

## Stanovenie *D-erythro-2-pentulózy* vedľa *D-arabínózy* a *D-ribózy*

M. FEDOROŇKO, K. LINEK

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

Rýchlosť vzniku furalu, resp. 5-hydroxymetylfuralu z pentóz, prípadne hexóz vo vodných roztokoch minerálnych kyselín závisí nielen od reakčných podmienok, ale aj od typu monosacharidu. V prípade pentóz sa dokázalo, že *D-erythro-2-pentulóza* sa dehydruje na fural vo vodných roztokoch kyseliny sírovej omnoho rýchlejšie než *D-arabínóza* a *D-ribóza*. Na základe kinetických údajov vzniku furalu sa vypracovali podmienky spektrofotometrického a polarografického stanovenia *D-erythro-2-pentulózy* vedľa *D-arabínózy* a *D-ribózy*.

Nepoznáme metódy na priame stanovenie pentóz alebo hexóz, a preto prevažná väčšina analytických metód je založená na reaktivite degradačných produktov vzniknutých z monosacharidov predovšetkým v kyslom prostredí. Napríklad uvedené monosacharidy nevykazujú v rozsahu 210—400 nm vo vodných roztokoch prakticky nijakú absorpciu, avšak účinkom minerálnych kyselín vznikajú produkty so silne absorpčnými vlastnosťami v ultrafialovej oblasti. Produkty monosacharidov, vzniknuté pôsobením rôzne koncentrovaných roztokov kyseliny sírovej za laboratórnej teploty [1—3], ako aj pri zvýšených teplotách [4, 5], môžu byť podkladom pre ich spektrofotometrické stanovenie. Je známe, že v minerálnych kyselinách za tepla vzniká z pentóz predovšetkým fural a z hexóz 5-hydroxymetylfural, ktoré sa môžu využiť na spektrofotometrické stanovenie týchto dvoch skupín monosacharidov vedľa seba [6]. Predpokladá sa, že v koncentrovaných roztokoch kyseliny sírovej (napríklad 50 %) za laboratórnej teploty nastáva len otvorenie poloaacetálového kruhu monosacharidu a teda absorpcia prináleží voľnej karbonylovej skupine príslušného monosacharidu [1]. L. L. Isenhour [7] venoval pozornosť kinetike a mechanizmu tvorby furalu z aldopentóz i ketopentóz vo vodných roztokoch kyseliny soľnej a kyseliny sírovej. Mnohé práce sú venované stanoveniu jednotlivých pentóz ich kvantitatívnym prevedením na fural, oddestilovaním tohto s vodnou parou z reakčného prostredia [8] a titračným stanovením furalu v kyslom prostredí za použitia bromičnanu draselného ako titračného činidla [9] alebo spektrofotometricky [10]. Fural, resp. 5-hydroxymetylfural, vzniknutý z pentóz a hexóz, najčastejšie sa stanovuje kolorimetricky. Predovšetkým ide o kondenzačné produkty týchto látok s rozličnými primárnymi aromatickými amínmi [11, 12], polyfenolmi rezorcínového typu [13—15] a antrónom [16]. Väčšina z uvedených prác sa zapodieva stanovením jednotlivých monosacharidov samotných a len niektoré z nich sú vhodné pre stanovenie jednotlivých monosacharidov v ich zmesiach.

Sú vypracované fotometrické metódy na stanovenie ketopentóz a ketohexóz vedľa seba za použitia rezorcínu [17] alebo cysteín-karbazolu [18] v kyslom prostredí. Metódy kvalitatívneho a kvantitatívneho stanovenia monosacharidov a ich derivátov pomocou chromatografie na papieri sú uvedené v prehľadnom referáte [19].

Pre naše štúdium vzájomnej transformácie pentóz boli potrebné rýchlejšie a najmä špecifickejšie metódy na stanovenie ketóz vedľa aldóz. Keďže dotiaľ nebola vypracovaná vhodná analytická metóda na stanovenie ketopentóz vedľa ich aldóz, venovali sme tomuto problému pozornosť a vypracovali sme metódu na stanovenie D-erytro-2-pentulózy vedľa D-arabinózy a D-ribózy.

