



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260398
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 H 3/00

(22) Prihlášené 23 06 87
(21) (PV 4657-87.E)

(40) Zverejnené 16 05 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob prípravy aldóz

1

2

Účelom spôsobu prípravy aldóz je zlepšenie spôsobov prípravy aldóz, t. j. zjednodušenie a zhospodárnenie týchto spôsobov priprav. Uvedený účel sa dosiahne tak, že k N-fenylglykozylamínu, vode a/alebo etanolu a molybdénanovej zlúčenine sa pridá kyselina šťaveľová v mólovom pomere molybdénu s oxidačným stupňom VI ku kyseline šťaveľovej 1 : aspoň 4 a reakčná zmes sa hydrolyzuje technikou prehánania vodnou parou. Spôsob prípravy aldóz má použitie v organickej chémii a biochémii.

Vynález sa týka spôsobu prípravy aldóz.

V niektorých spôsoboch izolácií jednej aldózy zo zmesi aldóz sa použila reakcia aldóz s anilíni ktorú využíva rozdielnu 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)], fruktózy, glukózy a manózy N-fenylmanozylamín [V. Bílik, K. Tihlárík: Chem. Zvesti 28, 106 (1984)], z 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 L-arabinózy a D-xylózy N-(4-nitrofenyl)-L-arabinozylamín [V. Bílik, A. Kramár: Chem. Zvesti 33, 641 (1979)].

Z N-fenylglykozylamínov sa môžu aldózy uvoľňovať formaldehydom [T. Fujita, T. Sato: Bull. Chem. Soc. Japan 33, 353 (1960)], benzaldehydom [R. L. Whistler, J. N. BeMiller: Methods Carbohydr. Chem. 1, 81 (1962)], hydrolýzou technikou prehánania 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 deionizovať, čo zvyšuje prácnosť a zdražuje pripravené aldózy. Aldózy sa v slabo 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, vode a/alebo etanolu a molybdénanovej zlúčenine sa pridá kyselina šťaveľovej v mólovom pomere molybdénu s oxidačným stupňom VI ku kyseline šťaveľovej 1 : aspoň 4 a reakčná zmes sa hydrolyzuje technikou prehánania vodnou parou.

Príklad 1

K roztoku, ktorý obsahuje 25 ml vody, 2 mililitry 99 % hmot. kyseliny octovej, 3 g tetrahydrátu heptamolybdénanu hexaamonného sa pridá 250 g monohdrátu D-glukózy. Zmes sa zahrieva po dosiahnutí teploty 90 °C po dobu 50 min. Reakčná zmes sa zriedi s 120 ml metanolu, potom s 120 ml 96 % hmot. etanolu a roztok sa nechá kryštalizovať pri teplote 23 °C počas 2 dní. Kryštalická D-glukóza sa odfiltruje (105 g, t. j. 42 %-ný výťažok v prepočte na východiskovú D-glukózu). Filtrát sa upraví zmesou metanolu a etanolu v hmotnostnom pomere 1 : 1 na 500 ml celkového objemu, pridá sa 100 ml anilínu a nechá stáť 20 h pri teplote 23 °C.

Kryštalický N-fenyl-D-manozylamín sa odfiltruje (80 g, t. j. 25 %-ný výťažok D-manozy vzťahované na východiskovú D-glukózu, resp. 43 %-ný výťažok zohľadnením na regenerovanú D-glukózu) a premyje zmesou metanolu a etanolu v hmotnostnom pomere 1 : 1. Získaný N-fenyl-D-manozylamín obsahuje 4 mg molybdénu v oxidačnom stupni VI. Do 500 ml vody sa pridá 80 g N-fenyl-D-manozylamínu, 21 mg dihydrátu kyseliny šťaveľovej (mólový pomer kyseliny šťaveľovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 4 : 1) a zmes sa hydrolyzuje technikou prehánania vodnou parou, až sa do predlohy nadesťluje 800 ml zmesi vody a anilínu. Roztok obsahujúci D-manózu sa prečistí aktívnym uhlím, filtrát sa zahustí a destilačný zvyšok kryštalizuje zo 150 ml metanolu, čím sa získa 46 g (t. j. 80 %-ný výťažok v prepočte na východiskovú N-fenyl-D-manozylamín) D-manózy. Matečný roztok sa zahustí, destilačný zvyšok sa rozpustí v 30 ml metanolu, čím sa získa druhý kryštalický podiel D-manózy (7 g, t. j. 12,5 %-ný výťažok).

Príklad 2

Zmes 100 g L-arabinózy, 1 g kyseliny molybdénovej a 500 ml vody sa zahrieva počas 3 h pri teplote 95 °C. Roztok sa zahustí, sirupovitý zvyšok sa rozpustí v 200 ml metanolu a nechá kryštalizovať pri teplote 23 °C počas 24 h. Kryštalická L-arabínóza (60 g) sa odfiltruje, materský roztok zahustí, destilačný zvyšok sa rozpustí v 40 ml zmesi 96 % hmot. etanolu a vody v hmotnostnom pomere 7 : 1 a pridá 15 ml anilínu. Zmes sa nechá stáť pri teplote 23 °C počas 24 h. Kryštalický N-fenyl-L-ribozylamín (32 g, t. j. 21,5 %-ný výťažok L-ribózy vo forme N-fenyl-L-ribozylamínu vzťahované na východiskovú L-arabínózu, resp. 53,5 %-ný výťažok zohľadnením regenerovanej L-arabinózy) sa odfiltruje.

Získaný N-fenyl-L-ribozylamín obsahuje 1,5 mg molybdénu v oxidačnom stupni VI. Do 250 ml vody sa pridá 32 g N-fenyl-L-ribozylamínu, 8 mg dihydrátu kyseliny šťaveľovej (mólový pomer kyseliny šťaveľovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 4 : 1) a zmes sa hydrolyzuje technikou prehánania vodnou parou, až sa do predlohy nadesťluje 350 ml zmesi vody a anilínu. Roztok obsahujúci D-ribózu sa prečistí aktívnym uhlím a filtrát zahustí do sucha, čím sa získa 20 g chromatografickej čistej L-ribózy. Kryštalická L-ribóza sa získa kryštalizáciou zo 100 % hmot. etanolu.

Epimerizácia je inhibovaná aj pri podstatne nižších teplotách, ako pri uvedenom spôsobe hydrolýzy technikou prehánania vodnou parou, napríklad pri zahusťovaní roztokov aldóz. Kyselina šťaveľová 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 vyznačujúci sa tým, že k N-fenylglykozylamínu, vode a/alebo etanolu a molybdénanovej zlúčenine sa pridá kyselina šťaveľová v mólovom pomere

molybdénu s oxidačným stupňom VI ku kyseline šťaveľovej 1 : aspoň 4 a reakčná zmes sa hydrolyzuje technikou prehánania vodnou parou.