

Note

Zuckersiloxane. Synthese von 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*O*-(3-triäthoxysilylpropyl)-*D*-galactose und 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*O*-(2-triäthoxysilyläthyl)-*D*-galactose

J. LEHMANN UND H. SCHÄFER

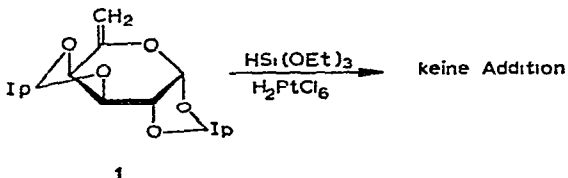
Chemisches Laboratorium der Universität, Albertstraße 21, 78 Freiburg i. Br. (Deutschland)

(Eingegangen am 3. April 1970)

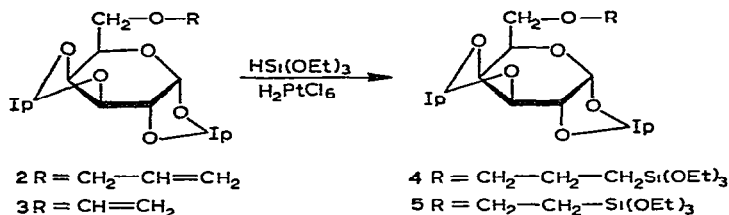
Linear oder vernetzt kondensierte Polysiloxane haben Dank ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften eine weit verbreitete Anwendung in Wissenschaft und Technik gefunden (Schmieröle, Fette, Stoßdämpferöle, Druckübertragungsflüssigkeiten, selbsthärtende Lacke, etc.)¹. Im allgemeinen sind die organischen Reste der Polykondensate Kohlenwasserstoffe, die diesen Verbindungen eine ausgeprägte Hydrophobie verleihen. Diese Eigenschaft ist zwar in vielen Anwendungsbereichen sehr wertvoll, kann aber auch von Nachteil sein.

Es schien uns schon aus diesem Grunde interessant, Polysiloxane zu synthetisieren, die Reste mit ausgesprochen hydrophilem Charakter tragen. In dieser Arbeit sollten zunächst Wege zur Synthese von monomeren Zuckersiloxanverbindungen gefunden werden, die sich nach saurer Hydrolyse leicht in polymere Zuckersiloxane umwandeln lassen. Die Additionsreaktion von Silanen an ungesättigte Verbindungen mit Hilfe von Katalysatoren² bot sich als aussichtsreiche Möglichkeit an. In früheren Arbeiten³ konnte gezeigt werden, daß die exocyclische Doppelbindung enolischer Zuckerderivate sowohl radikalischer als auch saurekatalysierter Addition zugänglich ist.

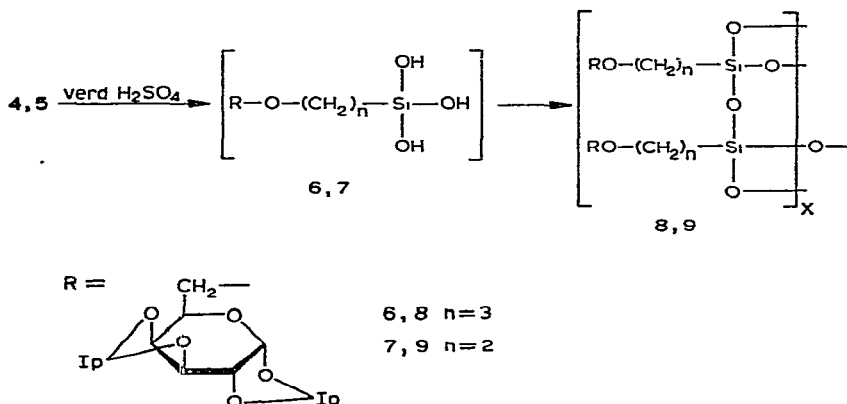
In Gegenwart von Hexachloroplatinsäure oder Platin auf Aktivkohle kann an 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-*L*-arabino-hex-5-enopyranosid⁴ (1) jedoch kein Triäthoxysilan addiert werden. Unter gleichen Bedingungen erfolgt eine Addition an 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*O*-allyl-*D*-galaktose⁵ (2) und 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*O*-vinyl-*D*-galaktose⁶ (3) unter Bildung von (4) und (5).



Durch Behandlung von 4 und 5 mit verdünnter Schwefelsäure werden die Silyläthergruppen nach kurzer Zeit selektiv hydrolysiert. Es scheidet sich jeweils ein



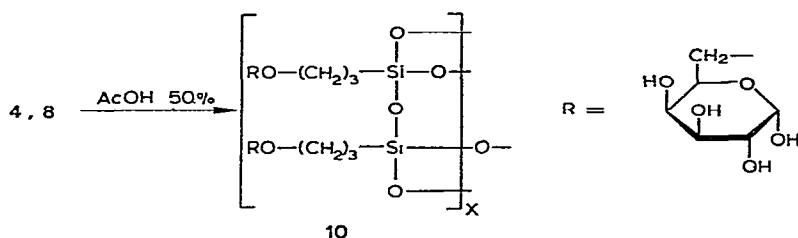
Öl ab, das mit Benzol extrahierbar ist. Nach Abziehen des Benzols erhält man die oligomeren Kondensationsprodukte **8** und **9**, die nach den Werten der Elementaranalyse und der optischen Drehung noch den intakten Di-*O*-isopropyliden-*D*-galaktose-Rest enthalten.



