

Über einige Derivate der Saccharose. I
**Darstellung und Eigenschaften
von oxäthylierten Saccharosen**

VON WERNER GERHARDT

Mit 13 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Saccharosepolyäthylenäthern untersucht. Über einige Eigenschaften der erhaltenen Produkte wird berichtet.

1. Allgemeines

Es ist bereits eine Anzahl von Untersuchungen über die Reaktion von Äthylenoxid mit Polysacchariden wie Cellulose und Stärke durchgeführt worden¹⁾. Die Umsetzung von Äthylenoxid mit Saccharose wird jedoch in einer Arbeit von J. W. LEMAISTRE und R. B. SEYMOUR²⁾ beschrieben. Sie stellten in 0,25 n wäßriger Alkalilösung bei Normaltemperatur niedrigere Saccharosepolyäthylenäther aus Äthylenoxid und Saccharose her.

Über die Darstellung von Saccharosepolyäthylenäthern mit mehr als 10 Molen Äthylenoxid pro Mol Saccharose ist bisher kaum berichtet worden.

2. Darstellung

Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und Zeit, sowie Einflüsse von Lösungsmitteln und Katalysator und die Art der Aufarbeitung wurden von uns untersucht.

Da nur Lösungsmittel geeignet sind, in denen die Reaktion in homogener Phase durchgeführt werden kann, haben wir Wasser, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Formylmorpholin ausgewählt. Bei etwas erhöhter Temperatur lösen sie Saccharose gut³⁾.

¹⁾ a) J. JULANDER, *Ind. Engng. Chem.* **49**, 364 (1957); b) S. SÖNNERSKOG, *Habil.* 31. 1. 1953 Stockholm, erschienen bei J. Antinsons, Göteborg. Weitere Literatur siehe dort.

²⁾ J. W. LEMAISTRE u. R. B. SEYMOUR, *J. org. Chemistry* **13**, 782 (1948).

³⁾ S. KOMORI, M. OKAHARA u. W. SHINSUGI, *Technology Reports of the Osaka University* Vol. 8 Nr. 336 (1958).

Die Eigenreaktionsfähigkeit dieser Lösungsmittel mit Äthylenoxid ist geprüft worden. Wasser wurde nicht berücksichtigt, da entsprechende Angaben bekannt sind⁴⁾. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, besitzen Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Formylmorpholin (FM) erhebliche Löslichkeiten für Äthylenoxid (ÄO). Nach erreichter Sättigung der Lösung wird jedoch keine weitere Gewichtszunahme mehr beobachtet. Durch Erhitzen bis in die Nähe des jeweiligen Siedepunktes läßt sich das ÄO wieder vollständig austreiben und durch Destillation erhält man das eingesetzte Lösungsmittel fast rückstandslos zurück.

Von Interesse war weiterhin, ob durch Zusatz von Alkalihydroxid, Dimethylanilin oder Benzyltrimethylammoniumhydroxid unter den zu erwartenden Reaktionsbedingungen eine Reaktion stattfindet. Die erhaltenen Kurven sind mit Abb. 1 identisch. Nur beim Benzyltrimethylammoniumhydroxid (40proz. wäßrige Lösung) haben wir eine laufende geringe Gewichtszunahme beobachtet (Abb. 2), die jedoch auf das mit dem Katalysator eingebrachte Wasser zurückgeführt werden kann.

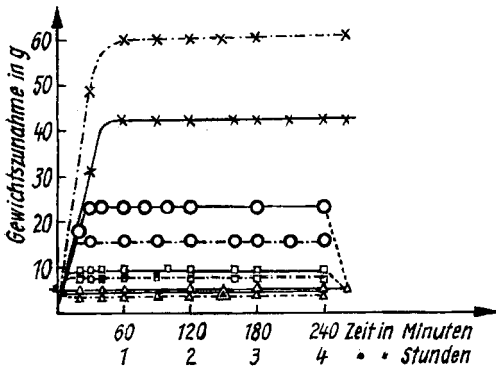


Abb. 1. Löslichkeit von Äthylenoxid in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Formylmorpholin.

- ×---× 100 g Dimethylsulfoxid 25°C
- 100 g Dimethylsulfoxid 50°C
- 100 g Dimethylsulfoxid 75°C
- △---△ 100 g Dimethylsulfoxid 100°C
- ×---× 100 g Formylmorpholin 25°C
- 100 g Formylmorpholin 50°C
- 100 g Formylmorpholin 75°C
- ▲---▲ 100 g Formylmorpholin 100°C
- 100 g Dimethylformamid 50°C
- 100 g Dimethylformamid 75°C
- △---△ 100 g Dimethylformamid 100°C

werden kann.

