



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223440

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 H 13/02

(22) Přihlášeno 11 02 82

(21) (PV 953-82)

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

[75]

Autor vynálezu

ČAPEK KAREL ing. CSc., ČAPKOVÁ JINDRA ing., KVAPILOVÁ EVA,
PRAHA, VYDRA TOMÁŠ, ČERNOŠICE, BLÁHOVÁ MARKÉTA ing.,
RANNÝ MOJMÍR ing. CSc., PRAHA

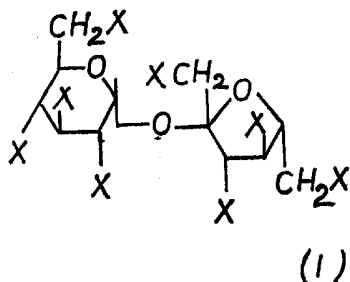
[54] Způsob výroby esterů sacharosy s karboxylovými kyselinami

1

2

Tyto estery se uplatní jako tensidy, změkčovadla, tužidla vodního skla pro přípravu forem ve slévárenském průmyslu nebo při výrobě kopolymerů. Výroba spočívá v tom, že na roztok okta-O-acyl-sacharosy se působí oxidem hlinitým impregnovaným hydroxidy, methoxidy nebo uhličitany alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin v množství 1 až 15 % hmot. za teploty 0 až 70 °C, v požadovaném stupni deacylace se reakční směs zneutralizuje a vzniklá směs se případně dělí chromatograficky nebo roztřepáním mezi vodu a s vodou nemísitelné rozpouštědlo. Vzniklou směs možno též použít k určitým účelům přímo.

Vynález se týká způsobu výroby esterů sacharosy s karboxylovými kyselinami obecného vzorce I,



kde

X je hydroxylová skupina nebo RCOO, kde R značí alkyl nebo alkenyl, nebo alkinyl s jedním až devatenácti atomy uhlíku, přičemž nejméně jedna a nejvíce sedm skupin X značí skupinu hydroxylovou.

Sacharosa obsahuje ve své molekule 8 hydroxylových skupin, z nichž každá může být esterifikována. Tak například působením chloridu nebo anhydridu kyseliny octové na sacharosu vzniká její okta-O-acetyl-derivát (obecný vzorec, kde všech 8 skupin X značí skupinu RCOO, R značí methyl). Zatímco sacharosa je hydrofilní, její okta-O-acetyl-derivát je látka hydrofobní. Estery sacharosy, obsahující ve své molekule současně několik skupin acylových a několik skupin hydroxylových, mají vlastnosti odvislé od počtu těchto skupin a od charakteru acylových skupin. Tyto estery nacházejí řadu uplatnění: lze jich použít jako tensidy, změkčovadla, tužidla vodního skla pro přípravu forem ve slévárenském průmyslu nebo při výrobě kopolymerů. Největší perspektivu mají tyto látky jako meziprodukty pro výrobu derivátů sacharosy, ať již pro účely vědecké, nebo pro průmyslovou praxi (například výroba pesticidů a chemoterapeutik na bázi sacharosy). Volné hydroxylové skupiny těchto látek lze totiž podrobit celé řadě reakcí, kterým podléhají hydroxylové skupiny jednoduchých alkoholů, například alkylaci, esterifikaci nebo oxidaci, a z reakčních produktů, pokud je to nutné či vhodné, lze acylové skupiny snadno odstranit například katalytickou deesterifikací. Pro přípravu derivátů sacharosy s několika O-acylovými skupinami, tedy pro přípravu látek vyjádřených obecným vzorcem, existují v zásadě dva postupy. Podle prvního se na roztok sacharosy v N,N-dimethylformamidu nebo dimethylsulfoxidu působí estery karboxylových kyselin za přítomnosti báze katalyzátorů. Při druhém postupu se ze sacharosy nejprve připraví vhodný derivát, obsahující na jedné nebo více hydroxylových skupinách sacharosy chránící skupiny, snadno se odštěpující v kyselém prostředí (například skupinu trifenylmethyllovou, isopropylidenovou, benzylidenovou), načež se tento derivát acyluje. V dalším stupni se z acylované-

