



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1562 63

Int.Cl.³

3(51) C 07 H 13/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 H/ 2275 80 6

(22) 12.02.81

(44) 11.08.82

(71) ADW DER DDR, BERLIN;DD;

(72) MIETH, GERHARD,DR. DIPL.-LEBENS-M.-CHEM.;WEISS, ARMIN,DR. DIPL.-CHEM.;
BEHRENS, HEIDEMARIE,DIPL.-CHEM.;POHL, JOACHIM,DR. DIPL.-LEBENS-M.-CHEM.;DD;
BRUECKNER, JUERGEN,DR. DIPL.-LEBENS-M.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR, ZI FÜR ERNÄHRUNG, PATENTBUERO, 1505 BERGHÖLZ/REHBRUECKE,
A.-SCHEUNERT-ALLEE 114/116

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENHYDRAT-FETTSÄUREESTERN

(57)Die Erfindung betrifft die Herstellung von Kohlenhydrat-Fettsäureestern unterschiedlichen Substitutionsgrades, die in der Humanernährung, speziell als Emulgatoren und Fettsäureaustauscher und in der kosmetischen-, pharmazeutischen und Waschmittelindustrie als oberflächenaktive Agenzien einsetzbar sind. Erfindungsgemäß werden acetylierte Kohlenhydrate in homogener Phase mit Fettsäurealkylestern umgeestert. Die eingesetzten acetylierten Kohlenhydrate können dabei in einem ersten Reaktionsschritt aus dem Kohlenhydrat und Acetanhydrid hergestellt werden. Bei den Kohlenhydrat-Fettsäureestern handelt es sich vorzugsweise um die Penta- bis Octaester von Mono- Oligosacchariden der Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen.

Erfinder: Dr. Gerhard Mieth
Dr. Armin Weiß
Heidemarie Behrens
Dr. Joachim Pohl
Dr. Jürgen Brückner

Verfahren zur Herstellung von Kohlenhydrat-Fettsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenhydrat-Fettsäureestern unterschiedlichen Substitutionsgrades durch Veresterung und Umesterung. Die Produkte sind in der Humanernährung, speziell als Emulgatoren und Fettaustauscher und in der kosmetischen-, pharmazeutischen und Waschmittelindustrie als oberflächenaktive Agenzien einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Partiell substituierte Fettsäureester von Kohlenhydraten, insbesondere Mono- und Diester von Mono- und Oligosacchariden, sind neben ihrem bevorzugten Anwendungsgebiet in der pharmazeutischen und Leichtindustrie auch in der Lebensmittelindustrie als Emulgatoren, Kristallisationsinhibitoren und Dispergierhilfsmittel von potentielllem Interesse. Total substituierte Fettsäureester von Kohlenhydraten, vornehmlich von Polysacchariden, haben im weiteren als

Dickungsmittel für Überzugsmassen, Torten- und Pastetenfüllungen sowie als Kaugummigrundmasse eine gewisse Bedeutung erlangt. Neue Applikationsmöglichkeiten betreffen den Einsatz der Fettsäuretotalester löslicher Kohlenhydrate als Pseudofette.

Darunter werden unverdauliche und somit akalorische Verbindungen mit fettähnlichen Gebrauchseigenschaften verstanden, die bei bestimmten medizinischen Indikationen, wie Adipositas und Hypercholesterinämie, als Substitute für Nahrungsfette verwendet werden können. Für die Synthese der genannten Verbindungsklassen ist eine Reihe von Verfahrensvorschlägen unterbreitet worden, wie die direkte Veresterung von Kohlenhydraten mit Fettsäuren, Säurechloriden und Säureanhydriden, der Umsatz von N,N'-Carbonyldiimidazol mit Fettsäuren und Kohlenhydraten und die Umesterung von Fettsäuremethylestern oder -arylestern mit Kohlenhydraten.

