

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260391
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 H 3/00

(22) Prihlášené 23 06 87
(21) [PV 4632-87.O]

(40) Zverejnené 16 05 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Prostriedok na inhibíciu epimerizácie aldóz katalyzovanej molybdénanovými iónmi

1

2

Účelom prostriedku na inhibíciu epimerizácie aldóz katalyzovanej molybdénanovými iónmi je zlepšenie spôsobov prípravy aldóz reakciami katalyzovanými molybdénanovými iónmi, t. j. zjednodušenie a zhospodárnenie týchto spôsobov priprav. Uvedený účel sa dosiahne prídávaním kyseliny citrónovej do reakčných roztokov aldóz s molybdénanovými iónmi alebo reakčných zmesí derivátov aldóz s molybdénanovými iónmi, aby aldózy nemohli epimerizovať. Prostriedok na inhibíciu epimerizácie katalyzovanej molybdénanovými iónmi má použitie v organickej chémii.

Vynález sa týka prostriedku na inhibíciu epimerizácie aldóz katalyzovanej molybdénanovými iónmi.

Aldózy sa v slabo kyslých vodných roztokoch za prítomnosti molybdénanových iónov epimerizujú a vytvárajú rovnovážnu zmes C—2-epimárných aldóz [V. Bílik: Chem. listy 77, 496 (1983)]. Molybdénanové ióny ako katalytická zložka sa využívajú tiež pri stereoselektívnej hydroxylácii glykalov na odpovedajúce aldózy s cis-usporiadaním hydroxylových skupín na atóme uhlíka C—2 a C—3 [V. Bílik: Chem. Zvesti 26, 76 (1972)], oxidačnom rozklade 1-deoxy-1-nitroalditolov na odpovedajúce aldózy [V. Bílik: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 39, 1621 (1974)] a oxidačnom odbúravaní fenylyhydrázónov aldóz na odpovedajúce aldózy o jeden atóm uhlíka nižšie [V. Bílik, P. Biely, M. Matulová: Chem. Zvesti 33, 782 (1979)].

Epimerizačná reakcia katalyzovaná molybdénanovými iónmi je reakcia vratná. Preto treba, aby pri izolácii aldóz získaných reakciami katalyzovanými molybdénanovými iónmi molybdénanové ióny neboli prítomné. Známe sú spôsoby odstraňovania molybdénanových iónov na anexoch, ktorých nevýhody sú veľké zriedenie roztokov aldóz a veľká spotreba energie na zahustenie týchto roztokov. Úplná inhibícia epimerizačnej reakcie katalyzovanej molybdénanovými iónmi nebola doteraz známa.

Podstata vynálezu spočíva v použití kyseliny citrónovej ako prostriedku na inhibíciu epimerizácie aldóz katalyzovanej molybdénanovými iónmi.

Výhodou navrhovaného prostriedku na inhibíciu epimerizácie aldóz katalyzovanej molybdénanovými iónmi je že netreba molybdénanové ióny odstraňovať, najčastejšie anexami, s následným zhusťovaním roztokov, čím sa ušetrí na mzdách, materiáloch, energií a v podstatnej miere ušetrí použitie niektorých zariadení odpariek, kolón.

Príklad 1

V 100 ml vody sa rozpustí 29,7 g (0,15 mólu) monohydrátu D-glukózy, 0,37 g ($3 \cdot 10^{-4}$ mólov) tetrahydrátu heptamolybdénanu hexaamonného (t. j. $2,1 \cdot 10^{-3}$ mólov molybdénu v oxidačnom stupni VI), 3,09 g ($1,47 \cdot 10^{-2}$ mólov) monohydrátu kyseliny citrónovej (mólový pomer kyseliny citrónovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 7 : 1). Roztok sa doplní vodou na 150 ml objem a zahrieva pri teplote 90 °C po dobu 3 hodín. Do vychladnutého roztoku sa pridá 50 ml 96 %-ného hmot. etanolu a 16,2 ml (0,165 mólu) fenylyhydrazínu. Roztok sa nechá stáť pri teplote 23 °C po dobu 20 h. Odfiltruje sa 0,1 g fenylyhydrazónu D-manózy, čo predstavuje výťažok D-manózy 0,3 %, vzťahujúci sa na východiskovú D-glukózu.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým roz-

dielom, že sa rozpustí 0,44 g ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mólov) monohydrátu kyseliny citrónovej (mólový pomer kyseliny citrónovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 1 : 1). Odfiltruje sa 9,4 g fenylyhydrazónu D-manózy, čo predstavuje výťažok D-manózy 23,3 %, vzťahujúci sa na východiskovú D-glukózu.

