



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 23 680 T2** 2006.07.20

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 173 409 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 23 680.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL00/00118**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 906 769.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/050388**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **31.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 239/08** (2006.01)
C12P 7/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

99200536 24.02.1999 EP

(73) Patentinhaber:

TNO Afd. Patents and Licensing, Delft, NL

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, 68165 Mannheim**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BESEMER, Cornelis, Arie, NL-3958 CC
Amerongen, NL; JETTEN, Matthijs, Jan, NL-3701
JL Zeist, NL; JASCHINSKI, Thomas, D-68169
Mannheim, DE; VAN DEN DOOL, Tako, Ronald,
NL-4102 KR Culemborg, NL**

(54) Bezeichnung: **Oxidierter Kohlenhydrate**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf oxidierte Kohlenhydrate, die hergestellt werden können unter Verwendung von Nitrosoniumionen (Oxoammoniumionen), welche ihrerseits durch Oxidation von Nitroxylradikalen, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) hergestellt werden können. Die Nitrosoniumionen können als katalytisches Oxidierungsmittel für die selektive Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden verwendet werden.

[0002] Ein solcher Prozess, in dem TEMPO auf chemischem Wege zurückoxidiert wird, ist aus einem Übersichtsartikel von De Nooy in *Synthesis* 1996, 1153–1174 und aus der WO 95/07303 bekannt. US 3,632,802 beschreibt die Oxidation von Kohlenhydraten unter Verwendung von Kaliumferrat, die primären Hydroxylgruppen werden zu Aldehydgruppen ohne die Bildung von Carboxylgruppen oxidiert. Die WO 95/12619 beschreibt die Periodatoxidation von Kohlenhydraten, die zu acyclischen Dialdehyden führt.

[0003] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die Oxidation von Alkoholfunktionen, insbesondere von primären Alkoholfunktionen, unter Verwendung von Nitrosoniumionen ausgeführt werden kann, ohne auf Chlor basierende Oxidationsmittel zu verwenden, und unter Verwendung von Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff als am Ende stehendes Oxidationsmittel. Die Oxidation wird durchgeführt unter Verwendung von Übergangskomplexen von Übergangsmetallen und einem Komplexmierungsmittel als Zwischenoxidationsmittel. Die Oxidation führt, wenn sie mit primären Alkoholen durchgeführt wird, zu der Bildung von Aldehyden. Die Aldehyde können in (Halb)acetalform und verwandten Strukturen vorliegen. Das Verfahren ist besonders geeignet für die Oxidation von Kohlenhydraten, die primäre Alkoholfunktionen besitzen. Die oxidierten Kohlenhydrate der Erfindung werden weiterhin definiert durch die kennzeichnenden Merkmale der abhängigen Ansprüche.

[0004] In der folgenden Beschreibung wird nur der Einfachheit halber auf TEMPO verwiesen, aber darunter soll verstanden werden, dass andere geeignete Nitroxyle, zum Beispiel organische Nitroxylverbindungen, in denen α -H-Atome fehlen, wie 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin-N-oxyl (PROXYL), 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Acetamido-TEMPO und Derivate davon, und solche, wie sie in der WO 95/07303 beschrieben sind, für TEMPO eingesetzt werden können. Diese Di-tert-alkylnitroxyle sind besonders geeignet für die selektive Oxidation primärer Alkohole zu Aldehydfunktionen, insbesondere in der Anwesenheit von sekundären Alkoholfunktionen, die nicht oxidiert werden sollen. Weniger sterisch gehinderte Nitroxyle, beispielsweise 4,4-Dimethyloxazolidin-N-oxyl (DOXYL), sind für die bevorzugte Oxidation sekundärer Alkoholfunktionen zu Ketofunktionen

geeignet, zum Beispiel bei der Produktion von Ketostärke. Die aktive oxidierende Spezies ist das Nitrosoniumion (Oxoammoniumion $> N^+ = O$), das in situ durch die Oxidation der entsprechenden Hydroxylamine und Nitroxylradikale hergestellt wird. Falls es gewünscht wird, kann die Reaktion in zwei Stufen ausgeführt werden, die Darstellung des Nitrosoniumions als erste und die Oxidation der Alkoholfunktion als zweite.