Als Katalysatoren haben wir Alkalihydroxid, Natriumalkoholat, Dimethylanilin und Benzyltrimethylammoniumhydroxid verwendet. Für den jeweiligen Einsatz war die Löslichkeit im angewandten Lösungsmittel ausschlaggebend. So haben wir die Alkalihydroxide

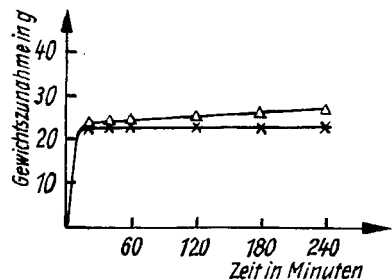


Abb. 2. Reaktionsfähigkeit von Dimethylformamid mit Äthylenoxid.

- ×---× 75°C ohne Katalys.
- △---△ 75°C 5% Triton B 40proz.

⁴⁾ W. ZIESE, Z. physiol. Chem. **229**, 213 (1934); siehe auch 1 b).

bei den wäßrigen Ansätzen, Dimethylanilin und Benzyltrimethylammoniumhydroxid⁵⁾ bei DMF, DMSO und FM und Natriummethylat bei den Ansätzen mit DMSO⁶⁾ verwendet. Die Katalysatormenge bestimmten wir durch Versuche. Dabei zeigte sich, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit im wesentlichen von der Katalysatormenge und der Temperatur abhängt (Abb. 3).

Da es bei günstiger Wahl der Katalysatormenge bei größeren Ansätzen kaum noch möglich ist, die benötigte Menge ÄO in die Lösung einzuleiten, haben wir unter Druck gearbeitet. Als Ergebnis erhält man Druck-Zeit-Temperatur-Kurven.

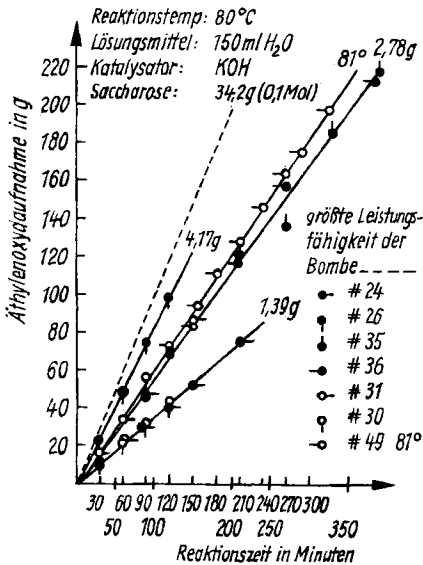


Abb. 3. Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Darstellung oxäthylierter Saccharose

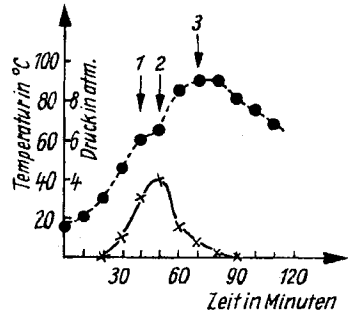


Abb. 4. Druckreaktion von Äthylenoxid mit Saccharose. Versuch Nr. 11.

● - - ● Temperatur-Zeit
 × — × Druck-Zeit

Den typischen Verlauf zeigt Abb. 4. Den Autoklaven heizt man bis auf etwa 60° (Punkt 1). Bis auf etwa 75° heizt der Autoklav selbst nach (Punkt 2), oberhalb dieser Temperatur reagiert das ÄO unter Wärmetönung (Punkt 3) und erwärmt den Autoklaven ohne Heizung auf etwa 90°. Der Reaktionsverlauf zeigt sich auch deutlich an der Druckabnahme des Äthylenoxids.

Durch diese Versuche haben wir festgestellt, daß die Reaktionstemperatur mindestens 70–80° betragen muß. Dieses gilt sowohl für Versuche

⁵⁾ J. T. PATTON, US-Pat. 2716137 5. 7. 1952/23. 8. 1955.

⁶⁾ V. R. GAERTNER, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **38**, 410 (1961).

