



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260394
(11) (B1)

(22) Prihlášené 23 06 87
(21) (PV 4637-87.Y)

(40) Zverejnené 16 05 88

(45) Vydané 15 05 89

(51) Int. Cl.⁴
C 07 H 3/00

(75)

Autor vynálezu

BÍLIK VOJTECH RNDr. DrSc., KNĚZEK IGOR ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy aldóz

1

Účelom spôsobu prípravy aldóz je zlepšenie spôsobov prípravy aldóz, t. j. zjednodušenie a zhospodárnenie týchto spôsobov prípravy. Uvedený účel sa dosiahne tak, že k N-fenylglykozylamínu, formaldehydu, etanolu, vode a molybdénanovej zlúčenine sa pridá kyselina citrónová v mólovom pomere molybdénu v oxidačnom stupni VI ku kyseline citrónovej 1 : aspoň 2 a nechá reagovať pri teplote do 100 °C. Spôsob prípravy aldóz má použitie v organickej chémii.

Vynález sa týka spôsobu prípravy aldóz. V niektorých spôsoboch izolácií jednej aldózy zo zmesi aldóz sa použila reakcia aldóz s anilínmi, ktorá využíva rozdielnú kryštalizačnú schopnosť vzniknutých N-fenylglykozylamínov. Zo zmesi arabinózy a ribózy sa izoluje N-fenylribozylamín, zo zmesi xylózy a lyxózy N-fenyllyxozylamín [V. Bílik, J. Čaplovič: Chem. Zvesti 27, 547 (1973)], zo zmesi fruktózy, glukózy a manózy N-fenylmanozylamín [V. Bílik, K. Tihlárík: Chem. Zvesti 28, 206 (1984)], zo zmesi D-glycero-L-glukoheptózy a D-glycero-L-manoheptózy N-fenyl-D-glycero-L-manoheptozylamín [V. Bílik, L. Petruš: Chem. Zvesti 30, 359 (1976)] a zo zmesi Larabinózy a D-xylózy N-(4-nitrofenyl)-L-arbinozylamín [V. Bílik, A. Kramár: Chem. Zvesti 33, 641 (1979)]. Z N-fenylglykozylamínov sa môžu aldózy uvoľňovať formaldehydom [T. Fujita, T. Sato: Bull. Chem. Soc. Jpn 33, 353 (1960)], benzaldehydom [R. L. Whistler, J. N. BeMiller: Methods Carbohydr. Chem. 1, 81 (1962)], hydrolýzou technikou preháňania vodnou parou [V. Bílik, J. Čaplovič: Chem. Zvesti 27, 547 (1973); V. Bílik, L. Petruš: Chem. Zvesti 30, 359 (1976)], hydrolýzou silne kyslým iónomeničom (CS AO č. 196 996).

Pri všetkých týchto reakciách treba, aby molybdénanové ióny v postupoch uvoľňovania neboli prítomné. Preto sa museli roztoky aldóz pred príslušnou derivatizáciou na odpovedajúce N-fenylglykozylamíny delonizovať, čo zvyšuje prácnosť a zdražuje pripravené aldózy. Aldózy sa v slabom kyslých vodných roztokoch za prítomnosti molybdénanových iónov epimerizujú a vytvárajú rovnovážnu zmes C-2-epimérnych aldóz [V. Bílik: Chem. listy 77, 496 (1983)].

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy aldóz podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že k N-fenylglykozylamínu, formaldehydu, etanolu, vode a molybdénanovej zlúčenine sa pridá kyselina citrónová v mólovom pomere molybdénu v oxidačnom stupni VI ku kyseline citrónovej 1 : aspoň 2 a nechá reagovať pri teplote do 100 °C.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy aldóz je, že netreba molybdénanové ióny odstraňovať, najčastejšie anexami, s následným zahusťovaním roztokov, čím sa ušetrí na mzdách, materiáloch, energii a v podstatnej miere ušetrí použitie niektorých zariadení (odpariek, kolón).