[0005] Eine katalytische Menge Nitroxyl beträgt bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den primären Alkohol oder 0,1 bis 25 Mol-% bezogen auf den primären Alkohol. Das Nitroxyl kann auch immobilisiert vorliegen, beispielsweise durch die Bindung der Hydroxyl-Gruppe des 4-Hydroxy-TEMPO's an einen geeigneten Träger, oder in Form eines polymeren Nitroxyls wie: $-(CH_3)_2C-NO-C(CH_3)_2-A-)_n-$, worin A eine Alkyl-Gruppe und/oder ein Heteroatom sein kann, und n eine Zahl von beispielsweise 10 bis zu mehreren Hunderten.

[0006] Das Verfahren zur Herstellung der Kohlenwasserstoffe der Erfindung führt zunächst zur Oxidation der primären Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden. Falls benötigt, können die primären Produkte weiter zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert werden durch die Verwendung bekannter Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Chlorit, Wasserstoffperoxid oder durch die Oxidation mittels TEMPO unter drastischeren Bedingungen wie erhöhten Temperaturen, beispielsweise von 40 bis 80°C, oder in dem sie den Reaktionsbedingungen länger ausgesetzt werden. Wahlweise kann das Aldehyd/Carbonsäure-Verhältnis durch die Verwendung relativ niedriger pH-Werte (z.B. pH 3 bis 7), durch kontrollierte Zugabe von Oxidationsmittel, durch Erniedrigung der Sauerstoffkonzentration erhöht werden, oder indem erst die Nitrosoniumionenlösung hergestellt wird (Zweistufen-Prozess).

[0007] Das vorliegende Verfahren ist besonders geeignet zur selektiven Oxidation von primären Hydroxylgruppen in Alkoholen, die eine sekundäre Alkoholfunktion zusätzlich zu der primären Alkoholfunktion besitzen, solche wie 1,6-Oktandiol, 1,9-Oktadekandiol, Steroidhormone, Zuckeralkohole, Glykoside (Vorläufer von Geschmacksstoffen), und insbesondere Kohlenhydrate, die primäre Alkoholfunktionen aufweisen. Die Kohlenhydrate können Monosaccharide wie Glukose, Fruktose, Disaccharide wie Sukrose, Maltose, Laktose, Oligosaccharide und Polysaccharide sein. Die Oligo- und Polysaccharide können von jeder Art sein, zum Beispiel Glukane wie Stärke, Bestandteile der Stärke (d.h. Amylose, Amylopectin, Dextrine), Pullulan (α -1,4- α -1,4- α -1,6-Glukan), Chitin, Lichenin etc., Furanofruktane wie Inulin und Levian, Galaktane, Arabinogalaktane, Furanoidpentosane (Xylane), (Galakto)mannane (Guar, Johannisbrot-

mehl), bakterielle Exo-Polysaccharide (EPS) und ähnliche und Derivate von solchen Kohlenhydraten wie Hydrolysate. Diese Oligo- und Polysaccharide schließen Heterosaccharide ein, das heißt solche, die andere strukturelle Einheiten aufweisen, sogar wenn diese anderen Einheiten selbst keine primären Hydroxylgruppen besitzen dürfen wie Uronsäure-Einheiten z.B. in Xanthan und Kohlenhydraten, die von Algen abgeleitet sind. Die erfindungsgemäßen Kohlenhydrate schließen Glykoside und andere geschützte Kohlenhydrate ein. Weitere Beispiele sind Glykonsäuren wie Laktobionsäure-Deltalacton, das zu Glykarsäure oxidiert werden kann und ähnliche.

[0008] Eine andere Gruppe von Verbindungen, die für die Oxidation nach dem vorliegenden Verfahren geeignet ist, besteht aus hydroxyalkylierten Kohlenhydraten wie Hydroxypropylstärke oder Hydroxyethylinulin, die zu einer alternativen Route für die Herstellung von Formylalkyl-Kohlenhydraten führen. Andere Kohlehydratsubstrate, in denen wenigstens ein Teil der (6-)Hydroxymethylgruppen intakt sind, schließen beispielsweise (2- und 3) Carboxymethyl-Kohlenhydrate ein.

