



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.10.77 (P. 216689)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1982

Int. Cl.⁸

C07H 3/02

C07H 7/02

//C11D 1/00

Twórcy wynalazku: Witold Meissner, Ryszard Zieliński

Uprawniony z patentu: Akademia Ekonomiczna, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych glukozy o właściwościach powierzchniowo czynnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych glukozy mogących znaleźć zastosowanie do zmiany napięcia powierzchniowego roztworów wodnych.

W miarę wzrostu popytu na syntetyczne środki powierzchniowo czynne dały się odczuć bardzo ujemne skutki związane z toksycznością i niedostatecznym rozkładem biologicznym dotychczas stosowanych preparatów i ich przenikaniem poprzez ścieki do wód powierzchniowych, a stąd do wody pitnej. Dążono więc do wyeliminowania alkilobenzenosulfonianów z rozgałęzionymi bocznymi łańcuchami alifatycznymi i wprowadzenia w ich miejsce alkilobenzenów prostolańcuchowych, a także alkilosiarczanów i alkanosulfonianów. Równocześnie nastąpił znaczny wzrost produkcji stosunkowo łatwo rozkładalnych biologicznie pochodnych tlenku etylenu i tlenku propylenu. Zwrócono także uwagę na pochodne surowców pochodzenia naturalnego, między innymi cukrów. Badania dotyczyły estrów sacharozy oraz alkoksymetylowych eterów glukozy i sacharozy.

Obecnie stwierdzono, że nowe węglany glukozy o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza resztę alkilową zawierającą od 6 do 16 atomów węgla, a zwłaszcza 10 do 12 atomów węgla, a K oznacza liczbę całkowitą od 1 do 5, a zwłaszcza 1 do 2, nadają się jako składniki do środków powierzchniowo czynnych, zwłaszcza dyspergatorów i emulgatorów, lub też same albo w mieszaninie z innymi

2

mi znanymi środkami powierzchniowo czynnymi mogą wchodzić w skład różnego rodzaju preparatów dla zmiany ich napięcia powierzchniowego.

Nowe węglany glukozy o ogólnym wzorze 1 wytwarza się według wynalazku przez poddanie reakcji glukozy z chloromrówczanem alkilowym o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w środowisku rozpuszczalnika i wobec czynników wiążących kwas. Reakcję tę prowadzi się najkorzystniej w dwumetyloformamidzie w charakterze rozpuszczalnika, przy stosunku moli glukozy do chloromrówczanu alkilowego wynoszącym od 3:1 do 1:1. Reakcja przebiega dobrze w temperaturze 0–30°C, najkorzystniej 10°C.

Z mieszaniny reakcyjnej usuwa się boczne produkty reakcji, takie jak alkohole, węglany dwualkilowe i nieprzereagowaną glukozę. Najłatwiej dokonać tego przez ekstrakcję, zwłaszcza za pomocą estrów niższych kwasów tłuszczowych i alkoholi, korzystnie octanu n-butyłu a następnie wodnego roztworu chlorku sodu nasyconego n-butanolem.

Uzyskane sposobem według wynalazku nowe węglany glukozy o ogólnym wzorze 1 wykazują następujące właściwości powierzchniowo czynne i biologiczne: 0,1% wodne ich roztwory wykazują napięcie powierzchniowe 35–40 mN/m. Zdolność zwilżania względem krążka bawełnianego wynosi 0,5–2 g/dm². Emulsje typu olej w wodzie sporządzone przy użyciu węglanów glukozy jako emulgatorów są trwałe. Roztwory wodne węglanów

glukozy wykazują słabe właściwości pieniące, a uzyskane piany są niskie lecz trwałe. Węglany glukozy są trwałe w temperaturze do 110°C. W ściekach związki te podlegają biodegradacji wynoszącej w ciągu 5 dni od 65 do 75%. Na związki te wykazują wrażliwość gronkowce, niewrażliwe na ich działanie są natomiast pałeczki Gram-ujemne, *Escherichia Coli* oraz *Proteus vulgaris*.