## Experimentálna časť

### *Prístroje a chemikálie*

Spektrofotometrické merania sa uskutočnili na univerzálnom spektrofotometri fy Zeiss-Jena, NDR. Všetky merania sa vykonali v 0,5 cm kremennej kvyete. Polarografické krivky sa registrovali na polarografe LP 55, Laboratorní přístroje, n. p., Praha. Ako elektrolyzér sa použila Kalouskova nádobka s oddelenou merkurosulfátovou elektródou. Kapilára pri výške rezervoára  $h = 60$  cm mala prietokovú rýchlosť 3,7 mg/s a dobu kvapky 2,7 s. Hodnoty tlmivých roztokov sa premerali na pH-metri Metrohm typ E 148c.

D-erytro-2-Pentulóza sa pripravila izomerizáciou D-arabinózy varom v pyridíne počas 4 hodín [20]. Surový produkt sa prečistil chromatograficky na celulózovej kolóne za použitia vyvíjacieho systému acetón—butanol—voda v pomere 7 : 2 : 1. Čistota D-erytro-2-pentulózy sa preverila chromatografiou na papieri v systémoch: acetón—butanol—voda v pomere 7 : 2 : 1, metyletylketón—butanol—voda v pomere 7 : 2 : 1, chloroform—kyselina octová v pomere 7 : 2 nasýtenou vodou. Absorpčná krivka D-erytro-2-pentulózy v zmesi cysteín-karbazol v prostredí kyseliny soľnej je totožná s krivkou uvedenou v práci [18]. Čistá D-erytro-2-pentulóza, meraná ako 2 % vodný roztok, mala špecifickú otáčavosť  $[\alpha]_D^{20} = -16,3$ . D-Arabinóza a D-ribóza (Lachema) sa prekryštalizovali z vodnoalkoholických roztokov. Ostatné chemikálie (kyselina sírová a tetraboritan sodný) boli analytickej čistoty.

### *Pracovný postup*

Z D-erytro-2-pentulózy alebo zo zmesi D-erytro-2-pentulózy, D-arabinózy a D-ribózy sa naváži 5 mg vzorky do reakčnej nádobky a pridá sa 10 ml odmerného 0,4 N vodného roztoku kyseliny sírovej. Hneď po rozpustení vzorky sa reakčná nádobka so zmesou ponorí do vriaceho vodného kúpeľa a nechá sa reagovať presne 15 minút. Reakcia sa zastaví prudkým ochladením reakčnej zmesi v ľadovej vode. Fural vzniknutý reakciou sa ihneď stanoví buď priamo spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 278 nm, alebo polarograficky zmiešaním reakčnej zmesi s borátovým tlmivým roztokom o pH 9,3 v pomere 1 : 1. Borátový tlmivý roztok obsahuje 0,4 N hydroxid sodný za účelom neutralizácie prítomnej kyseliny sírovej. Krivky sa registrujú od  $-1,2$  V vzhľadom na nasýtenú merkurosulfátovú elektródu.

Zisťovanú koncentráciu *D-erythro-2-pentulózy* je najvýhodnejšie určiť pomocou kalibračných grafov znázorňujúcich závislosti absorbancií, resp. výšky polarografických vln od koncentrácie *D-erythro-2-pentulózy*.

Priemerná absolútna chyba stanovenia samotnej *D-erythro-2-pentulózy* obidvoma metódami v rozsahu 20–500  $\mu\text{g/ml}$  neprevyšuje  $\pm 3 \mu\text{g}$ . Chyba stanovenia *D-erythro-2-pentulózy* za prítomnosti *D-arabinózy* a *D-ribózy* v rozsahu 70–500  $\mu\text{g/ml}$  je nižšia než  $\pm 5 \mu\text{g}$  pri celkovej koncentrácii zmesi cukrov 500  $\mu\text{g/ml}$ .