⁷⁾ P. W. MORGAN, Ind. Engng. Chem. **18**, 502 (1946).

ohne als auch mit Druck. Oberhalb 100 °C tritt zunehmende Verfärbung der Reaktionsprodukte ein, die bis zur Karamelisierung und teilweisen Verkohlung führen kann.

Dieses wird besonders bei größeren Ansätzen unter Druck beobachtet, da hier die Reaktionswärme durch die Autoklavenwände nicht mehr schnell genug abgeführt werden kann (Abb. 5). Durch laufendes Nachdrücken der gewünschten Menge ÄO läßt sich dieser Nachteil abstellen.

Die Reaktionsdauer läßt sich durch Wahl geeigneter Katalysatoren, Variation der Katalysatormenge und Variation der Temperatur regulieren.

Zur Aufarbeitung kann der Katalysator nach beendeter Reaktion entweder durch Ionenaustauscher entfernt oder mit Essigsäure neutralisiert und in der Lösung belassen werden. Das Lösungsmittel läßt sich im Vakuum vollständig abziehen. Durch Trocknen an der Ölpumpe bei erhöhter Temperatur erhält man Produkte, die nicht weiter gereinigt werden müssen.

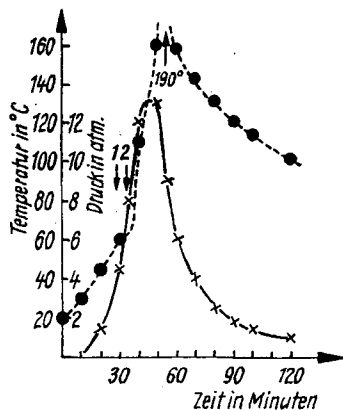


Abb. 5. Druckreaktion von Äthylenoxid mit Saccharose. Versuch Nr. 10.

● --- ● Temperatur—Zeit
× ——— × Druck—Zeit

3. Analytik

Die Saccharosepolyäthylenäther haben wir nach einer von P. M. MORGAN⁷⁾ angegebenen Methode analysiert, bei der mit Jodwasserstoff die Ätherbrücken der Ausgangsstoffe gesprengt werden. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden in bekannter Weise quantitativ bestimmt. Versuche, die OHZ für den gleichen Zweck einzusetzen, waren unbefriedigend: Es werden mit zunehmendem Molekulargewicht der Oxäthylierungsprodukte zu niedrige Werte gefunden.

Als Maß für den Oxäthylierungsgrad galt die zeitliche Verfolgung der Gewichtsaufnahme während der Reaktion.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte haben wir papierchromatographisch untersucht. Als Laufmittel findet die aus der Papierchromatographie von Zuckern bewährte Lösungsmittelmischung Butanol:Äthanol:Wasser 5:1:4 Verwendung.

Entnimmt man einem Reaktionsgemisch laufend Proben, so treten mit zunehmender Reaktionsdauer immer neue Flecke auf, die sich durch ihre Färbung unterscheiden (Abb. 6). Die einzelnen Flecke lassen sich durch lange Laufzeiten weiter auftrennen (Abb. 7). Bei weiter fortgeschrittener Reaktion

verwischen die Flecke zunehmend, und man erhält nur noch einen einzigen langgestreckten Fleck mit etwas unterschiedlicher Färbung.

Mittels dieser Methode läßt sich der Verbrauch an Rohrzucker in der Reaktionslösung verfolgen. Nach Aufnahme von 7–8 Molen Äthylenoxid/Mol Saccharose ist der Rohrzuckerfleck völlig verschwunden. Es liegt ein Gemisch einer Vielzahl von oxäthylierten Saccharosen vor.

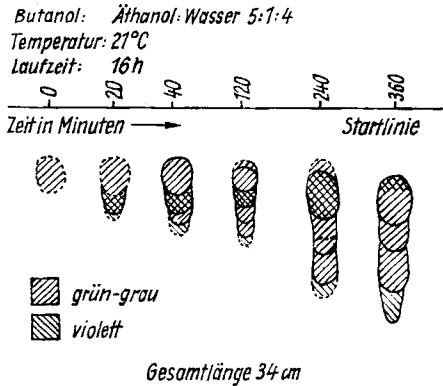


Abb. 6. Reaktionsverlauf der Oxäthylie-
rung von Saccharose. Arbeitsweise: Ab-
steigende Methode, Lösungsmittelgemisch:
n-Butanol/Äthanol/Wasser 50:10:40; Tem-
peratur 21°C; Laufzeit: 16 h; Entwickler:
5 Vol.-Te 4proz. alkohol. Anilin-Lsg.,
5 Vol.-Te 4proz. alkohol. Diphenylamin-
Lsg., 1 Vol.-Te sirupöse Phosphorsäure;
nach Besprühen 10 min bei 90°C trocknen.

