

Fritz Micheel und Paul Schiller¹⁾

O-Alkylierung von D-Glucosederivaten mit höheren n-Alkyl-1.2-epoxiden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.

(Eingegangen am 18. Mai 1968)

1.2;5.6-Di-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (1), 1.2-O-Isopropyliden-D-glucose<1.4> und Methyl- α -D-glucosid reagieren unter basischer Katalyse bei über 130° mit höheren n-Alkyl-1.2-epoxiden (2) zu den entsprechenden D-Glucose-[2-hydroxy-n-alkyläthern] (z. B. 5), die zu den freien D-Glucose-äthern (7) verseift wurden.

Die Darstellung von D-Glucosederivaten mit langkettigen O-Alkyl-Resten ist interessant im Hinblick auf ihre Grenzflächenaktivität und biologische Abbaubarkeit²⁾. 1.2;5.6-Di-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (1) läßt sich mit n-Alkyl-1.2-epoxiden, insbesondere mit 1.2-Epoxy-octan (2a) und -octadecan (2b), bei 130–150° in Gegenwart von 3–5 Gew.-% Na-Methylat als Katalysator vollständig umsetzen. Bei einem Unterschuß von Epoxid entstehen 3-O-[2-Hydroxy-octyl]- (5a) bzw. 3-O-[2-Hydroxy-octadecyl]-1.2;5.6-di-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (5b).

Die NMR-Spektren in Dimethylsulfoxid zeigen bei τ 5.55 ein Dublett, das bei Zugabe von D₂O verschwindet. Dieses Signal ist dem sekundären Hydroxylproton in 5a und 5b zuzuordnen. Demnach entsteht nicht das theoretisch auch mögliche Produkt 3. Als Vergleich zeigt das 2-Hydroxy-äthyl-[2.3.4.6-tetra-O-acetyl- β -D-glucosid<1.5>] bei τ 5.45 ein Triplett, das dem vorhandenen primären Hydroxylproton zuzuordnen ist und ebenfalls auf Zugabe von D₂O verschwindet.

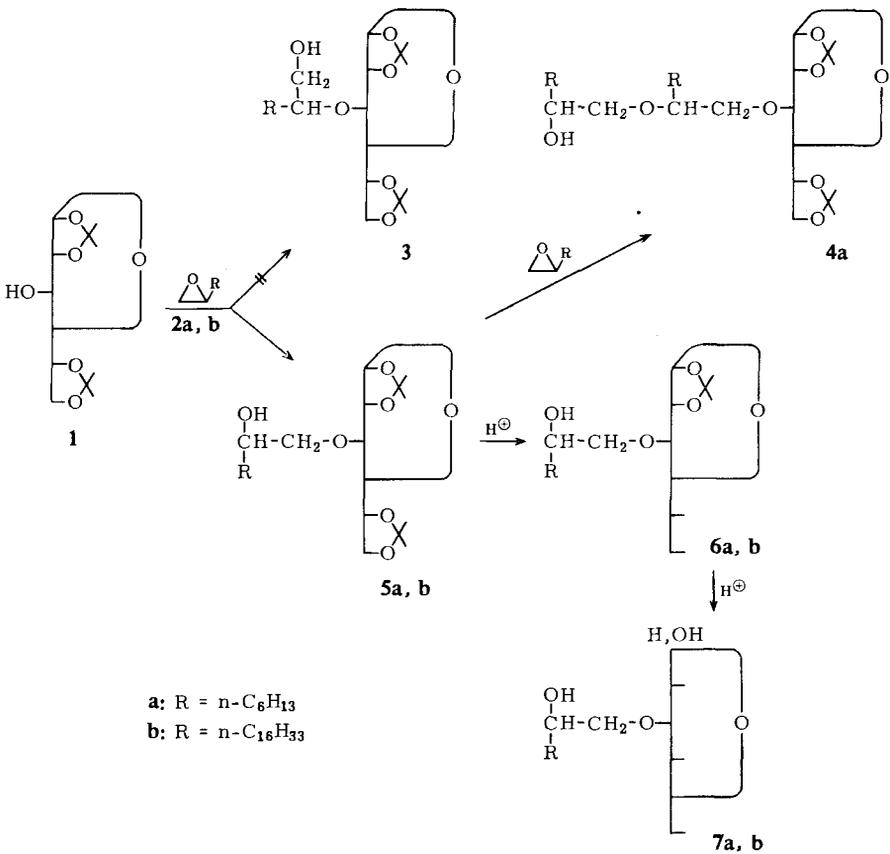
Bei Anwendung eines Überschusses von Epoxid erfolgt eine schrittweise weitere Verätherung der OH-Gruppen zu 4.