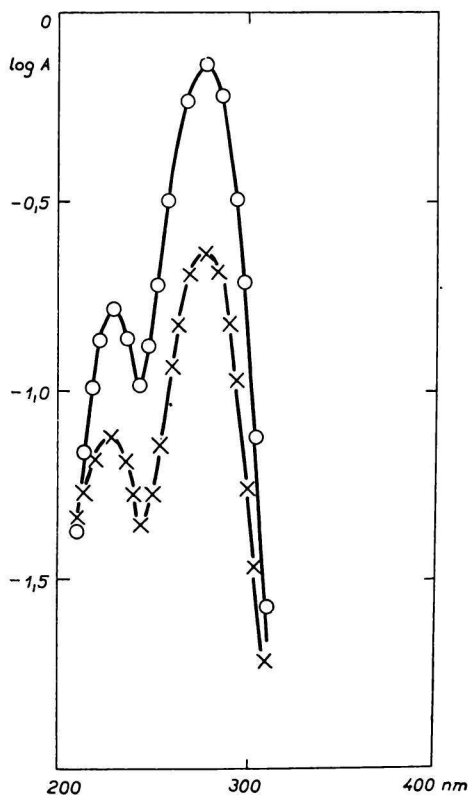
### *Spôsob stanovenia*

Zo zásobného etanolového roztoku pentóz o koncentrácii 2 mg/ml sa odpipetovali potrebné množstvá do skúmaviek a po odparení etanolu sa pridalo 10 ml odmerného vodného roztoku kyseliny sírovej. Koncentračný rozsah kyseliny sírovej bol 0,1–1 M. Koncentrácie jednotlivých pentóz v roztokoch kyseliny sírovej sa menili v rozmedzí 20–500  $\mu\text{g/ml}$  a v prípade ich zmesi sa celková koncentrácia udržiavala konštantne na 500  $\mu\text{g/ml}$ . Skúmavky so skúšanými roztokmi sa ponorili do vriaceho vodného kúpeľa a vždy presne po jednej minúte vyhrievania sa začal merať čas reakcie. Po uplynutí nastaveného času sa reakcia zabrzdila prudkým ochladením skúmaviek v ľadovej vode a fural vzniknutý v reakčných roztokoch sa ihneď analyzoval fotometricky alebo polarograficky. Spektrofotometricky možno sledovať tvorbu furalu priamo v reakčnom prostredí meraním absorpcie pri 278 nm, pretože ultrafialové spektrum furalu sa nemenilo v daných roztokoch kyseliny sírovej. Až pri vyšších koncentráciách kyseliny sírovej nastáva pozorovateľný posun obidvoch maxim furalu k vyšším vlnovým dĺžkam. Absorpčné maximá furalu vo vode sú pri 228 nm a 278 nm a v 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri 234 nm a 288 nm. Polarografické krivky furalu vo vodnom roztoku kyseliny sírovej sú málo vyvinuté, a preto na registráciu polarografických kriviek furalu sa zvolil borátový tlmivý roztok o pH 9,3. V tomto prostredí poskytuje fural jednu dobre vyvinutú dvojelektrónovú polarografickú vlnu. Do borátového tlmivého roztoku sa pridalo vždy také množstvo hydroxidu sodného, aby presne zneutralizoval kyselinu sírovú pridanú do tlmivého roztoku so vzorkou.

### **Výsledky a diskusia**

Vypracovanie analytickej metódy na stanovenie *D-erythro-2-pentulózy* vedľa *D-arabinózy* a *D-ribózy* bolo založené na rozdielnej rýchlosti vzniku furalu z uvedených pentóz. Je známe, že ketopentózy a ketohexózy vytvárajú nepomerne labilnejšie poloacetálové kruhy než zodpovedajúce aldózy, čo sa dokázalo aj polarograficky [21]. Ľahšia tvorba furalu z ketopentóz, resp. 5-hydroxymetylfuralu z ketohexóz než z príslušných aldóz vo vodných roztokoch minerálnych kyselín za tepla určite súvisí s pevnosťou poloacetálového kruhu. Naše poznatky sú v rozpore s prácou [7], kde autori tvrdili, že rýchlosť vzniku furalu z ketopentóz v kyslom prostredí je menšia než z príslušných aldopentóz. Kvalitatívny dôkaz tvorby furalu z *D-erythro-2-pentulózy* je na obr. 1. Vznik furalu z *D-erythro-2-pentulózy* za nadbytku kyseliny sírovej sa riadi reakčnou rýchlosťou prvého poriadku (obr. 2). Absorbancia  $A_0$ , ktorá