[0009] Die Oxidation von primären hydroxylgruppenhaltigen Kohlenhydraten führt zu den entsprechenden Aldehyd enthaltenden Kohlenhydraten und, falls gewünscht, zu Carbonsäuren mit intakten Ringsystemen. Beispiele schließen α -1,4-Glukan-6-aldehyde, β -1,4-Glukan-6-aldehyde, β -2,1-Fruktan-6-aldehyde und β -2,6-Fruktan-1-aldehyde ein. Diese Produkte sind nützliche Zwischenstufen für funktionelle Kohlenhydrate, in denen die Aldehydgruppen weiter reagieren mit beispielsweise Aminoverbindungen und ähnlichen. Sie sind ebenfalls nützliche Zwischenstufen für vernetzte Kohlenhydrate, in denen die Aldehydgruppen beispielsweise mit Diaminreaktionen weiter reagierten.

[0010] Die zu verwendenden Katalysatoren sind Komplexe von Übergangsmetallen, das bedeutet Koordinationsverbindungen zwischen einem Übergangsmetall und einem organischen Molekül als Komplexierungsmittel, das ein oder mehrere freie Elektronenpaare besitzt, insbesondere Stickstoffverbindungen. Geeignete Stickstoffverbindungen schließen Aminosäuren, Phenanthroline und andere Polyamine ein. Ein Polyamin, das einen Komplex mit dem Übergangsmetall bildet, wird verstanden als sich beziehend auf Verbindungen, die wenigstens zwei Stickstoffatome enthalten, die durch wenigstens zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Bevorzugt enthalten die Polyamine wenigstens drei Stickstoffatome, die jeweils durch zwei oder mehr Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, besonders durch zwei oder drei, ganz besonders durch zwei Kohlenstoffatome. An die verbleibenden Valenzen des Stickstoffatoms sind bevorzugt kleine Alkylgruppen gebunden, insbesondere Methyl. Es ist ebenso

möglich, dass die Polyamine Ether oder Alkoholfunktionen aufweisen. Die Polyamine können linear oder cyclisch sein. Die Polyamine sollten alkalisch sein, das heißt sie sollten keine Säurefunktionen enthalten. Beispiele für Polyamine, die verwendet werden können, sind 2,2'-Bipyridyl, 2,2'-Bipyrrol, 2-(Dimethylaminomethyl)pyridin, Tetramethylethylenediamin, Pentamethyldiethylenetriamin, 1,4-Dimethylpiperazin, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazonan (= Triazacyclononan), 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazenan, 1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-Tetraazacyclododecan, 1,2-bis(4-Methyl-1-piperazinyl)-ethan, 1,2-bis(4,7-Dimethyl-1,4,7-triazonan-1-yl)ethan, und die entsprechenden Verbindungen, in denen eine oder mehrere der genannten Methylgruppen ersetzt worden sind durch beispielsweise Ethylgruppen. Es ist ebenso möglich, Porphin und andere Porphyrine und entsprechende makrocyclische Polyaminverbindungen zu verwenden. Histidin und vergleichbare Aminosäuren, die ein zusätzliches Stickstoffatom tragen, und ihre Oligopeptide wie Histidyl-Histidin sind andere Beispiele für geeignete Komplexierungsmittel. Bevorzugt werden Verbindungen des Bipyridyltyps, des Triazonantyps und Amine, deren verbleibende Valenzen mit Methylgruppen verbunden sind, verwendet. Die für die Neutralität der Komplexe benötigten Gegenionen können allgemein bekannte, bevorzugt nicht-toxische Gegenionen wie Oxid, Halogenid, Perchlorat, Acetylacetonat, Nitrat, Sulphat und ähnliche sein.

[0011] Die in den Metallkomplexen zu verwendenden Übergangsmetalle schließen insbesondere diejenigen der vierten Periode des Periodensystems der Elemente von Vanadium bis Zink, insbesondere Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, ganz besonders bevorzugt Mangan, Eisen, Kobalt und Kupfer ein. Die entsprechenden Metalle der höheren Perioden können ebenfalls verwendet werden wie insbesondere Ruthenium. Die Metallkomplexe benötigen Wasserstoffperoxid, Alkyl- und Ar(alk)yl-Hydroperoxide (solche wie tert-Butylperoxid), Sauerstoff oder Chlorit als am Ende stehenden Elektronenakzeptor. Geeigneter Weise werden für ein Metallatom 2 bis 4 Stickstoffatome des Komplexierungsmittels verwendet.