Im Rahmen der Erfindung relevante Verfahren zur Herstellung der Fettsäurepartialester von Kohlenhydraten sind einmal die durch basische Katalysatoren aktivierte Umesterung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart von Dimethylsulfoxyd und Dimethylformamid und entsprechende Umsetzungen in heterogener Phase, zum anderen die acidolytische Umesterung von Kohlenhydraten mit Acetanhydrid und Fettsäuren in Gegenwart eines sauren Katalysators und die Veresterung eines Kohlenhydrat-Borat-Komplexes mit Fettsäurechloriden.

Bei der Synthese der Fettsäuretotalester von Kohlenhydraten hervorzuhebende Verfahren basieren gleichfalls auf Veresterung mit Fettsäurechloriden oder basischer Umesterung in Dimethylacetamid sowie auf Umesterung mit Fettsäuremethylestern und Alkalimetallseifen in der Schmelze, wobei Merkmal der letztgenannten Verfahren die Anwendung hoher Temperaturen und verminderter Drücke ist.

Der gravierende Nachteil aller für die zugrundeliegende Zielstellung in Betracht zu ziehenden Umesterungsverfahren besteht entweder in der Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten oder der Anwendung von toxischen Lösungsmitteln, wodurch die Ausbeute an gewünschten Endprodukten beeinträchtigt und/oder ein hoher Reinigungsaufwand erforderlich wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht demzufolge darin, ein effektives Verfahren zur Synthese von Fettsäureestern löslicher Kohlenhydrate mit unterschiedlichem Veresterungsgrad und variablen Gebrauchseigenschaften aufzuzeigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, wonach sowohl Partial- als auch Totalester löslicher Kohlenhydrate mit Fettsäuren unterschiedlicher Kettenlänge unter Vermeidung toxischer Lösungsmittel und in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Synthese von Fettsäureestern löslicher Kohlenhydrate mit unterschiedlichem Substitutionsgrad, vorzugsweise der Penta- bis Octaester von Mono- und Oligosacchariden mit Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen, wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß acetylierte Kohlenhydrate in homogener Phase katalytisch mit Fettsäurealkylestern umgeestert werden, wobei die eingesetzten Acetate gegebenenfalls aus dem Kohlenhydrat und Acetanhydrid erst hergestellt werden.

Es wurde nämlich gefunden, daß acetylierte Kohlenhydrate sich katalytisch leicht mit Fettsäurealkylestern, vorzugsweise Methylestern, umestern lassen. Beide Reaktionskomponenten lösen sich leicht ineinander oder weisen eine hohe Löslichkeit in aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln auf, so daß die Umesterung in homogener Phase so-

wohl in Gegenwart als auch Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden kann.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise gestattet eine günstige Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichtes, da das bei der Umesterung gebildete leicht flüchtige Alkylacetat, vorzugsweise Methylacetat, in einfacher Weise aus dem Reaktionssystem entfernt werden kann. Dadurch erübrigt sich sowohl die sonst übliche Anwendung stark polarer toxischer Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd oder Dimethylacetamid, und es entfällt die Anwendung höherer Temperaturen und längerer Reaktionszeiten, so daß Nebenreaktionen unterdrückt und einfache Reinigungsoperationen zur Gewinnung der Syntheseprodukte, wie eine Lösungsmittelfraktionierung, anwendbar sind.

Als Vorteil der beschriebenen Synthese ist weiterhin anzusehen, daß die erforderlichen Acetate in einfacher Weise zugänglich und kommerziell, z. B. als Bitterstoffe für Getränke, verfügbar sind. Auch lassen sich durch Anwendung spezifischer Katalysatoren, angepaßter Reaktionsbedingungen und Reaktionspartner gezielt Produkte unterschiedlicher Zusammensetzung, d. h. mit variablen Veresterungsgrad und mit unterschiedlichen konstituierenden Fettsäuren sowie Kohlenhydraten herstellen, die verschiedenartigste Anwendungen ermöglichen.