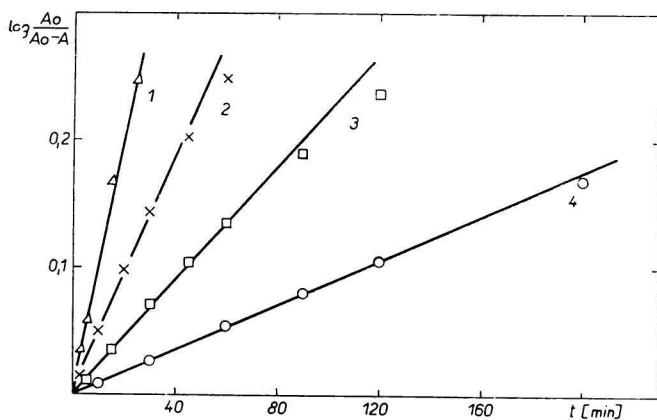
zodpovedá úplnej premene D-erytro-2-pentulózy na fural, vypočítala sa z molárnej absorptivity  $\varepsilon$  [6] a má hodnotu 5,2. Z uvedených závislostí vidieť, že pri dlhších časoch a najmä vyšších koncentráciách kyseliny sírovej nastáva



Obr. 1. Ultrafialové spektrum čistého furalu (O) a furalu vzniknutého z D-erytro-2-pentulózy (X) v 0,4 N vodnom roztoku kyseliny sírovej pri 100 °C počas 15 minút. Absorpčné krivky merané pri  $1 \cdot 10^{-4}$  M furalu a  $3,3 \cdot 10^{-4}$  M D-erytro-2-pentulózy.

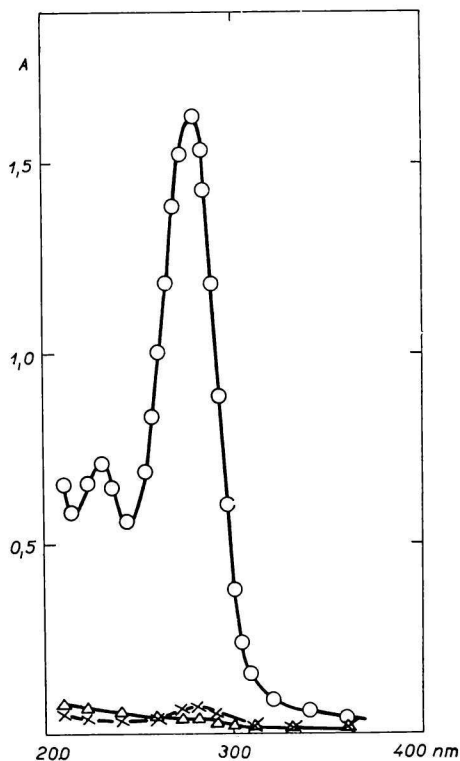
Obr. 2. Kinetika vzniku furalu z D-erytro-2-pentulózy vo vodných roztokoch kyseliny sírovej pri teplote 100 °C.

Koncentrácia D-erytro-2-pentulózy bola 50 mg/l. Krivka 1. 1,00; 2. 0,50; 3. 0,25; 4. 0,10 M- $H_2SO_4$ . Vznik furalu zisťovaný spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 278 nm.



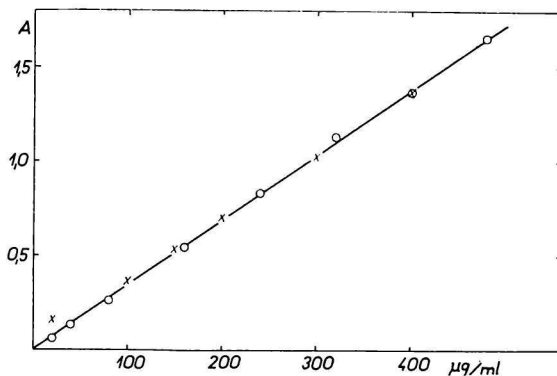
odklon zistených hodnôt od linearity, čo je zrejme spôsobené rozkladom určitej časti vzniknutého furalu. Zo zdanlivých rýchlostných konštánt sa vypočítala pravá rýchlostná konštanta tvorby furalu;  $k = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Za daných reakčných podmienok podlieha dehydratácii na fural menej než 1 % D-arabinózy, resp. D-ribózy (obr. 3).

Obr. 3. Ultrafialové spektrá furalu vzniknutého z D-erytro-2-pentulózy (○), D-arabinózy (△) a D-ribózy (×) v 0,4 N roztoku kyseliny sírovej pri teplote 100 °C počas 15 minút.