[0012] Der Metallkomplex kann in katalytischer Menge verwendet werden, beispielsweise in etwa äquimolarer Menge bezüglich der Nitroxylverbindung. Geeignete Mengen an Metallkomplex liegen beispielsweise zwischen 1 bis 25 Mol-%, bezogen auf den zu oxidierenden Alkohol.

[0013] Das Verfahren zur Herstellung der oxidierten Kohlenhydrate der Erfindung kann unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden, beispielsweise bei pH-Werten zwischen 5 und 10, und Temperaturen zwischen 15 und 60°C (beides hängt von dem jeweiligen Metallkomplex ab). Das Reaktions-

medium kann ein wässriges Medium oder ein homogen gemischtes Medium, beispielsweise eine Mischung aus Wasser und einem sekundären oder tertiären Alkohol oder eine Ether/Wassermischung, oder ein heterogenes Medium, beispielsweise eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel wie einem hydrophoben Ether, einem Kohlenwasserstoff oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff sein. In letzterem Fall können der Metallkomplex und/oder das Nitroxyl und das Oxidationsmittel in der wässrigen Phase vorliegen und das Alkoholsubstrat und das Aldehyd- oder Ketoprodukt in der organischen Phase. Falls nötig kann ein Phasentransferkatalysator verwendet werden. Das Reaktionsmedium kann ebenso eine fest/flüssige Mischung sein, insbesondere wenn das Nitroxyl immobilisiert auf einem festen Träger vorliegt. Ein heterogenes Reaktionsmedium kann vorteilhaft sein, wenn das Substrat oder das Produkt relativ empfindlich ist, oder wenn die Abtrennung des Produkts von den anderen Reagenzien Schwierigkeiten bereitet.

[0014] Die Erfindung bezieht sich somit auf neue Kohlenhydratoxidationsprodukte und Derivate davon, die nach dem hier beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Diese schließen Polysaccharide ein, in denen wenigstens eine Hydroxymethyl pro 25 Monosaccharideinheiten in eine Carbaldehydgruppe überführt wurde, die in halbacetaler oder ähnlicher Form vorliegen kann oder nicht, mit der Bedingung, dass im Durchschnitt jedes Molekül wenigstens eine Carbaldehydgruppe enthält, die nicht eine mögliche (halbacetalisierte) Aldehydgruppe am reduzierenden Ende eines Oligo- oder Polysaccharids ist. Die Carbaldehydgruppe befindet sich bevorzugt an einer Ketten(rückgrat)einheit, eher als in verzweigten oder endständigen Gruppen. Die neuen Produkte schließen Glykosidderivate ein, das heißt Produkte, die zusätzlich zu einer acetalisierten Endgruppe wenigstens eine Carbaldehydgruppe aufweisen, die durch Oxidation von nicht an Galactose gebundenen Hydroxymethylengruppen erhältlich ist. In den Produkten der Erfindung sind die Monosaccharidringe, die die Carbaldehydgruppe tragen, größtenteils intakt. Die einzigen bekannten Kohlehydratderivate mit einem vorherrschenden Gehalt an Aldehydgruppen sind Produkte von periodatähnlichen Oxidationen von Stärke, Cellulose und ähnlichen, in denen die Aldehydgruppen tragenden Ringe aufgebrochen sind, wie in der WO 95/12619 beschrieben. Die von der vorliegenden Erfindung abgedeckten Aldehydkohlenhydrate sind insbesondere anderer Art als diejenigen des Cellulose- oder Pentosantyps (oder Derivate wie carboxymethylierte, alkylierte, hydroxyalkylierte Cellulose). Die erfindungsgemäßen Produkte können zusätzlich zu den Aldehydgruppen andere funktionelle Gruppen, insbesondere Carboxylgruppen, die durch weitere Oxidation oder durch Carboxylalkylierung erhalten wurden, enthalten. Sie können weiter-

hin Carboxyl- und/oder Carboxylmethylgruppen enthalten.

