



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225 526

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 16 08 82

(21) PV 6017 - 82

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

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 01 12 84

(75)

Autor vynálezu

KUBALA JOZEF ing.,
ČAPLOVIČ JÁN ing.,
ŠVEC JOZEF ing. BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy L-manózy

Vynález sa týka spôsobu prípravy L-manózy z kryštalického l-deoxy-l-nitro-L-manitolu.

L-manóza je šesťuhlíkatý vzácny sacharid, ktorý sa nedá pripraviť z prírodného materiálu a preto sa musí pripravovať synteticky. Najvhodnejšou metódou prípravy L-manózy je kondenzácia L-arabinózy s nitrometánom v prítomnosti metylátu sodného. Pri tejto reakcii vzniká zmes sodných solí l-deoxy-l-nitro-L-manitolu a l-deoxy-l-nitro-L-glucitolu, ktoré sa rozkladajú pôsobením kyseliny sírovej [J.C.Sowden, H.O.L. Fischer; J.Am.Chem.Soc. 67,1963 /1947//], [J.C.Sowden: Methods Carbohyd.Chem. 1. 132 /1962//] alebo peroxidom vodíka za katalýzy molybdenanovými iónmi [V.Bílik: Coll.Czech.Chem. Commun. 39,1621 /1974//] za vzniku L-manózy a L-glukózy. Zmes l-deoxy-l-nitro-L-manitolu a l-deoxy-l-nitro-L-glucitolu sa dá rozdeliť frakčnou kryštalizáciou. Zvyčajne sa však pri rozklade na L-manózu a L-glukózu vychádza priamo zo zmesi sodných solí, ktorá sa získa kondenzáciou L-arabinózy s nitrometánom. Získaná zmes cukrov, z ktorej sa L-manóza izoluje ako nerozpustný fenyldrazón, obsahuje vždy značné množstvo L-arabinózy. V dôsledku toho sa nedosahujú uspokojivé výťažky a sťažuje sa delenie zmesi cukrov.

Tieto nevýhody doterajšieho postupu odstraňuje spôsob prípravy L-manózy podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa l-deoxy-l-nitro-L-manitol rozkladá kyselinou sírovou pri teplote 15 až 20°C po dobu 3 až 5 min., z reakčnej zmesi sa pomocou metanolu odstránia anorganické soli a ich zbytok sa zachytí na kolone pomocou vymieňača kationov a aniónov, zahustí na sirup a z metanolu vykryštalizuje.

Ako sme zistili, l-deoxy-l-nitro-L-manitol nie je v alkalickom prostredí stály, ale sa rozkladá za vzniku východiskovej L-arabinózy. Keď sa pripraví vodný roztok sodnej soli l-deoxy-l-nitro-L-manitolu pred spracovaním na L-manózu, začne ihneď prebiehať rozklad na L-arabinózu a trvá dovtedy, kým sa všetok roztok nepridá ku kyseline sírovej. Toto môže trvať 1 až 2 hodiny, podľa toho, aké množstvo látky sa spracováva. Aby sa zabránilo rozkladu l-deoxy-l-nitro-L-manitolu na L-arabinózu, je potrebné pridať roztok jeho sodnej soli ku kyseline sírovej čo najrýchlejšie, najviac za 5 minút. Pri práci s väčším množstvom látky je výhodné pripravovať tento roztok po častiach, aby sa stačil spracovať za predpísaný čas. V takom prípade výsledný produkt obsahuje len stopy L-arabinózy a L-manóza sa dá izolovať jednoducho kryštalizáciou. Nie je potrebné izolovať ju ako fenyldiazón a nepracuje sa s fenyldiazónom, ktorý je zdravotne závadný.

Príklad 1

l-deoxy-l-nitro-L-manitol /21,1 g/ sa rozpustí v roztoku hydroxidu sodného /4,0 g/ vo vode /80 ml/ tak, že sa rozdelí na 5 rovnakých častí a každý podiel roztoku sa prikvapáva do kyseliny sírovej /20 ml/ zriedenej vodou /25 ml/ po dobu 5 min., takou rýchlosťou, aby teplota neprekročila 20°C. Reakčná zmes sa mieša ešte ďalších 30 min, zneutralizuje sa roztokom uhličitanu sodného /35 g/ vo vode /150 ml/ a zriedi sa metanolom /1000 ml/, čím sa odstráni väčšina síranu sodného. Po prefiltrovaní sa roztok zahustí na objem 250 ml a deionizuje sa perkoláciou cez kolónu vymieňača kationov a aniónov o rozmeroch s dĺžkou 40 cm a priemerom 2 cm. Roztok, ktorý obsahuje vedľa L-manózy len stopy L-arabinózy, sa

zahustí na sirup, ktorý sa rozpustí v zmesi metanolu /30 ml/ a 96 % etanolu /70 ml/. Vykryštalizuje 13,6 až 14,5 g L-manózy, Teplota topenia 132°C, $[\alpha]_D^{20} = 13,9^\circ$. Výťažok je 76 až 81 %.

Vynález má rozsiahle využitie pri štúdiu biochemických pochodov, ako modelová látka v medicíne. L-manóza patrí medzi vzácne a ťažko dostupné sacharidy.

P R E D M E T V Y N Ā L E Z U

225 526

Spôsob prípravy L-manózy vyznačujúci sa tým, že l-deoxy-l-nitro-L-manitol sa po rozpustení v roztoku hydroxidu sodného rozkladá kyselinou sírovou pri teplote 15 až 20°C po dobu 3 až 5 min, z reakčnej zmesi sa pomocou metanolu odstránia anorganické soli a ich zbytok sa zbaví na kolóne pomocou vymieňača katiónov a aniónov, zahustí na sirup a z metanolu vykryštalizuje.