(Versuch Nr. 47a)

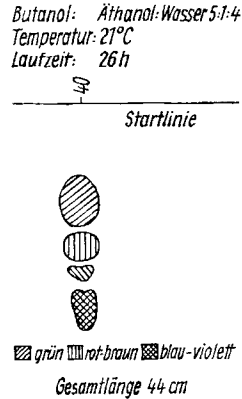


Abb. 7. Trennung der
Oxäthylierungsproduk-
te von Saccharose. Ar-
beitsweise wie Chro-
matogramm 1, Laufzeit
26 h. (Versuch Nr. 47a)

4. Eigenschaften

Die oxäthylierten Zucker sind farblose, viskose, hygroskopische Substanzen. Sie lösen sich unbegrenzt in Wasser und sind auch in Methanol und Aceton löslich.

Die Brechungsexponenten zeigen einen Abfall von 1,501 (etwa 5 Mole Äthylenoxid/Mol Saccharose) auf 1,467 (etwa 80 Mol Äthylenoxid/Mol Saccharose) (Abb. 8).

Auch der Verlauf der Viskositäten zeigt einen fallenden Gang (Abb. 9). Letzteres ist bei Polyäthylenäthern nicht allgemein, da im Normalfall die Viskosität mit dem Molekulargewicht steigt.

Mit zunehmender Temperatur fällt die Viskosität stark ab. Eine Viskositätsabhängigkeit bei gleichem Oxäthylierungsgrad aber unterschiedlichen Katalysatormengen haben wir nicht gefunden (vgl. nachstehende Tabelle).

Mole ÄO pro Mol Sacch.	Katalysator- menge g KOH	Viskosität in cP		
		bei 20 °C	bei 45 °C	1proz. Lösung 20 °C
36	0,69	371,9	83,9	1,067
30	1,25	461,4	101,2	1,045
30	2,78	450,9	101,2	1,044
30	2,78	483	108,3	—
29	4,17	458,5	96,1	1,044

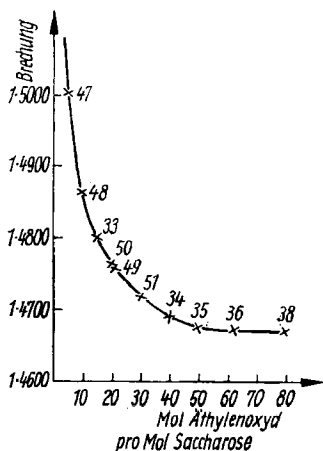


Abb. 8. Brechung der oxäthylierten Saccharosen in Abhängigkeit vom Oxäthylierungsgrad. Temperatur: 20 °C

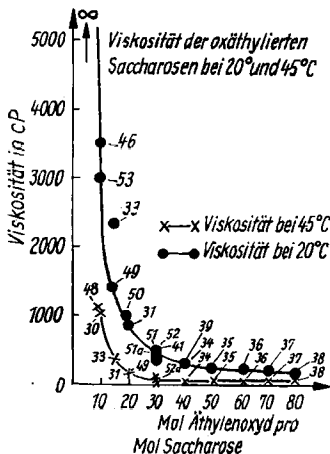


Abb. 9

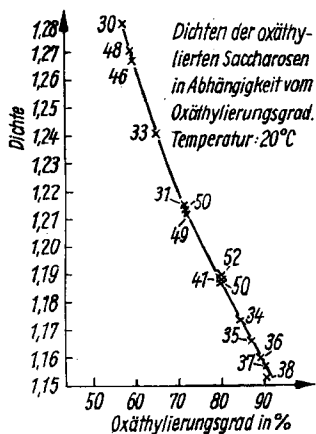


Abb. 10

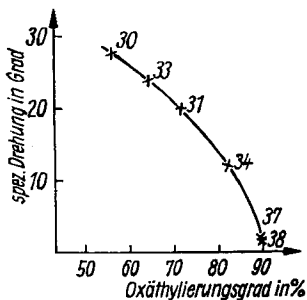


Abb. 11. Drehung oxäthylierter Saccharosen in Abhängigkeit vom Oxäthylierungsgrad. Temperatur: 20 °C