Die Glucosederivate 5 lassen sich unter milden Bedingungen zu den 3-O-[2-Hydroxy-alkyl]-1.2-O-isopropyliden-D-glucosen<1.4> (6) verseifen. Unter energischeren Bedingungen erhält man die freien 3-O-[2-Hydroxy-alkyl]-D-glucosen<1.5> (7). 6 und 7 sind grenzflächenaktiv.

Bei der Umsetzung von 1.2-O-Isopropyliden-D-glucose<1.4> unter den obigen Bedingungen mit 2a entstehen mehrere Produkte; bei Unterschuß von 2a entsteht als Hauptprodukt ein Gemisch der möglichen O-[2-Hydroxy-octyl]-1.2-O-isopropyliden-D-glucosen<1.4>. Diese lassen sich zu den entsprechenden O-[2-Hydroxy-octyl]-D-glucosen<1.5> verseifen, die ebenfalls grenzflächenaktiv sind. Die Stellung der Octylreste ist noch unbekannt.

¹⁾ Dissertat. P. Schiller, Univ. Münster/Westf. 1967.

²⁾ Über die Reaktion von Kohlenhydratderivaten mit niederen Epoxiden liegen zahlreiche Patentschriften vor. Vgl. z. B.^{2a)} O. Schmidt und E. Meyer, Amer. Pat. 1922459, C. A. 27, 5082 (1933); ^{2b)} I. G. Farbenind. A.-G., Franz. Pat. 838 863, C. A. 33, 6996 (1939); ^{2c)} Petrolite Corp. (Erf. M. De Groot) Amer. Pat. 2652394, C. A. 48, 2400 (1954); ^{2d)} T. E. Yeates und C. L. Mehlretter, Mod. Plastics 39, 151, 225 (1961), C. A. 56, 4939 (1962).



Analoge Produkte lassen sich darstellen durch Reaktion von Methyl- α -D-glucosid mit **2a**; hierbei sind höhere Temperaturen erforderlich. Als einfachste Umsetzungsprodukte konnten bei Unterschuß von **2a** zwei Methyl-O-[2-hydroxy-octyl]- α -D-glucoside isoliert werden. Die Stellung des Octylrestes ist noch nicht bewiesen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Landesamt für Forschung (Nordrhein-Westfalen)* für Mittel, die bei dieser Arbeit Verwendung fanden.

Den *Chemischen Werken Hüls* sind wir für die Überlassung der Epoxide zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer Varian A 56/60 durch Herrn Dipl.-Chem. *H. Dallmann* aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3-O-Alkyl-glucosen<1.4>: Unter Rühren und Rückflußkühlung wird innerhalb von 1–1.5 Stdn. die erforderliche Menge *Epoxid 2a, b* zur Schmelze des D-Glucosederivates mit jeweils 3–5 Gew.-% *Na-Methylat*, bezogen auf die Zuckerkomponente, getropft. Die Badtemperaturen betragen für *1.2;5.6-Di-O-isopropyliden-D-glucose*<1.4> (**1**) 130–150°, für *1.2-O-Isopropyliden-D-glucose*<1.4> kurzzeitig

170°, dann ebenfalls 150°, für *Methyl- α -D-glucosid* 180°. Anschließend wird 30 Min. mit Wasserdampf destilliert, die Reaktionsprodukte werden mit Äther oder Chloroform ausgeschüttelt und die Lösungen getrocknet. Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene Sirup wird an einer Kieselgelsäule mit Benzol/Äthanol (4 : 1) chromatographiert. Die Gesamtausbeuten wurden nicht bestimmt, sondern nur ein kleinerer Anteil des jeweiligen Kondensationsproduktes durch Verteilungschromatographie für die analytischen Bestimmungen rein dargestellt. Die Rohprodukte waren durch Kondensationsprodukte der eingesetzten Epoxide bzw. auch durch höher verätherte Produkte verunreinigt.