Przykład. Do 200 cm³ dwumetyloformamidu (odwodnionego przez destylację azeotropową z benzenem) ogrzanego do temperatury 70°C wprowadzono przy ciągłym mieszaniu 31,8 g bezwodnego węglanu sodowego, a następnie powoli w ciągu około 20–30 minut wkropiono 0,15 mola chloromrówczanu dodecyłowego rozpuszczonego w 50 cm³ dwumetyloformamidu. Po jego wprowadzeniu mieszanie kontynuowano jeszcze w ciągu 60 minut, a następnie oddestylowano dwumetyloformamid pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze nie przekraczającej 70°C. Pozostałość o konsystencji gęstego żółtego syropu zadano mieszaniną 300 cm³ wody i 300 cm³ octanu n-butyli. Przez pięciokrotną ekstrakcję usunięto z produktów reakcji ubocznie powstały alkohol dodecyłowy oraz węglan dwudodecyłowy. Do powstałej mieszaniny dodano 150 cm³ gorącego wodnego roztworu 10% chlorku sodowego nasyconego butanolem oraz 350 cm³ mieszaniny 5 części wagowych n-butanolu i 1 części wagowej octanu etylu. Po wymieszaniu w rozdzielacz warstwę wodną usuwano, przemywając jeszcze kilkakrotnie fazę butanolowo-octanową roztworem solanki nasyconej butanolem o temperaturze około 60°C. Przy każdej kolejnej ekstrakcji wprowadzano 5% roztwór chlorku sodowego nasycony butanolem. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 55°C–60°C. W ten sposób usunięto z układu reakcyjnego nieprzereagowaną glukozę i sole nieorganiczne. Z warstwy butanolowo-octanowej oddestylowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Pozostałość po destylacji przekrystalizowano dwukrotnie z acetonu. Wydajność produktu po krystalizacji — około 65%. Produkt zawierał 85% jednododecyłowego węglanu glukozy i 15% dwudodecyłowego węglanu glukozy. Mieszanina ta wykazywała następujące właściwości powierzchniowo-czynne. Wartość współczynnika HLB według W. C. Griffina (*J. Soc. Cosmetic Chem.* 1949, 1 311; 1954, 5 249).

$$\text{HLB} = 20 \frac{M_h}{M} = 8,70$$

przy czym M_h = masa cząsteczkowa grupy hydrofilowej

M = średnia masa cząsteczkowa składników mieszaniny.

Napięcie powierzchniowe 0,1% wodnego roztworu wynosiło 38,3 mN/m. Zdolność zwilżania, według PN-65/C-04800, wyrażona jako stężenia wodnego roztworu mieszaniny, przy którym czas tonięcia znormalizowanego krążka tkaniny bawełnianej = 100 s, wynosi 0,5 g/dm².

Uzyskaną mieszaninę rozdzielono na składniki

metodą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej na płytkach szklanych pokrytych żel krzemionkowym G-60 firmy E. Merck według E. Staßla. Żel krzemionkowy nanoszono na płytki szklane w postaci wodnej zawiesiny. Płytki suszono w ciągu 2 godzin na powietrzu, a następnie aktywowano w ciągu 1 godziny w suszarce w temperaturze 105°C.

W celu rozdzielenia mieszaninę jedno- oraz dwudodecyłowego węglanu glukozy rozpuszczono w 96% alkoholu metylowym i dwukrotnie rozwijano ją na wyżej wymienionej warstwie żelu krzemionkowego, stosując jako mieszaninę rozwijającą układ benzen:etanol 93:7.

Wyniki oznaczeń identyfikacyjnych

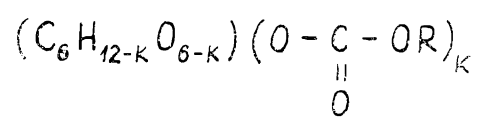
Kryterium	Jednowęglan glukozy		Dwuwęglan glukozy	
	Oznaczono	Obliczono	Oznaczono	Obliczono
Analiza elementarna:				
Zawartość C	58,4	58,1	63,7	63,5
Zawartość H	9,1	9,3	9,8	10,0
Masa cząsteczkowa (według Rasta)	388	393	594	605
% związanej glukozy	45,5	45,9	30,7	31,0
Współczynnik $F_F \cdot 100$	18	—	70	—
Temperatura mięknienia	40–41°C	—	47–49°C	—

Zastrzeżenia patentowe

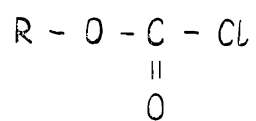
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych glukozy o właściwościach powierzchniowo-czynnych, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza resztę alkilową zawierającą 6 do 16, a zwłaszcza 10 do 12 atomów węgla, a K oznacza liczbę całkowitą od 1 do 5, zwłaszcza 1 do 2, **znamienny tym**, że glukozę poddaje się reakcji z chloromrówczanem alkilowym o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w środowisku rozpuszczalnika i w obecności czynników wiążących kwas.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku dwumetyloformamidu jako rozpuszczalnika przy stosunku glukozy do chloromrówczanu alkilowego wynoszącym 3:1 do 1:1.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że produkt oczyszcza się przez ekstrakcję za pomocą estrów niższych kwasów tłuszczowych i alkoholi, zwłaszcza octanu n-butyli, a następnie wodnego roztworu chlorku sodu nasyconego n-butanolem.



wzór 1



wzór 2