[0015] Die neuen Derivate der Erfindung sind sehr geeignet als Verdickungsmittel, Viskositätsmodifizierer, Stabilisatoren, Additive für die Nassfestigkeit, wasserabsorbierende Polymere und ähnliche und insbesondere als Ausgangsmaterial für weitere Funktionalisierung, insbesondere mit Alkoholen, Aminen und anderen Reagenzien, die in der Lage sind, mit einer Aldehydfunktion zu reagieren. Solche Reagenzien schließen Vernetzer (Diamine, Diole und ähnliche) ein, die verwendet werden können, um die Kohlenhydrate zu vernetzen, oder sie an Aminosäuren, Proteine, aktive Gruppen usw. zu binden.

[0016] Die Erfindung kann ebenso vorteilhaft für die Modifizierung von Biopolymeren wie Stärke, holzfreier Cellulose verwendet werden, um die Derivatisierung zu ermöglichen oder die Viskosität und andere physikalische oder chemische Eigenschaften wie (Textil-) Festigkeit, Färbbarkeit usw. anzupassen.

[0017] Die Erfindung bezieht sich ebenso auf Derivate, die durch die oben beschriebenen Aldehydkohlenhydrate mit beispielsweise Aminen, insbesondere durch reduktive Aminierung, erhalten werden, um Imino- oder Aminoderivate der Kohlenhydrate herzustellen, wie in den abhängigen Ansprüchen definiert. Die Aldehyd-Kohlenhydrate können auch zur weiteren Derivatisierung in acetalisierter Form mit hydroxyfunktionalisierten Verbindungen, beispielsweise Glykolsäure, zur Reaktion gebracht werden.

Beispiele: Allgemeines

[0018] Die Uronsäuregehalte (6-COOH der Hexapyranoseeinheiten) wurden bestimmt unter Verwendung der Methode nach Blumenkrantz et al. (Anal. Biochem. (1973) 54, 484), unter Verwendung von Borsäure (0,0125 M) in konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von 3-Hydroxybiphenyl und Messung der Extinktion bei 520 nm.

[0019] Die Aldehydgehalte wurden entweder durch die Subtraktionsmethode (Bestimmung des Uronsäuregehalts vor und nach der Oxidation der Aldehyde mit Chlorit und Wasserstoffperoxid) bestimmt, oder durch die Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid, zur Überführung in ein Oxim und Rücktitration der freien Salzsäure, oder durch ^{13}C NMR-Spektroskopie (Intensität des C6-Signals der Aldehyde in Bezug auf das des C1 der Anhydroglukoseeinheit oder Intensität des C6 (C = N) im Oxim).

Beispiel 1: C6-Oxidation von Methylglukopyranosid mit TEMPO/Mn/Wasserstoffperoxid

[0020] 60 mg α -Methylglukopyranosid, 30 mg eines Mn-Komplexes mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazonan

und 500 mg TEMPO (niedrigere Mengen wirken genauso gut) wurden in 100 ml voll entsalztem Wasser gelöst. Die Reaktionstemperatur wurde auf 35–60°C erhöht und der pH-Wert wurde bei 8,5 gehalten. Verdünntes Wasserstoffperoxid (31 µl 30% in 10 ml voll entsalztem Wasser) wurde über 5 Stunden hinzugegeben. Nachdem die Reaktion über Nacht laufen gelassen wurde, wurde der C6-Carboxyl- und der C6-Aldehydgehalt qualitativ unter Verwendung von DIONEXHPAEC nachgewiesen. Eine Probe wurde mit Natriumborhydrid bei einem pH-Wert von 8 reduziert, um die Anwesenheit von Aldehydfunktionen zu bestätigen. Der Carboxylgehalt wurde nach der Blumenkrantz-Methode zu 20% bestimmt. Nach weiterer Oxidation des Aldehyds (Halbacetal) mit Natriumchlorit und Wasserstoffperoxid lag der Carboxylgehalt bei 26%. Somit lag der Aldehydgehalt bei 6%.

Beispiel 2: Oxidation von Methylglukopyranosid mit TEMPO/Mn/Wasserstoffperoxid

[0021] Zu einer wässrigen Lösung von 500 mg Methylglukopyranosid und 250 mg Mangan(II)-Nitrat, 10 ml 0,05 M Bipyridyllösung und 50 mg TEMPO werden 0,70 ml Wasserstoffperoxid (3% w/w) in Teilmengen von 20 µl im Verlauf von 8 Stunden zugegeben. Der pH-Wert der Mischung wird zwischen 6 und 7 gehalten. Am nächsten Tag wird die Mischung mit Natriumchlorit behandelt, um die Aldehydgruppen in Carboxylgruppen umzuwandeln (pH 4–5). Die Ausbeute an Uronsäure vor und nach der Oxidation ist 8 bzw. 11%.