Erfindungsgemäß werden acetylierte Kohlenhydrate, vorzugsweise deren Penta- bis Octaester, durch basen- oder säurekatalysierte Veresterung von Kohlenhydraten mit Acetanhydrid im wäßrigen oder wasserfreien Milieu bei einem Mol-Verhältnis von 1 : 5 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 6 bis 1 : 8, in Gegenwart von 1,0 bis 10,0, vorzugsweise 3 bis 5 Gewichtsprozent eines Katalysators Temperaturen von 80 bis 130 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C, und Reaktionszeiten von 2 bis 10 h, vorzugsweise 5 bis 6 h, hergestellt.

In einer zur Herstellung hochsubstituierter Fettsäureester

von Kohlenhydraten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die entsprechenden Essigsäureester, vorzugsweise deren Penta- bis Octaester, in einem molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 10 mit Fettsäurealkylestern in Gegenwart von 0,2 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 Gewichtsprozent eines basischen Katalysators, vorzugsweise Natriummethylat, einer 2 bis 10stündigen, vorzugsweise 4 bis 8stündigen Reaktion bei Temperaturen von 60 bis 120 °C, vorzugsweise 80 bis 100 °C, unterworfen.

In einer anderen für die Herstellung niedersubstituierter Fettsäureester von Kohlenhydraten bevorzugten Ausführungsform werden demgegenüber die entsprechenden Essigsäureester, vorzugsweise deren Penta- bis Heptaester, in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 3 in Gegenwart von 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,5 Gewichtsprozent eines basischen Katalysators, vorzugsweise Kaliumkarbonat, einer 5 bis 15stündigen, vorzugsweise 8 bis 12stündigen Reaktion bei Temperaturen von 80 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C unterworfen.

Die Erfindung wird in nachstehenden Beispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

3,42 g (0,01 mol) Saccharose werden mit 10,2 g (0,1 mol) Acetanhydrid und 0,6 g (0,01 mol) Eisessig unter Rühren und Rückfluß innerhalb von 1 h auf 120 °C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Stehen über Nacht bei 4 °C wird die abgetrennte, sirupöse organische Phase in 20 ml Essigsäuremethylester aufgenommen und mit 5 %iger Kochsalzlösung neutral gewaschen. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung des nach Abdampfen des Lösungsmittels resultierenden Rohproduktes an Kieselgel mit Äther/Äthylacetat (V/V 20/1) als Elutionsmittel werden 5,1 g

Saccharoseoctaacetat (VZ 660) erhalten, was einer Ausbeute von ca. 75 % entspricht.

6,78 g (0,01 mol) Saccharoseoctaacetat werden mit 21,6 g (0,8 mol) Palmitinsäuremethylester und 0,28 g (1 Gewichtsprozent) Natriummethylat 5 h auf 100 °C erhitzt, wobei gebildetes Methylacetat abdestilliert wird. Die erkaltete Reaktionsmischung wird dreimal mit je 10 ml Äthanol zwecks Entfernung nichtumgesetzter Reaktionspartner und niedrigsubstituierter Saccharoseester extrahiert. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung des Abdampfrückstandes an Kieselgel mit Hexan/Äthylacetat (V/V = 10/1) als Elutionsmittel resultieren 7,56 g Saccharoseoctapalminat (VZ 200), was einer Ausbeute von ca. 36 % entspricht.

Beispiel 2

3,42 g (0,01 mol) Saccharose werden in 5 ml Wasser gelöst, und bei 15 °C werden unter Rühren ca. 100 ml 6 %ige Natronlauge und 10,2 g (0,1 mol) Acetanhydrid langsam hinzugefügt, wobei der pH-Wert zwischen 8 und 10 gehalten wird. Danach wird der pH-Wert auf 6,8 bis 7,4 eingestellt und 2 h konstant gehalten. Die abgetrennte, sirupöse organische Phase und der Chloroformextrakt der wäßrigen Phase werden nach dem Abdampfen in 100 ml Methanol gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne gebracht. Nach säulenchromatographischer Fraktionierung des Rohproduktes an Kieselgel mit Äther/Äthylacetat (V/V = 20/1) als Elutionsmittel resultieren 2,2 g Saccharosehexaacetat (VZ 560), was einer Ausbeute von ca. 37 % entspricht.