3-O-[2-Hydroxy-octyl]-1,2;5,6-di-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (**5a**): schwach gelber sehr zähflüssiger Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: -23.7° ($c = 1.0$; Methanol).

$C_{20}H_{36}O_7$ (388.5) Ber. C 61.83 H 9.34 Gef. C 61.60 H 9.44

3-O-[2-(2-Hydroxy-octyloxy)-octyl]-1,2;5,6-di-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (**4a**): gelblicher, sehr zähflüssiger Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: -12.6° ($c = 0.7$; Methanol).

$C_{28}H_{52}O_8$ (516.7) Ber. C 65.09 H 10.06 Gef. C 65.14 H 10.34

3-O-[2-Hydroxy-octadecyl]-1,2;5,6-di-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (**5b**): hellgelbe Kristalle, Schmp. 22–23°, $[\alpha]_D^{20}$: -15.1° ($c = 0.9$; Methanol).

$C_{30}H_{56}O_7$ (528.8) Ber. C 68.14 H 10.68 Gef. C 68.14 H 10.70

O-[2-Hydroxy-octyl]-1,2-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (*Hauptprodukt*): farbloser, sehr zähflüssiger Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: -18.0° ($c = 0.75$; Methanol).

$C_{17}H_{32}O_7$ (348.4) Ber. C 58.60 H 9.26 Gef. C 58.03 H 9.51

Methyl-O-[2-hydroxy-octyl]- α -D-glucosid (*Isomerenmischung*): farbloser, zähflüssiger Sirup.
a) $[\alpha]_D^{20}$: $+106.0^\circ$ ($c = 1.0$; Methanol).

$C_{15}H_{30}O_7$ (322.4) Ber. C 55.89 H 9.31 Gef. C 54.72 H 9.39

b) $[\alpha]_D^{20}$: $+102.3^\circ$ ($c = 1$; Benzol).

$C_{15}H_{30}O_7$ (322.4) Ber. C 55.89 H 9.31 Gef. C 54.87 H 8.90

3-O-[2-Hydroxy-octyl]-D-glucose<1.5> (**7a**): **5a** wird in der 15fachen Menge 50proz. wäbr. *Essigsäure* 2–3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Dampfbad erhitzt, anschließend wird mit Aktivkohle entfärbt und i. Vak. eingengt. Farbloser, zähflüssiger Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: $+30.4^\circ$ (Endwert; $c = 1.0$; Methanol).

$C_{14}H_{28}O_7$ (308.4) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.79 H 9.08

3-O-[2-Hydroxy-octadecyl]-D-glucose<1.5> (**7b**): **5b** wird wie vorstehend beschrieben, jedoch mit 80proz. *Essigsäure*, 4–5 Stdn. erhitzt. Anschließend wird in die 10fache Menge Wasser eingegossen und das schwerlösliche Produkt abfiltriert. Farblose Kristalle, Schmp.-Intervall 104–172°, $[\alpha]_D^{20}$: $+32.5^\circ$ ($c = 1.1$; Methanol; Endwert).

$C_{24}H_{48}O_7$ (448.4) Ber. C 64.25 H 10.78 Gef. C 63.35 H 10.78

3-O-[2-Hydroxy-octyl]-1,2-O-isopropyliden-D-glucose<1.4> (**6a**): **5a** wird in der 10- bis 20fachen Menge eines Gemisches von Methanol und 0.8proz. *Schwefelsäure* im Verhältnis 1 : 1 50 Stdn. bei 20° geschüttelt und mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert. Das $BaSO_4$ wird abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingengt. Man erhält eine farblose, sehr zähflüssige Substanz, $[\alpha]_D^{20}$: -8.5° ($c = 1.1$; Methanol).

$C_{17}H_{32}O_7$ (347.4) Ber. C 58.60 H 9.26 Gef. C 58.55 H 9.36

[203/68]