ho derivátu odstraní chránící skupiny. Oba tyto postupy mají zásadní nevýhodu v tom, že s ohledem na nerozpustnost sacharosy v běžných rozpouštědlech lze jak transesterifikaci podle prvního postupu, tak derivatizaci podle druhého postupu, provádět jen v omezeném počtu rozpouštědel (N,N-dimethylformamid, dimethylsulfoxid, pyridin). Tato rozpouštědla mají vysokou teplotu varu, takže reakční produkty se z nich dají izolovat jedině za podmínek energeticky náročných, navíc jsou drahá a některá i toxická.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob výroby esterů sacharosy s karboxylovými kyselinami obecného vzorce I, kde X je hydroxylová skupina nebo RCOO—, kde R značí alkyl nebo alkenyl nebo alkinyl s 1 až 19 atomy uhlíku, přičemž 1 až 7 skupin X značí skupinu hydroxylovou, podle vynálezu, který spočívá v tom, že se na roztok okta-O-acyl sacharosy obecného vzorce I, kde všech 8 skupin X značí RCOO, kde R má shora uvedený význam, v alkoholu, případně v methanolu nebo ve směsi methanol-organické rozpouštědlo (například dichlormethan), obsahující 1 až 99 % hmot. methanolu, působí s oxidem hlinitým, impregnovaným 1 až 15 procenty hmot. (vztaheno na hmotnost oxidu hlinitého) hydroxidů, methoxidů nebo uhličitánů alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin, při teplotě 0 až 70 °C. Za těchto podmínek se z okta-O-acyl-sacharosy postupně odštěpují její O-acylové skupiny a vzniká směs O-acylderivátů sacharosy, lišících se počtem, případně i polohou O-acylových skupin v molekule sacharosy. V závislosti na druhu a množství látky, jíž se impregnuje oxid hlinitý, na reakční době a na teplotě a v závislosti na druhu O-acylové skupiny ve výchozí okta-O-acyl-sacharose se mění složení reakční směsi, takže reakci lze řídit tak, aby dominujícím produktem v reakční směsi byla buď hepta-O-acyl-sacharosa (obecný vzorec, jedna skupina X značí skupinu hydroxylovou), hexa-O-acyl-sacharosa (obecný vzorec, dvě skupiny X značí skupinu hydroxylovou), penta-O-acyl-sacharosa (obecný vzorec, tři skupiny X značí skupinu hydroxylovou), tetra-O-acyl-sacharosa (obecný vzorec, čtyři skupiny X značí skupinu hydroxylovou) či deriváty s nižším počtem O-acylových skupin (obecný vzorec, 5 až 7 skupin X značí skupinu hydroxylovou). V požadovaném stupni deacylace se reakce zastaví neutralizací reakční směsi. Průběh reakce lze v zásadě sledovat všemi chromatografickými metodami, nejvýhodnější je však kvantitativní tenkovrstevná chromatografie s plameno-ionizační detekcí (TLC-FID), jíž lze s vysokou přesností zjistit zastoupení všech typů O-acylderivátů sacharosy, specifikovaných výše. Směs O-acylderivátů sacharosy, lišících se počtem O-acylových skupin v molekule sa-

charosy, případně i polohou O-acylových skupin na sacharosovém skeletu, lze pro některé účely použít přímo, bez separace na jednotlivé komponenty. Roztřepáním mezi vodu a s vodou se nemísící rozpouštědlo lze tuto směs rozdělit na dva podíly: deriváty sacharosy s vyšším počtem O-acylových skupin přecházejí do organického rozpouštědla, deriváty s nižším počtem O-acylových skupin do vody. Tak například směs mono- až okta-O-acetyl-sacharosy lze roztřepáním mezi chloroform a vodu rozdělit na směs penta- až okta-O-acetyl-sacharosy, přecházející do chloroformu a směs mono- až tetra-, případně penta-O-acetyl-sacharosy, přecházející do vody. Pokud je třeba směs mono- až okta-O-acyl-sacharosy rozdělit na co do počtu O-acylových skupin v molekule sacharosy homogenní frakce, lze tak učinit preparativní chromatografií, například na koloně plněné silikagelem. Na shora popsaném způsobu přípravy O-acylderivátů sacharosy je významné, že odštěpování O-acylových skupin z okta-O-acyl-sacharosy probíhá s relativně vysokou regioselektivitou. Například z 28 hexa-O-acetylderivátů sacharosy, lišících se polohou O-acetylových skupin na sacharosovém skeletu, které mohou při shora popsaném způsobu vzniknout z okta-O-acetylsacharosy, vznikají převážně dva hexa-O-acetylderiváty s volnými OH skupinami v poloze 6,4' a v poloze 6,1'. Vynález a jeho účinky jsou blíže osvětleny na dále uvedených příkladech, které nikterak neomezují jeho rozsah.

