomenič sa odfiltruje, opäť maceruje v 500 ml zmesi kyselín, po odfiltrovaní sa premyje 3 x 300 ml kyseliny octovej a nakoniec vodou do neutrálnej reakcie. Regenerovaný katex sa použije pre ďalšie cykly uvoľňovania aldóz z ich N-fenylglykozylamínov.

Vynález má praktické uplatnenie pri výrobe L-ribózy, L-lyxózy, D-manózy, resp. ich antipódov a pri príprave ďalších aldóz.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob uvoľnenia aldóz z N-fenylglykozylamínov, vyznačujúci sa tým, že N-fenylglykozylamíny sa vo vodnom roztoku v prítomnosti silne kyslého iónomeniča - katexu v H^+ - cykle pri teplote miestnosti hydrolyzujú a súčasne uvoľnené arylamíny sa na iónomenič viažu a zahustením vodného roztoku sa získajú aldózy vysokej čistoty.