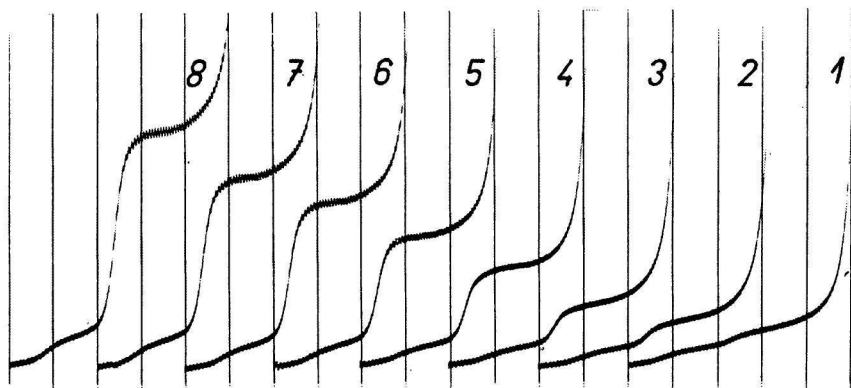
Obr. 4. Kalibračný graf spektrofotometrického stanovenia D-erytro-2-pentulózy samotnej (○) alebo v zmesi s D-arabinózou a D-ribózou (×) na základe vzniku furalu v 0,4 N roztoku kyseliny sírovej pri 100 °C počas 15 minút.

V prípade zmesi celková koncentrácia pentóz bola v celom rozsahu konštantná (500 µg/ml), pričom koncentrácia D-arabinózy a D-ribózy sa udržiavala pri konštantnom pomere 1:1. Absorbancia furalu ( $A$ ) sa merala pri 278 nm.



Na základe uvedených kinetických meraní sa zvolili optimálne podmienky stanovenia D-erytro-2-pentulózy vedľa D-arabinózy a D-ribózy. Spočívajú v zahrievaní uvedených pentóz alebo ich zmesí na vriacom vodnom kúpeli po dobu 15 minút v 0,4 N vodnom roztoku kyseliny sírovej. Na obr. 3 sú uvedené ultrafialové spektrá furalu vzniknutého za daných podmienok z jednotlivých pentóz pri maximálnych koncentráciách (500  $\mu\text{g/ml}$ ). Platnosť Lambertovho—Beerovho zákona a vhodnosť použitia danej metódy pre analytické stanovenie D-erytro-2-pentulózy samotnej alebo v zmesi s D-arabinózou a D-ribózou je vyjadrená na obr. 4. Ako vidieť, v prípade samotnej D-erytro-2-pentulózy je metóda použiteľná v celom skúšanom rozsahu koncentrácií, t. j. 20—500  $\mu\text{g/ml}$ . V prípade zmesí možno metódu použiť v rozmedzí 70—500  $\mu\text{g/ml}$  D-erytro-2-pentulózy. Pretože za uvedených podmienok vzniká z D-arabinózy a D-ribózy veľmi malé a porovnateľné množstvo furalu (obr. 3), je možné, vychádzajúc zo strednej hodnoty absorbancie týchto dvoch pentóz, zostrojiť kalibračný graf použiteľný pre stanovenie D-erytro-2-pentulózy v celom rozsahu (obr. 4).

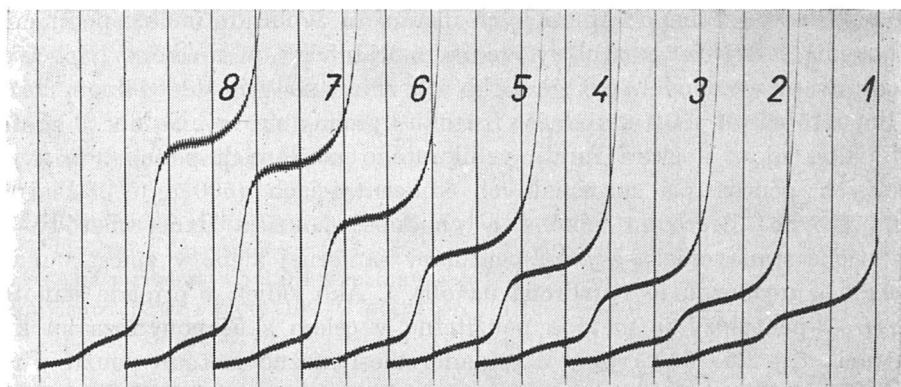
Okrem spektrofotometrie sa pre stanovenie furalu použila aj polarografia ako analytická metóda. Z vyskúšaných prostredí sa najlepšie osvedčil borátový tlmivý roztok o pH 9,3. V tomto prostredí, ako sme už spomenuli, poskytuje fural jednu dobre vyvinutú dvojelektrónovú vlnu. Prítomnosť nezreagovanej D-erytro-2-pentulózy neruší polarografické stanovenie furalu (obr. 5). Príklad



Obr. 5. Koncentračná závislosť furalu vzniknutého z D-erytro-2-pentulózy v 0,4 N roztoku kyseliny sírovej pri teplote 100 °C počas 15 minút.