Příklad 1

Z 1 kg komerčně dostupného oxidu hlinitého (například neutrální oxid hlinitý, aktivita II podle Brockmanna) byl do kádinky odebrán podíl 80 až 100 g, ke kterému bylo přidáno 50 ml vodného roztoku, 5,0 g uhlíčitanu draselného. Po dokonalém rozmíchání byl obsah kádinky přidán k hlavnímu podílu oxidu hlinitého; takto impregnovaný oxid hlinitý byl ponechán alespoň 5 dní před použitím v zábrusové láhvi za občasného protřepání. Stejným způsobem byl oxid hlinitý impregnován louhem sodným (3% roztok, 50 ml na 1 kg oxidu hlinitého), methoxidem barnatým (5% roztok, 50 ml na 1 kg oxidu hlinitého) nebo methoxidem sodným (1,5% roztok, 50 ml na 1 kg oxidu hlinitého). K dosažení homogenizace impregnovaného oxidu hlinitého lze namísto 5denního stání čerstvě impregnovaný oxid hlinitý 10 hodin třepat na laboratorní třepačce.

Příklad 2

Do 4 baněk o objemu 100 ml bylo naváženo po 4,0 g okta-O-acetyl-sacharosy a přidáno po 30 ml bezvodého methanolu. Ke vzniklému roztoku bylo přidáno po 10 g impregnovaného oxidu hlinitého (10 g uhlíčitanu draselného v 50 ml vody na 1 kg oxi-

du hlinitého), baněk byly uzavřeny a třepány současně na laboratorní třepačce při teplotě místnosti. První z baněk byla sejmuta z třepačky po 5,5 hod., další po 10, 21 a 29 hod. Okamžitě po sejmutí z třepačky byl obsah baněk převeden na sloupec 15 g silikagelu, který byl promyt 200 ml methanolu. Neutrální eluát ze sloupce byl odpařen do sucha, k sirupovitému odparku přidáno 15 ml chloroformu a 15 ml vody a po protřepání byla chloroformová vrstva oddělena od vodné a oba roztoky odpařeny do sucha a analyzovány pomocí GLC-FID. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Směs okta-, hepta-, hexa a penta-O-acetyl-sacharosy, získaná postupem popsaným v příkladu 2, po 21hodinové reakční době byla dělena na sloupci 80 g silikagelu CH 100 až 160 μ m eluční směsí benzen-ethanol 100:1. Bylo získáno 0,195 g (8,9 % hmot.) okta-O-acetylsacharosy, 0,239 g (11 procent hmot.) hepta-O-acetyl-sacharosy, 0,951 g hexa-O-acetyl-sacharosy a 0,240 + 0,365 g (celkem 28 % hmot.) dvou penta-O-acetyl-sacharos, které se na chromatogramu TLC-FID nedělily, ale lišily se R_f hodnotou na tenké vrstvě silikagelu G v systému benzen-ethanol 100:10 (detekce postřikem 1 % hmot. roztoku síranu ceričitého o hmot. koncentraci 1 % v kyselině sírové o hmot. koncentraci 10 % a ohřátím). Počet O-acetylových skupin v jednotlivých látkách byl ověřen pomocí ^1H a ^{13}C -NMR spektroskopie.

Příklad 4

K roztoku 12,0 g okta-O-acetylsacharosy v 70 ml methanolu bylo přidáno 20 g kysličníku hlinitého, impregnovaného 50 ml louhu sodného o hmot. koncentraci 3 % (na 1 kg) a vzniklá suspenze byla míchána při 40 °C 4 hodiny, poté byla zpracována stejně, jako je popsáno v příkladu 2, namísto chloroformu byl použit 1,2-dichlorethan. Bylo získáno 7,9 g směsi O-acetylderivátů sacharosy z dichlorethanového roztoku o složení podle TLC-FID analýzy): 15,4 % hmot. okta-O-acetyl-sacharosy, 15,0 procent hmot. hepta-O-acetyl-sacharosy, 47,0 % hmot. hexa-O-acetyl-sacharosy a 24,0 % hmot. penta-O-acetyl-sacharosy. Vodný podíl o hmotnosti 2,346 g obsahoval (podle TLC-FID analýzy) 35,0 % hmot. tetra-O-acetyl-sacharosy, 31,0 % hmot. tri-O-acetyl-sacharosy, 12,5 % hmot. di-O-acetyl-sacharosy a 3,5 % hmot. mono-O-acetyl-sacharosy.