Príklad 1

Zmes 25,5 g (0,1 mólu) N-fenyl-D-manozylamínu, 0,25 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mólov) tetrahydrátu heptamolybdénanu hexaamonného, 0,59 gramu ($2,8 \cdot 10^{-3}$ mólov) monohydrátu kyseliny citrónovej (mólový pomer kyseliny citrónovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 2 : 1), 15,8 ml (0,2 mólu) 35 % hmot. vodného roztoku formaldehydu, 35 ml 96 %

hmot. etanolu a 190 ml vody sa zahrieva počas 3 h pri teplote 90 °C. Inhibícia epimerizácie D-manózy sa zisťuje papierovou chromatografiou (Whatman No 1) s použitím elučného systému A: acetónu, 1-butanolu a vody v objemovom pomere 5 : 1 : 4, s dobou prietoku elučných systémov 18 až 20 h a nasledujúcou detekciou s anilíniomhydrogénftalátom. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť D-manózy a v stopovom množstve prítomnosť D-glukózy. Pohyblivosť vzťahujúca sa na glukózu 1,00 je pre manózu v elučnom systéme A: 1,31 a v elučnom systéme B: 1,30.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa zmes zahrieva počas 2 h pri teplote 100 °C. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť D-manózy a v stopovom množstve prítomnosť D-glukózy.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije zmes 22,5 g (0,1 mólu) N-fenyl-D-ribozylamínu, 25 mg ($2 \cdot 10^{-5}$ mólov) tetrahydrátu heptamolybdénanu hexaamonného, 59 mg ($2,8 \cdot 10^{-4}$ mólov) monohydrátu kyseliny citrónovej (mólový pomer kyseliny citrónovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 2 : 1), 15,8 ml (0,2 mólu) 35 % hmot. vodného roztoku formaldehydu, 35 ml 96 % hmot. etanolu a 190 ml vody. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť D-ribózy a v stopovom množstve prítomnosť D-arabinózy. Pohyblivosť vzťahujúca sa na D-glukózu 1,00 je pre D-ribózu v elučnom systéme A: 2,13 a v elučnom systéme B: 1,90 a pre D-arabinózu v elučnom systéme A: 1,41 a v elučnom systéme B: 1,30.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 3 s tým rozdielom, že sa použije N-fenyl-L-lyxozylamín. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť L-lyxózy a v stopovom množstve prítomnosť L-xylózy. Pohyblivosť vzťahujúca sa na D-glukózu je pre L-lyxózu v elučnom systéme A: 1,82 a v elučnom systéme B: 1,66 a pre L-xylózu v elučnom systéme A: 1,72 a v elučnom systéme B: 1,54.

V príkladoch prevedenia sa uvádzajú teploty inhibície epimerizácie 90 a 100 °C, ale epimerizácia je inhibovaná aj pri podstatne nižších teplotách, napríklad pri zahusťovaní roztokov aldóz. Kyselina citrónová vytvára s molybdénanovými iónmi stabilný komplex, ktorým sa inhibuje epimerizácia aldóz aj podstatne dlhší čas, ako sa uvádza v príkladoch prevedenia. Nie je ale efektívne skladovať roztoky aldóz dlhší čas pri nižších teplotách, nakoľko roztoky aldóz sú

dobré živné pôdy pre niektoré mikroorganizmy, ktoré ich môžu znehodnotiť.

Spôsob prípravy aldóz môže nájsť široké

použitie v organickej chémii pri príprave aldóz D- i L-radu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy aldóz z odpovedajúcich N-fenylglykozylamínov pôsobením formaldehydu vyznačujúci sa tým, že k N-fenylglykozylamínu, formaldehydu, etanolu, vode a molybdénanovej zlúčenine sa pridá kyseli-

na citrónová v mólovom pomere molybdénu v oxidačnom stupni VI ku kyseline citrónovej 1 : aspoň 2 a nechá reagovať pri teplote do 100 °C.