Koncentrácia D-erytro-2-pentulózy v reakčnom prostredí: 1. 20; 2. 40; 3. 80; 4. 160; 5. 240; 6. 320; 7. 400; 8. 480  $\mu\text{g/ml}$ .

Polarografické krivky vzniknutého furalu registrované v borátovom tlmivom roztoku o pH 9,3. Stanovovaná vzorka sa zmiešala s tlmivým roztokom v pomere 1 : 1. Krivky registrované od  $-1,2$  V; 200 mV/abs.; merkurosulfová elektróda;  $h = 60$  cm;  $S = 1/5$ ;  $t = 20$  °C.



Obr. 6. Koncentračná závislosť furfuralu vzniknutého z *D*-erythro-2-pentulózy za prítomnosti *D*-arabinózy a *D*-ribózy v 0,4 N roztoku kyseliny sírovej pri teplote 100 °C počas 15 minút. Koncentrácie *D*-erythro-2-pentulózy: 1. 20; 2. 50; 3. 100; 4. 150; 5. 200; 6. 300; 7. 400; 8. 500 µg/ml; koncentrácie *D*-arabinózy a *D*-ribózy v pomere 1 : 1 = 1. 480; 2. 450; 3. 400; 4. 350; 5. 300; 6. 200; 7. 100; 8. 0 µg/ml.

Polarografické krivky vzniknutého furfuralu registrované v borátovom tlmivom roztoku o pH 9,3. Stanovovaná vzorka sa zmiešala s tlmivým roztokom v pomere 1 : 1. Krivky registrované od -1,2 V; 200 mV/absc.; merkurosulfátová elektróda;  $h = 60$  cm;  $S = 1/5$ ;  $t = 20$  °C.

použitia polarografie na stanovenie *D*-erythro-2-pentulózy vedľa *D*-arabinózy a *D*-ribózy je na obr. 6. Polarografiu možno dať v niektorých prípadoch prednosť, pretože je použiteľná aj za prítomnosti látok, ktoré neumožňujú použitie spektrofotometrie. Ďalej z polarogramov (5, 6) vidieť, že na registráciu kriviek sa použila pomerne vysoká citlivosť galvanometra. Optimálna koncentrácia *D*-erythro-2-pentulózy leží v rozsahu 0,5–5 mg/ml, čo znamená, že polarografiu možno lepšie využiť pri vyšších koncentráciách *D*-erythro-2-pentulózy. Z uvedeného vyplýva, že spektrofotometria a polarografia sa v danom prípade nielen nahrádzajú, ale predovšetkým aj dopĺňajú.

Ďakujeme M. Saliniovovej, A. Kiškovi a A. Sedlákovi za technickú pomoc.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ *D*-ЭРИТРО-2-ПЕНТУЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ *D*-АРАБИНОЗЫ И *D*-РИБОЗЫ

М. Федоронько, К. Линек

Химический институт Словацкой академии наук,  
Братислава

В работе нашли, что *D*-эритро-2-пентулоза дегидратируется на фурул в водных растворах серной кислоты при 100° гораздо быстрее, чем *D*-арабиноза и *D*-рибоза. Образование фурула из *D*-эритро-2-пентулозы при избытке кислоты описывается

кинетическим уравнением скорости реакций первого порядка. Действительная константа скорости образования фуурола равна  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин.}^{-1}$  при температуре  $100^\circ$ . На основе полученных кинетических данных были найдены оптимальные условия для аналитического определения D-эритро-2-пентулозы в присутствии D-арабинозы и D-рибозы. Они заключаются в нагревании приведенной смеси на кипящей водяной бане в 0,4 N растворе серной кислоты в течение 15 минут. Получившийся из D-эритро-2-пентулозы фуорол определялся или же прямо спектрофотометрически при длине волны 278 нм или же полярографически в боратном буфере при pH 9,3. Средняя абсолютная ошибка определения самой D-эритро-2-пентулозы этими двумя методами в интервале 20—500  $\mu\text{г/мл}$  не превышает  $\pm 3 \mu\text{г}$ . Ошибка определения D-эритро-2-пентулозы в присутствии D-арабинозы и D-рибозы в интервале 70—500  $\mu\text{г/мл}$  является меньше, чем  $\pm 5 \mu\text{г}$  при общей концентрации смеси сахаров 500  $\mu\text{г/мл}$ .

