



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232 889

(11) (B1)

(51) Int. Cl. C 07 H 3/02

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 18 03 83

(21) (PV 1887-83)

(40) Zverejnené 17 07 84

(45) Vydané 01 01 87

(75)

Autor vynálezu BÍLIK VOJTECH RNDr. DrSc.,
BIELY PETER RNDr. CSc., BRATISLAVA,
KOLINA JOZEF ing. CSc., PRAHA

(54) Spôsob prípravy D-/U-¹⁴C/erytrózy a D-/U-¹⁴C/treózy

Vynález sa týka spôsobu prípravy
D-/U-¹⁴C/erytrózy a D-/U-¹⁴C/treózy
z D-/U-¹⁴C/arabínózy resp. D-/U-¹⁴C/
xylózy. Podstata vynálezu spočíva
v oxidačnom odbúrání 4-nitrofenylhydra-
zónov D-/U-¹⁴C/aldopentóz peroxidom
vodíka za katalytického účinku molybdé-
nanových iónov na odpovedajúce
D-/U-¹⁴C/aldotetrozy.

Vynález má význam pre prípravu
D-/U-¹⁴C/aldotetroz, ktoré sa využívajú
pri štúdiách chemických a biochemických
premien sacharidov.

Vynález sa týka prípravy D-/U- ^{14}C /erytrózy a D-/U- ^{14}C /-treózy.

Metódy prípravy aldotetróz sú značne obmedzené, nakoľko tieto zlúčeniny na rozdiel od vyšších aldóz ľahko podliehajú v alkalickom i kyslom prostredí izomerizácii, dehydratácii a tiež osobitne ľahko sa oxidujú na odpovedajúce aldónové kyseliny. Výhodná metóda prípravy aldotetróz je založená na kontrolovanej oxidácii odpovedajúcich aldohexóz octanom olovičitým pri zachovaní vhodných molárnych pomerov aldohexózy a oxidačného činidla (A.S. Perlin, C. Brice: Can. J. Chem. 33, 1216 (1955)). Metajodistan sodný sa tiež využíva na štiepenie uhlíkatého reťazca v mieste vicinálnych hydroxylových skupín vhodne substituovaných derivátov sacharidov a to pre prípravu D-erytrózy oxidáciou 4,6-O-etylidén-D-glukózy a pre prípravu D-treózy oxidáciou 1,3-O-Benzylidén-D-arabinitolu (R.L. Whistler, M.L. Wolfrom: Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. I., s. 64, Academic Press, New York 1962). Tieto metódy sú ťažko prevediteľné v mikroškále a to z hľadiska nebezpečia preoxidácie resp. obtiažnosti prípravy vhodných derivátov a ich ďalšom spracovávaní.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakciou D-/U- ^{14}C /-arabinózy resp. D-/U- ^{14}C /xylózy s 4-nitrofenylhydrazínom vzniknutý 4-nitrofenylhydrazón D-/U- ^{14}C /aldopentózy sa odbúrava v alkalickom prostredí s výhodou 0,5 až 2 % amoniakálnom prostredí peroxidom vodíka za katalytického účinku molybdénanových iónov na odpovedajúcu D-/U- ^{14}C /aldotetrózu.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy D-/U-¹⁴C/erytrózy a D-/U-¹⁴C/treózy je, že využíva relatívne dostupné D-/U-¹⁴C/-aldopentózy. Jednoduchým spôsobom sa uskutoční 80 až 90 % konverzia aldopentóz na potrebné 4-nitrofenylhydrazóny aldopentóz. Medziprodukty sa neizolujú a po oxidačnom odbúraní izoláciou chromatografiou na papieri sa získa ca 15 % výťažok D-/U-¹⁴C/aldotetrózy počítaný na východiskový D-/U-¹⁴C/-aldopentózu a súčasne sa regeneruje 30 až 45 % východiskovej aldopentózy. Postup prípravy je veľmi jednoduchý, uskutočňuje sa v jednej skúmavke postupným pridávaním jednotlivých reagensov a nakoniec chromatografickou izoláciou produktov.

Príklad 1

Zmes D-arabinózy (10 mg) a D-/U-¹⁴C/arabinózy (130 kBq), 2 % metanolový roztok 4-nitrofenylhydrazínu (1,5 ml) sa zahrieva pri 60°C po dobu 4 h. K reakčnej zmesi sa pridá 2,6 % vodný roztok čpavku (0,5 ml), 0,5 % vodný roztok molybdénanu sodného (0,5 ml), 30 % vodný roztok peroxidu vodíka (0,5 ml) a po 0,5 h státi pri teplote 20 až 24°C sa pridá ďalšie množstvo peroxidu vodíka (1 ml) a nechá reagovať ďalšie 2,5 h. Roztok sa prefiltruje a chromatografuje na chromatografickom papieri (Whatman No 1, 1 hárok) elučným systémom 1-butanol - etanol - voda 5 : 1 : 4 (prietok 20 h, teplota 20 až 24°C). Relatívna pohyblivosť vzťahovaná na arabinózu (1,0) je pre erytrózu 1,9, 4-nitrofenylhydrazón arabinózy 3,4, 4-nitrofenylhydrazid 4,6 a pre aldonové kyseliny resp. amonné soli aldonových kyselín 0 až 0,4.

Rádioaktivita východiskovej D-/U-¹⁴C/arabinózy je v zóne D-/U-¹⁴C/erytrózy 10 až 14 %, v zóne D-/U-¹⁴C/arabinózy 40 až 45 % a v zóne aldonových kyselín 37 až 47 %.

Príklad 2

Reakcia D-xylózy (10 mg) a D-/U-¹⁴C/xylózy (130 kBq) s 4-nitrofenylhydrazínom, následné oxidačné odbúranie 4-nitrofenylhydrazónu aldózy ako i chromatografická separácia zložiek reakčnej zmesi sa uskutočňuje ako je opísané v príklade 1.

Relatívna chromatografická pohyblivosť vzťahovaná na xylózu (1,0) je pre treózu 1,5, 4-nitrofenylhydrazón xylózy 2,6, 4-nitrofenylhydrazid 3,5 a pre aldonové kyseliny resp. ich amonné soli 0 až 0,4.

Rádioaktivita z východiskovej D-/U- ^{14}C /xylózy je v zóne D-/U- ^{14}C /treózy 11 až 15 %, v zóne D-/U- ^{14}C /xylózy 30 až 35 % a v zóne aldonových kyselín 43 až 53 %.

Izolovaná D-/U- ^{14}C /erytróza resp. D-/U- ^{14}C /treóza sa skladuje priamo na suchých chromatografických papieroch v hermeticky uzavretých tmavých nádobách. Z papiera sa D-/U- ^{14}C /aldotetrózy eluujú tesne pred ich ďalším použitím.

Vynález umožňuje pripraviť D-/U- ^{14}C /erytrózu a D-/U- ^{14}C /treózu, ktoré sa môžu uplatniť pri chemických a biochemických štúdiách premien sacharidov ako štandardné zlúčeniny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

232 889

Spôsob prípravy D-/U-¹⁴C/erytrózy a D-/U-¹⁴C/treózy, vyznačený tým, že reakciou D-/U-¹⁴C/arabinózy resp. D-/U-¹⁴C/xylózy s 4-nitrofenylhydrazínom vzniknutý 4-nitrofenylhydrazón D-/U-¹⁴C/aldopentózy sa odbúrava v alkalickom prostredí s výhodou 0,5 až 2 % amoniakálnom prostredí peroxidom vodíka za katalytického účinku molybdénanových iónov na odpovedajúcu D-/U-¹⁴C/aldotetrózu.