Beispiel 3: C6-Oxidation von Methylglukopyranosid mit TEMPO/Cu/Sauerstoff

[0022] 60 mg α-Methylglukopyranosid, 500 mg TEMPO und 24 mg Kupfer/Histidinkomplex wurden in 100 ml voll entsalztem Wasser gelöst. Die Reaktionstemperatur wurde bei 30°C gehalten und der pH-Wert wurde auf 8,0 eingestellt. Sauerstoff wurde für 2 Stunden durch die Lösung geleitet. Nach dem die Reaktion über Nacht laufengelassen wurde, wurde der Carboxylgehalt nach der Methode von Blumenkrantz bestimmt und betrug 17%.

Beispiel 4: Oxidation von Pullulan mit TEMPO/Mn/H₂O₂

[0023] In 50 ml Wasser wurden 400 mg Pullulan (2,4 mmol Anhydroglukoseeinheiten) und 50 mg TEMPO gelöst. Zu dieser Lösung wurden 50 mg Mangannitrat und 5 ml Bipyridin als 0,05 M Lösung zugegeben, gefolgt von kleinen Mengen Wasserstoffperoxid. (100 µl 3% w/v pro Zeit). Der pH-Wert wurde zwischen 6,5 und 7,0 gehalten. Insgesamt wurden 2,0 ml Wasserstoffperoxid (3%) zugegeben. Nach einem Tag wurden die vorliegenden Aldehydgruppen in Carbonsäuregruppen durch Reaktion mit Natriumchlorit/Wasserstoffperoxid (pH 4–5) überführt. Die Ausbeute an Uronsäure hinsichtlich der Gruppen lag bei 25%.

Beispiel 5: Oxidation von Pullulan mit TEMPO/Mn/H₂O₂

[0024] In 25 ml Wasser wurden 250 mg Pullulan und 20 mg TEMPO gelöst. Zu dieser Lösung wurden 25 mg Mangannitrat zugegeben, gefolgt von 100 µl Wasserstoffperoxid (3%ige Lösung, w/w) und Bipyridinlösung (5 ml 0,05 M). Die Reaktion wurde bei pH 6,5 durchgeführt. Am ersten Tag wurden 60 mg (1,8 mmol) Wasserstoffperoxid zugegeben und nach einem Tag wurden 25 mg Uronsäure gebildet. Während des zweiten Tages wurden 30 mg Wasserstoffperoxid zugegeben und die Menge Uronsäure stieg auf 50 mg an. Die Aldehydgruppen wurden mittels Wasserstoffperoxid/Natriumchlorit in Carbonsäuregruppen überführt und der Gehalt stieg auf 90 mg. (D.O. 60%). Dieses Beispiel zeigt, dass höhere Gehalte an Oxidationsmittel und längere Reaktionszeiten zu höheren Ausbeuten führen, im Vergleich zu Beispiel 4.

Beispiel 6: Oxidation von Pullulan mit TEMPO/Mn/Sauerstoff

[0025] Zu einer Lösung von 400 mg Pullulan und 25 ml Wasser wurden 50 mg TEMPO, 180 mg Mangannitrat und 10 ml 0,05 M Bipyridin zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 9 eingestellt und Sauerstoffgas durch die Lösung geleitet. Ein schneller Abfall des pH-Werts wurde beobachtet. Durch Addition von Natriumhydroxid wurde der pH-Wert der Lösung bei 9 gehalten. Nach Reaktion über Nacht wurde der Uronsäuregehalt der Reaktionsmischung gemäß der Blumenkrantz-Methode bestimmt. 20% Uronsäure wurde gebildet.