*Preložila T. Dillingerová*

## BESTIMMUNG VON D-ERYTHRO-2-PENTULOSE NEBEN D-ARABINOSE UND D-RIBOSE

M. Fedoroňko, K. Linek

Chemische Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, daß D-Erythro-2-pentulose in wäßrigen Schwefelsäurelösungen bei  $100^\circ\text{C}$  unverhältnismäßig rascher zum Furfurol dehydratisiert als D-Arabinose und D-Ribose. Die Bildung von Furfurol aus D-Erythro-2-pentulose bei einem Überschuß von Säure richtet sich nach der für die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung gültigen Gleichung. Die wahre Geschwindigkeitskonstante der Entstehung von Furfurol ist  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$ . Auf der Grundlage der erhaltenen kinetischen Angaben wurden die optimalen Bedingungen der analytischen Bestimmung von D-Erythro-2-pentulose neben D-Arabinose und D-Ribose ausgearbeitet. Sie beruhen in einem Erhitzen des angeführten Gemisches auf einem siedenden Wasserbad in einer 0,4 N Schwefelsäurelösung während der Dauer von 15 Min. Das durch diese Reaktion aus D-Erythro-2-pentulose entstandene Furfurol wird entweder direkt spektrophotometrisch bei einer Wellenlänge von 278 nm, oder polarographisch im Boratpuffer bei pH 9,3 bestimmt. Der durchschnittliche absolute Fehler der Bestimmung der D-Erythro-2-pentulose nach diesen beiden Methoden im Bereich von 20—500  $\mu\text{g/ml}$  übersteigt nicht  $\pm 3 \mu\text{g}$ . Der Fehler der Bestimmung von D-Erythro-2-pentulose in Gegenwart von D-Arabinose und D-Ribose im Bereich von 70—500  $\mu\text{g/ml}$  ist niedriger als  $\pm 5 \mu\text{g}$  bei einer Gesamtkonzentration des Gemisches der Zucker von 500  $\mu\text{g/ml}$ .

*Preložil K. Ullrich*

## LITERATÚRA

1. Pascu E., Hiller L. A., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 523 (1948).
2. Ikawa M., Niemann C., *J. Biol. Chem.* **180**, 923 (1949).
3. Bandow F., *Biochem. Z.* **294**, 124 (1937).



4. Love R. M., *Biochem. Z.* **55**, 126 (1953).
5. Rice F. A. H., Fishbein L., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1005 (1956).
6. Bethge P. O., *Svensk Papperstidn.* **63**, 813 (1960).
7. Hurd C. D., Isenhour L. L., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 317 (1932).
8. Pervier N. C., Gortner P. A., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 1167 (1923).
9. Pervier N. C., Gortner R. A., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 1255 (1923).
10. Fuchs L., *Monatsh. Chem.* **81**, 70 (1950).
11. Aeschlimann F., Bethge P. O., Eggers J. H., *Z. anal. Chem.* **161**, 324 (1958).
12. Borrow A., Jefferys E. G., *Analyst* **81**, 598 (1956).
13. Aeschlimann F., Bethge P. O., Eggers J. H., *Z. anal. Chem.* **172**, 241 (1960).
14. Vasseur E., *Acta Chem. Scand.* **2**, 693 (1948).
15. Tomada M., *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) **11**, 809 (1963).
16. Bridges R. R., *Anal. Chem.* **24**, 2004 (1952).
17. Kulka R. G., *Biochem. J.* **63**, 542 (1956).
18. Dische Z., Borenfreund E., *J. Biol. Chem.* **192**, 583 (1951).
19. Kowbakany G. N., *Advances Carbohydr. Chem.* **9**, 303 (1954).
20. Glatthaar C., Reichstein T., *Helv. Chim. Acta* **18**, 80 (1935).
21. Wiesner K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **12**, 64 (1947).

Do redakcie došlo 25. 1. 1965

*Adresa autorov:*

*Inž. Michal Fedoroňko, CSc., inž. Kazimír Linek, CSc., Chemický ústav SAV,  
Bratislava, Dúbravská cesta.*