Příklad 5

K roztoku 24,5 g okta-O-oleoyl-sacharosy v 15 ml směsi dichlormethan-methanol 10:1 bylo přidáno 20 g oxidu hlinitého, im-

pregnovaného 50 ml methoxidu baranátého o hmot. koncentraci 5 % (na 1 kg oxidu hlinitého). Suspenze byla míchána 15 hodin při 45 °C, potom byl do reakční směsi uváděn plynný oxid uhličitý, směs filtrována přes fritu a zbytek na fritě promyt směsí dichlormethan-methanol 10:1. Spojené

filtráty byly odpařeny do sucha na sirup, který měl výrazné emulgační vlastnosti. Pomocí plynové chromatografie bylo zjištěno, že produkt obsahoval 12 g oleanu methylnátého, to znamená, že z výchozí okta-O-oleoyl-sacharosy se odštěpilo cca 50 % esterových skupin.

TABULKA I

Látková bilance produktů vzniklých z okta-O-acetyl-sacharosy (příklad 2)

Reakční doba (hod.)	Hmotnost CHCl ₃ podílu {g}	Okta-O- -acetyl- -sacharo sa % ^a	Hepta-O- -acetyl- -sacharo sa % ^a	Hexa-O- -acetyl- -sacharo sa % ^a	Penta-O- -acetyl- -sacharo sa % ^a	Hmotnost vod- ného podílu {g}	Penta-O- -acetyl- -sacharo sa % ^b	Tetra-O- -acetyl- -sacharo sa % ^b	Tri-O- -acetyl- -sacharo sa % ^b	Di-O- -acetyl- -sacharo sa % ^b	Mono-O- -acetyl- -sacharo sa % ^b
5,5	3,527	35,2	24,4	31,0	3,4	0,274	13,1	52,6	24,2	5,6	4,5
10	3,146	24,8	20,0	38,6	16,6	0,505	9,2	39,4	29,9	12,8	8,8
21	2,178	9,8	10,7	48,4	25,8 ^c	1,045	30,5	30,2	26,5	8,3	4,5
29	1,168	5,8	6,7	46,8	35,4 ^c	1,329	22,0	28,9	34,1	12,5	2,5

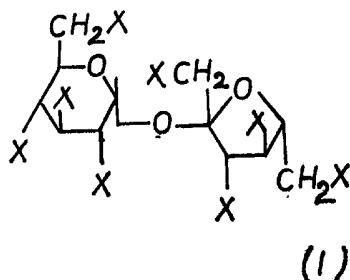
a) % vztažena na celkovou hmotnost chloroformového podílu

b) % vztažena na celkovou hmotnost vodného podílu

c) zbývající část tvořily deriváty s nižším počtem O-acetylových skupin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby esterů sacharosy s karboxylovými kyselinami obecného vzorce I,



kde

X je skupina hydroxylová nebo RCOO—, kde R značí alkyl nebo alkenyl nebo alkinyl s jedním až devatenácti atomy uhlíku,

příčemž nejméně jedna a nejvíce sedm skupin X značí skupinu hydroxylovou, vyznačující se tím, že se na roztok okta-O-acyl-sacharosy obecného vzorce (I), kde všech osm skupin X značí RCOO, kde R má shora uvedený význam, v alkoholu, například methanolu nebo ve směsi s organickým rozpouštědlem například methanol-dichlormethan, obsahující 1 až 99 % alkoholu, působí oxidem hlinitým, impregnovaným 1 až 15 % hmot. hydroxidy, methoxidy nebo uhličitany alkalických kovů nebo kovů žiravých zemin v množství 1 až 15 % hmot. za teploty 0 až 70 °C, v požadovaném stupni deacylace se reakční směs zneutralizuje, rozpouštědlo se případně odpaří a vzniklá směs látek se případně dělí chromatograficky nebo roztřepáním mezi vodu a s vodou nemísitelné rozpouštědlo.