Beispiel 7: Oxidation von α-Methylglukopyranosid mit Wasserstoffperoxid, Kobaltchlorid (II) und Bipyridin

[0026] Zu einer Lösung von 80 mg α-Methylglukopyranosid und 25 mg TEMPO in 5 ml Wasser wurden 2 ml einer 0,08 M Kobalt(II)chloridlösung und 4 ml Bipyridinlösung zugegeben. Nach Einstellung des pH-Werts durch Zugabe von 0,05 m NaOH auf 7 wurden 50 ml Wasserstoffperoxidlösung (3% w/w) zugegeben. Dies führte zu einem pH-Wert-Abfall (gewöhnlich nach 10 bis 15 Minuten) gefolgt von einem Anstieg. Wenn der pH seinen ursprünglichen Wert wieder erreicht hatte, wurden 50 ml Wasserstoffperoxid zugegeben. Insgesamt wurden 350 ml zugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der pH-Wert auf 3,5 gebracht und 100 ml Wasserstoffperoxid (30% w/w) und 100 mg Natriumchlorit (Aldrich 80% Reinheit) zugegeben. Nach zweistündiger Reaktion wurde der Uronsäuregehalt bestimmt. Nach der Blumenkrantz-Methode wurde vor der darauf folgenden Oxidation 9% und danach 12% Uronsäure gebildet.

Beispiel 8: Oxidation von Pullulan mit TEM-
PO/Co/Sauerstoff

Carboxyl und/oder Carboxymethylgruppen enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

[0027] Eine Lösung von 30 mmol Kobalt(II)chlorid, 60 mmol Bipyridin, 450 mg Pullulan und 25 mg TEM-PO wurden in einem geschlossenen System Sauerstoff ausgesetzt. Eine Reaktion erfolgte bis mindestens 20% Umsatz, wie aus dem Sauerstoffverbrauch folgt (gemessen mit einer Gasburette; die Geschwindigkeit liegt bei 3 ml pro Stunde).

Patentansprüche

1. Oxidiertes Kohlenhydrat, wobei das Kohlenhydrat aus Disacchariden, Oligosacchariden und Polysacchariden von den Typen α -Glucan, Mannan, Galactan, Fructan und Chitin und Kohlenhydratglycosiden ausgewählt ist, das mindestens eine cyclische Monosaccharid-Kettengruppe, die eine Carbaldehydgruppe trägt, bezogen auf 25 Monosaccharideinheiten und pro Molekül, enthält, oder ein chemisches Derivat davon, und das ferner Carboxyl und/oder Carboxymethylgruppen enthält.

2. Oxidiertes Kohlenhydrat gemäss Anspruch 1, das mindestens 5 Monosaccharideinheiten pro Molekül enthält.

3. Oxidiertes Kohlenhydrat gemäss Anspruch 1 oder 2, worin das Kohlenhydrat ein α -Glucan oder Fructan oder ein Derivat davon ist.

4. Oxidiertes Kohlenhydrat gemäss einem der Ansprüche 1–3, worin das Kohlenhydrat ein hydroxyalkyliertes Kohlenhydrat oder ein Glycosid ist.

5. Derivat eines oxidierten Kohlenhydrats gemäss einem der Ansprüche 1–4, wobei in diesem Derivat mindestens ein Teil der Carbaldehydgruppen in eine Gruppe der Formel $-\text{CN}=\text{N}-\text{R}$ oder $-\text{CH}_2-\text{NHR}$ umgewandelt ist, worin R Wasserstoff, Hydroxyl, Amino oder eine Gruppe R^1 , OR^1 oder NHR^1 ist, worin R^1 C_{1-20} -Alkyl, C_{1-20} -Acyl, ein Kohlenhydratrest oder eine Gruppe ist, die an einen Kohlenhydratrest gekoppelt ist oder in der Lage ist, an diesen zu koppeln.

6. Derivat eines oxidierten Kohlenhydrats gemäss einem der Ansprüche 1–4, wobei in diesem Derivat mindestens ein Teil der Carbaldehydgruppen in eine Gruppe der Formel $-\text{CH}(\text{OR}^3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOR}^2$ oder $-\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOR}^2)_2$ umgewandelt ist, in der R^2 Wasserstoff, ein Metallkation oder eine gegebenenfalls substituierte Ammoniumgruppe ist, und R^3 Wasserstoff oder eine Direktbindung an das Sauerstoffatom der dehydrierten Hydroxylgruppe des Kohlenhydrats ist.

7. Derivat gemäss Anspruch 5 oder 6, das ferner