Die Differenzen in der Viskosität sind auf Unterschiede im Oxäthylierungsgrad und auf die Hygroskopizität zurückzuführen. Die Viskositäten in 1proz. wäßrigen Lösungen zeigen ebenfalls keine Unterschiede. Die Dichten fallen von etwa 1,29 (etwa 10 Mole Äthylenoxid/Mol Saccharose) auf 1,15 (etwa 80 Mol Äthylenoxid/Mol Saccharose) (Abb. 10). Auch die spezifischen Drehungen fallen mit dem Oxäthylierungsgrad (Abb. 11).

Die thermische Stabilität der Produkte ist geprüft worden. Neutral zeigt sich erst bei längerem Erhitzen auf 175 °C (2 Stunden) eine leichte Gelbfärbung (Jodfarbzahl etwa 1). Alkalisch verfärben sich die Produkte beim Erhitzen auf 100° zunehmend.

Die Hygroskopizität beträgt etwa 8% (Abb. 12).

Weiterhin haben wir die Kolloidstabilisierung durch Bestimmung der „unteren Rubinzahl“ getestet⁸⁾⁹⁾. Die Ergebnisse gehen aus nachstehender Tabelle hervor.

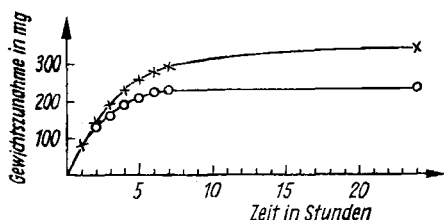


Abb. 12. Wasseraufnahme von oxäthylerten Saccharosen in Abhängigkeit von der Zeit. Temperatur: 21°C; Oberfläche: 26,41 cm²; Luftfeuchtigkeit: etwa 50%; Einwaagen: Nr. 36 2,7210 g, Nr. 37 4,5434 g.

○—○ Nr. 36 (61,5 Mol ÄO)
×—× Nr. 37 (69,5 Mol ÄO)

Mol Äthylenoxid	untere Rubinzahl
15,7	5,0
49,3	4,5
61,5	4,0
69,5	3,5
79,2	4,0
Stärke	0,1—0,2
Leim	0,025

Die Gefrierpunktserniedrigung wäßriger Lösungen von oxäthylierter Saccharose mit 30 Molen Äthylenoxid/Mol Saccharose wurde bestimmt. Als Gefrierpunkt gilt die Temperatur, bei der unter Rühren Kristallisation eintritt¹⁰⁾. Die erhaltenen Werte gehen aus der nachstehenden Tabelle und Abb. 13 hervor.

⁸⁾ A. KUHN, Kolloidchem. Taschenbuch, 4. Aufl., Leipzig 1953, Akademische Verlagsges. Geest und Portig KG, S. 45.

⁹⁾ W. OSTWALD, Praktikum der Kolloidchemie, mitbearbeitet von S. WOLSKI u. A. KUHN, Dresden 1930.

¹⁰⁾ H. B. FELDMANN u. W. G. DAHLSTROM, Ind. Engng. Chem. 28, 1316 (1936).

5. Arbeitsvorschriften

Ausgangsprodukte

a) Saccharose: Es wird für die Versuche käufliche Raffinade verwendet und den Voraussetzungen entsprechend bei 105° getrocknet.

b) Äthylenoxid: Es wird das technische Erzeugnis des VEB Chemische Werke Buna verwendet.

Bei älteren Mustern wurden gelbe bis rotbraune Umsetzungsprodukte erhalten. Eine Vorreinigung des Äthylenoxids durch Kondensation erwies sich dabei nötig.