Angaben über den Polymerisationsgrad (x) der Verbindungen **8** und **9** können noch nicht gemacht werden. Wegen der allgemein bekannten Kondensationsfreudigkeit der hier als Zwischenprodukte entstehenden Silantrirole **6** und **7** sind jedoch polymere Verbindungen zu erwarten. Bei Papierchromatographie in verschiedenen Lösungsmitteln verblieben die Hydrolyseprodukte **8** und **9** an der Startlinie. In den i.r.-Spektren dieser Verbindungen treten die Si-O-Si Valenzschwingungen bei 1050 cm^{-1} deutlich hervor.

Die Isopropylidengruppen aus **8** und **9** können mit 50%iger Essigsäure entfernt werden. Aus **8** erhält man dabei ein 3-Siloxan **10** der 6-*O*-Propyl-*D*-galaktose. Wird **4** ohne vorhergehende Hydrolyse mit Schwefelsäure mit Essigsäure behandelt, so erhält man ebenfalls **10**. Wegen der β -ständigen Silylgruppe wird bei der Essigsäurehydrolyse von **9** auch die 6-*O*-Äthylbindung gespalten. Die erhaltene freie *D*-Galaktose konnte papierchromatographisch nachgewiesen werden.

Verbindung **10** ist säurestabil und in Wasser leicht löslich. Bei Papierchromatographie in verschiedenen Lösungsmittelgemischen wandert **10** nicht. Mit Anilinphthalat (Sprühreagenz für reduzierende Zucker) läßt sich **10** an der Startlinie des Chromatogramms als braune Zone nachweisen.



EXPERIMENTELLER TEIL

Addition von Triäthoxysilan an 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-6-O-allyl-D-galactose (2) und 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-6-O-vinyl-D-galactose (3). — Die ungesättigte Verbindung (0,03 Mol) wird auf 100° erwärmt und eine Lösung von entwässerter H_2PtCl_6 (1,5 mg) in Triäthoxysilan (0,04 Mol) zugetropft. Die Temperatur steigt dabei auf 125–130° an. Nach dem Zutropfen hält man noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird bei 0,1 mm Hg destilliert. Die jeweilige Hauptfraktion ist gaschromatographisch rein.

Verbindung 4: Ausbeute 81%; $\text{Kp}_{0,1}$ 193–196°; $[\alpha]_{5780}^{23} -61^\circ$ (c 1, Chloroform)

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_9\text{Si}$ (464,64): C, 54,3; H, 8,4. Gef.: C, 55,0; H, 8,6.

Verbindung 5: Ausbeute 75%; $\text{Kp}_{0,1}$ 175–178°; $[\alpha]_{5780}^{23} -60^\circ$ (c 1, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_9\text{Si}$ (450,61): C, 53,2; H, 8,5. Gef.: C, 52,9; H, 8,4.

Hydrolyse von 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-6-O-(3-triäthoxysilylpropyl)-D-galactose (4) und 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-6-O-(2-triäthoxysilyläthyl)-D-galactose (5) mit Schwefelsäure. — Verbindung 4 bzw. (5) (0,002 Mol) wird in Methanol (2 ml) gelöst und in der Kälte mit m Schwefelsäure (1 ml) versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und es scheidet sich ein farbloses Öl ab. Man läßt 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und vervollständigt die Abscheidung des Öls durch Zugabe von Wasser (10 ml). Dann wird zweimal mit Benzol (je 20 ml) extrahiert, die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über Sikkon getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen amorphen, pulverisierbaren Rückstand.

Verbindung 8: Ausbeute 80%; Schmp. 38–45°; $[\alpha]_{5780}^{25} -50,5^\circ$ (c 1, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_{16}\text{Si}_2$ (722,88): C, 50,02; H, 7,05. Gef.: C, 50,46; H, 7,36.

Verbindung 9: Ausbeute 87%; Schmp. 35–40°; $[\alpha]_{5780}^{23} -45^\circ$ (c 1, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Si}_2$ (680,83): C, 47,1; H, 6,4. Gef.: C, 47,3; H, 6,7.

Hydrolyse von 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-6-O-3-(triäthoxysilylpropyl)-D-galactose (4) und 3-(1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactose-6-O-)propylsiloxan (8) mit Essigsäure. — Verbindung 4 bzw. 8 (0,004 Mol) wird in Methanol (2 ml) gelöst und mit 50% iger Essigsäure (2 ml) versetzt. Man erhitzt die klare Lösung 3 Stdn. im abgeschlossenen Gefäß auf 95°. Nach Zugabe von Wasser (10 ml) wird eingedampft. Die amorphe, farblose Substanz ist löslich in Wasser, aber unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die papierchromatographische Analyse auf Whatman Nr. 1 Papier zeigt keine freie Galactose, jedoch eine Verbindung, 3-(D-Galactose-6-O-)propylsiloxan (10), die an der Startlinie zurückbleibt.

Ausbeute 73%; Schmp. 80–85°; $[\alpha]_{5780}^{19} +45,5^\circ$ (c 1, Wasser).

Anal. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_{16}\text{Si}_2$ (562,64): C, 38,1; H, 6,3. Gef.: C, 38,2; H, 6,4.

LITERATUR

- 1 A. HUNYAR, *Chemie der Silicone*, VEB Verlag Technik, Berlin, 1959.
 - 2 L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA UND F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 188.
 - 3 J. LEHMANN UND A. A. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4469; J. LEHMANN, *Carbohydr. Res.*, 2 (1966) 486.
 - 4 K. FREUDENBERG UND K. RASCHIG, *Ber.*, 62 (1929) 373.
 - 5 R. GIGG UND C. D. WARREN, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2205.
 - 6 R. L. WHISTLER, H. P. PANZER UND J. L. GOATLEY, *J. Org. Chem.*, 27 (1969) 2961.
- Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 225-228