5,94 g (0,01 mol) Saccharosehexaacetat wird mit 2,7 g (0,01 mol) Palmitinsäuremethylester und 0,05 g (0,5 Gewichtsprozent) Kaliumkarbonat 10 h auf 120 °C erhitzt, wobei gebildetes Methylacetat abdestilliert wird. Die erkaltete Reaktionsmischung wird dreimal mit je 10 ml n-Butanol und gesättigter Kochsalzlösung (V/V = 1/1) ausgeschüttelt und die abgetrennten butanolischen Extrakte

227580 6 7

werden nach Abdampfen säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Äthylalkohol ($V/V = 5/1$) als Elutionsmittel fraktioniert. Es resultieren 3,7 g Saccharosemonopalminat (VZ 96), was einer Ausbeute von ca. 63 % entspricht.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenhydrat-Fettsäureestern unterschiedlichen Substitutionsgrades, vorzugsweise der Penta- bis Octaester von Mono- und Oligosacchariden mit Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen, durch Veresterung und Umesterung, dadurch gekennzeichnet, daß acetylierte Kohlenhydrate in homogener Phase mit Fettsäurealkylestern umgeestert werden, wobei die eingesetzten acetylierten Kohlenhydrate gegebenenfalls in einem ersten Reaktionsschritt durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Kohlenhydrat erhalten werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acetylierung der Kohlenhydrate in wasserfreiem oder wäbrigem Milieu mit Acetanhydrid in Gegenwart von Säuren oder Basen als Katalysatoren erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung der acetylierten Kohlenhydrate mit Fettsäurealkylestern, vorzugsweise mit Fettsäuremethylester, in Gegenwart basischer Katalysatoren erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acetylierung bei einem Molverhältnis von Kohlenhydrat zu Acetanhydrid von 1 : 5 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 6 bis 1 : 8, in Gegenwart von 1,0 bis 10,0, vorzugsweise 3 bis 5 Gewichtsprozent eines Katalysators Temperaturen von 80 bis 130 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C, und Reaktionszeiten von 2 bis 10 h, vorzugsweise 5 bis 6 h, erfolgt, und dabei vorzugsweise Penta- bis Octaester gebildet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung der Acetylester bei einem Molverhältnis von Acetylester zu Fettsäurealkylester von 1 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 3, in Gegenwart von 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,5 Gewichtsprozent eines

Katalysators, Temperaturen von 80 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C und Reaktionszeiten von 5 bis 15 h, vorzugsweise 8 bis 12 h erfolgt, und dabei vorzugsweise Mono- bis Triester gebildet werden.

6. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung der Acetylcster bei einem Molverhältnis von Acetylcster zu Fettsäurealkylester von 1 : 5 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 10, in Gegenwart von 0,2 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 Gewichtsprozent eines Katalysators, Temperaturen von 60 bis 120 °C, vorzugsweise 80 bis 100 °C und Reaktionszeiten von 2 bis 10 h, vorzugsweise 4 bis 8 h, erfolgt und dabei vorzugsweise Penta- bis Octaester gebildet werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Veresterungskatalysatoren organische und anorganische Säuren oder Laugen und Basen sowie als Umesterungskatalysatoren basische Salze und Oxyde, Alkalimethylate, Alkalimetalle und Alkalihydride verwendet werden.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionskomponenten Mono- und Oligosaccharide, vorzugsweise Saccharose, und Fettsäurealkylester, vorzugsweise Methyl- und Äthylester mittel- und langkettiger Fettsäuren, eingesetzt werden.