Gew.-% oxäthylerte Saccharose (30 Mol ÄO)	Gefrierpunkt
15%	– 1,5°
27,9%	– 5,5°
29%	– 6°
35%	– 8°
48,5%	– 15°
60%	– 25,5°
67,4%	– 36°

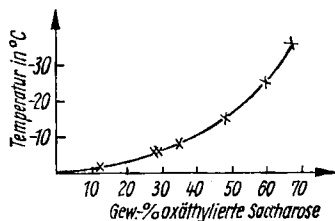


Abb. 13. Gefrierpunkte wäßriger Lösungen oxäthylierter Saccharose. (30 Mol ÄO pro Mol Saccharose)

Umsetzungen von Saccharose mit Äthylenoxid

1. Beispiel für Darstellung unter Druck und mit Wasser als Lösungsmittel.

(Versuch Nr. 11): Man bringt in ein Druckgefäß nacheinander 40 cm³ Wasser, 132 g (3 Mol) Äthylenoxid, 34,4 g (0,1 Mol) Saccharose und 3,8 g Kaliumhydroxid (gelöst in wenig Wasser), erhitzt bis zum durch Temperaturerhöhung erkenntlichen Anspringen der Reaktion (etwa 75°) und beläßt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Nach dieser Zeit ist der Druck auf weniger als 1 atm gefallen (Abb. 4).

2. (Versuch Nr. 10): Dreifacher Ansatz wie 1. (Abb. 5).

3. Beispiel für Darstellung unter Druck und mit Formylmorpholin als Lösungsmittel.

(Versuch Nr. 20): In ein Druckgefäß bringt man 200 g Formylmorpholin, 132 g (3 Mol) Äthylenoxid, 17,2 g (0,05 Mol) Saccharose und 1,5 g Natriumäthylat. Die Reaktion erfolgt zwischen 75 und 95°. Aufgearbeitet wird wie unter 1.

4. Beispiel für Darstellung mit Dimethylformamid als Lösungsmittel.

(Versuch Nr. 47a): Man löst 250 g Dimethylformamid 34,4 g (0,1 Mol) Saccharose bei 90°C, setzt 15 ml einer etwa 40proz. wäßrigen Trimethylbenzylammoniumhydroxidlösung zu, leitet bis zu einer Gewichtszunahme von 66 g (1,5 Mol) Äthylenoxid ein (Temperatur 85°), läßt 1 Stunde nachreagieren und arbeitet wie im Beispiel 1 auf.

5. Beispiel für Darstellung mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel.

(Versuch Nr. 29): Man löst 34,4 g (0,1 Mol) Saccharose bei etwa 100° in 200 cm³ Dimethylsulfoxid, gibt 10 g Natriummethylat in Methanol zu und destilliert überschüssiges Methanol ab. Danach leitet man 88 g (2 Mol) Äthylenoxid bei 80–85° ein, läßt 1 Stunde nachreagieren und arbeitet wie unter 1. auf.

6. Beispiel für Darstellung mit Wasser als Lösungsmittel.

(Versuch Nr. 49): In einen 1-l-Vierhalskolben, in dem sich eine Lösung von 105 g Saccharose in 450 ml Wasser und 2,78 g Kaliumhydroxid befinden, leitet man 269 g

Äthylenoxid in nicht zu schwachem Strom ein. Um ein Zurücksteigen zu vermeiden, soll das Äthylenoxid dabei nicht völlig adsorbiert werden. Die Reaktionsmischung wird im Wasserbad auf 81° gehalten. Beim Herstellen des Ansatzes ist darauf zu achten, daß die Saccharose nicht mit hochkonzentrierter Kalilauge in Berührung kommt. Das Reaktionsende wird an Hand der Gewichtszunahme ermittelt. Hat die Reaktionsmischung die vorgeschriebene Menge Äthylenoxid aufgenommen, läßt man abkühlen und versetzt mit etwa 50 ml Wofatit. Die Lösung wird geschüttelt und soll nach etwa einer halben Stunde neutral reagieren. Ist dies erreicht, saugt man durch eine Fritte den Ionenaustauscher ab, wäscht mit etwa 500 ml Wasser nach und konzentriert die Lösung im Wasserbad. Dabei findet erst Wasserstrahl-, dann Ölpumpenvakuum Verwendung. Als Endphase trocknet man 5 bis 6 Stunden lang bei etwa 0,1 mm und 85°C.

Man erhält 370 g = 99% d. Th. eines farblosen Öles mit folgenden Eigenschaften:

n_D^{20} 1,4760; Viskosität bei 20°: 1024 cP

Viskosität bei 40°: 186,6 cP

Dichte bei 20°: 1,212.

Analyse: % ÄO: 71,6 theor. gef. 72,19; Mol ÄO/Mol Saccharose: 20,0 theor. gef.: 20,5.

Frau M. CZICHOCKI danke ich für gewissenhafte präparative Mitarbeit.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft der Naturwissenschaftlichen, Technischen und Medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. April 1964.