Príklad 3

V 20 ml vody sa rozpustí 3 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mólov) L-arabinózy, 49,4 mg ($4 \cdot 10^{-5}$ mólov) tetrahydrátu heptamolybdénanu hexaamonného (t. j. $2,8 \cdot 10^{-4}$ mólov molybdénu v oxidačnom stupni VI), 0,59 g ($2,8 \cdot 10^{-3}$ mólov) monohydrátu kyseliny citrónovej (mólový pomer kyseliny citrónovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 10 : 1). Zmes sa zahrieva pri teplote 100 °C po dobu 5 h. Inhibícia epimerizácie L-arabinózy sa zisťuje papierovou chromatografiou (Whatman No 1) s použitím elučného systému A: acetónu, 1-butanolu a vody v objemovom pomere 7 : 2 : 1 a elučného systému B: 1-butanolu, etanolu a vody 5 : 1 : 4, s dobou prietoku elučných systémov 18 až 20 h a nasledujúcou detekciou s anilíniumpydrogénftalátom. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť L-arabinózy a v stopovom množstve prítomnosť L-ribózy. Pohyblivosť vzťahujúca sa na D-glukózu 1,00 je pre L-arabinózu v elučnom systéme A: 1,41 a v B: 1,30 a pre L-ribózu v elučnom systéme A: 2,13 a v B: 1,90.

Príklad 4

Zmes 25,5 g (0,1 mólu) N-fenyl-D-manozylamínu, 0,25 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mólov) tetrahydrátu heptamolybdénanu hexaamonného, 1,18 gramu ($5,6 \cdot 10^{-3}$ mólov) monohydrátu kyseliny citrónovej (mólový pomer kyseliny citrónovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 4 : 1), 15,8 ml (0,2 mólu) 35 % hmot. vodného roztoku formaldehydu, 35 ml 96 %-ného hmot. etanolu a 190 ml vody sa zahrieva počas 3 h pri teplote 90 °C. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť D-manózy a v stopovom množstve prítomnosť D-glukózy. Pohyblivosť vzťahujúca sa na D-glukózu 1,00 je pre D-manózu v elučnom systéme A: 1,31 a v elučnom systéme B: 1,30.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 3 s tým rozdielom, že sa vychádza zo zmesi 22,5 g (0,1 mólu) N-fenyl-D-ribozylamínu, 25 mg ($2 \cdot 10^{-5}$ mólov) tetrahydrátu heptamolybdénanu hexaamonného, 118 mg ($5,6 \cdot 10^{-4}$ mólov) monohydrátu kyseliny citrónovej (mólový pomer kyseliny citrónovej k molybdénu v oxidačnom stupni VI je 4 : 1), 15,7 ml formaldehydu, 35 ml 96 % hmot. etanolu (0,2 mólu) 35 % hmot. vodného roztoku a 190 ml vody. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť D-ribózy a v stopovom

množstve prítomnosti D-arabínózy. Pohyblivosť vzťahujúca sa na D-glukózu 1,00 je pre D-ribózu v elučnom systéme A: 2,13 a v B: 1,90 a pre D-arabínózu v elučnom systéme A: 1,41 a v B: 1,30.

Príklad 6

Postupuje sa ako v príklade 4 s tým rozdielom, že namiesto N-fenyl-D-ribozylamínu sa použije N-fenyl-L-lyxozylamín. Chromatografický záznam dokazuje prítomnosť L-xylózy 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 B: 1,66 a pre L-xylózu v elučnom systéme A: 1,72 a v B: 1,54.

V príkladoch prevedenia sa uvádzajú tep-

loty inhibície epimerizácie 90 až 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 dlhší čas roztoky aldóz pri nižších teplotách, nakoľko aldózy sú dobré živné pôdy pre niektoré mikroorganizmy, ktoré ich môžu znehodnotiť. Kyselina citrónová je netoxická zlúčenina.

Prostriedok na inhibíciu epimerizácie aldóz katalyzovanej molybdénanovými iónmi môže nájsť široké použitie v organickej chémii pri príprave aldóz D- a L-radu.

PREDMET VYNÁLEZU

Použitie kyseliny citrónovej ako prostriedku na inhibíciu epimerizácie aldóz katalyzovanej molybdénanovými iónmi.