

Grenzflächenaktive Polyhydroxyverbindungen. V¹⁾

α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6)

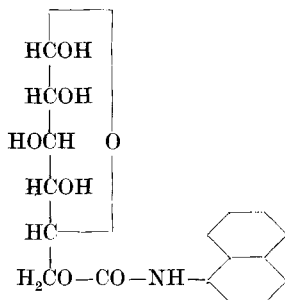
Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER und F. MAINAS

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Eine Synthese von α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6) wird beschrieben, der als Vergleichssubstanz für papierchromatographische Untersuchungen bei der Konstitutionsermittlung von synthetisch gewonnenem Saccharose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-mono-ester-Iomerengemisch erforderlich ist.

Die Einführung des Carbanilsäure-Restes oder anderer aromatischer Carbaminsäure-Reste in organische Verbindungen ist mit einer vorteilhaften Abwandlung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften verbunden, eine Methode, die man sich auch auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie²⁾ 3) zunutze macht. Carbanilate und Urethane lassen sich unter milden Bedingungen leicht herstellen, kristallisieren gut und zeigen scharfe Schmelzpunkte, die höher liegen als die ihrer Verseifungsprodukte. Sie sind gegen milde, saure und alkalische Reagenzien sehr beständig. Durch Einführung aromatischer Carbaminsäure-Reste in Poly-



α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6)

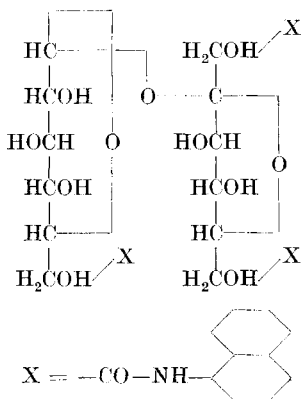
¹⁾ IV. Mitteilung: H. BERTSCH u. E. ULSPERGER, J. prakt. Chem. [4] **11**, 115 (1960).

²⁾ M. R. SALMON, G. POWELL, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3507 (1939).

³⁾ H. BREDERECK u. Mitarbeiter, Chem. Ber. **91**, 2824 (1958).

hydroxylverbindungen wird die Wasserlöslichkeit herabgesetzt, ein Vorteil, den man bei der Reinigung zu schätzen weiß.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns mit der Synthese von α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6) befaßt, um diesen mittels papierchromatographischer Untersuchungsmethoden mit einem Produkt vergleichen zu können, das man bei der hydrolytischen Spaltung mit verdünnten Mineralsäuren aus Saccharose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch) erhält:



Als erste haben E. JOLLES und M. BOTRINI⁴⁾ 1935 Carbanilate von vier natürlich vorkommenden Glucosiden dargestellt. Später haben M. L. WOLFROM und D. E. PLETCHER⁵⁾ Tri- und Tetracarbanilate von einigen einfachen Methylglucosiden synthetisiert und diese in kristalliner Form erhalten. In einer weiteren Arbeit⁶⁾ werden Mono-, Di- und Tricarbanilate von α - und β -Methyl-D-glucosiden beschrieben. Die Darstellung von Methyl-6-carbanilyl- α -D-glucosid (V) wird in dieser Arbeit wie folgt angegeben. Durch Tritylierung⁷⁾ von α -D-Methylglucosid erhält man Methyl-6-trityl- α -D-glucosid (I). Die Acetylierung von (I) gibt 2,3,4-Triacetyl-6-trityl- α -D-methylglucosid (II). Die Stufe (I) kann durch gleichzeitige Tritylierung und Acetylierung^{8) 9)} umgangen werden. Wie weiter B. HELFERICH¹⁰⁾ und Mitarbeiter gefunden haben,

⁴⁾ E. JOLLES, M. BOTRINI, *Gazz. chim. ital.* **65**, 1217–1221 (1935).

⁵⁾ M. L. WOLFROM, D. E. PLETCHER, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1151 (1940).

⁶⁾ W. M. HEARON, G. D. HIATT u. C. R. FORDYCE, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 995 (1944).

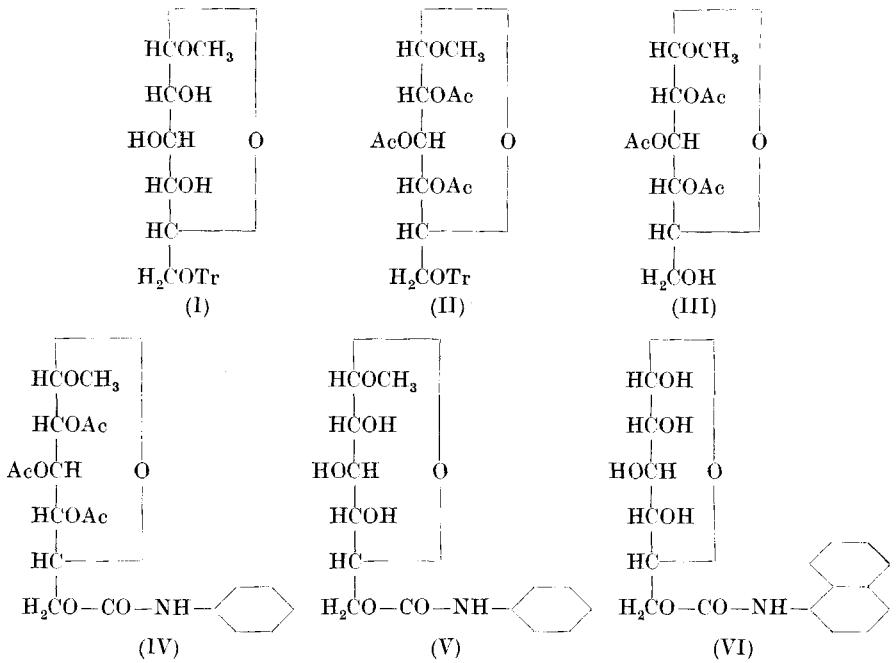
⁷⁾ B. HELFERICH, J. BECKER, *Liebigs Ann. Chem.* **440**, 1 (1924).

⁸⁾ B. HELFERICH, W. KLEIN u. W. SCHÄFER, *Chem. Ber.* **59**, 79 (1926).

⁹⁾ B. HELFERICH, A. SCHNEIDMÜLLER, *Chem. Ber.* **60**, 2002 (1927).

¹⁰⁾ B. HELFERICH, H. BREDERECK u. A. SCHNEIDMÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* **458**, 111 (1927).

erfolgt in Eisessig unter Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff aus (II) Abspaltung der Tritylgruppe, wobei sämtliche Acetylgruppen erhalten bleiben und Methyl-2,3,4-triacetyl- α -D-glucosid (III) gebildet wird. Aus (III) und Phenylisocyanat wird in Pyridin Methyl-2,3,4-triacetyl-6-carbanilyl- α -D-glucosid (IV) erhalten. Letzteres läßt sich zu Methyl-6-carbanilyl- α -D-glucosid (V) entacetylieren.



Auch wir haben bei der Darstellung von 1-Methyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6) den gleichen Weg wie W. M. HEARON und Mitarbeiter⁶⁾ beschritten, jedoch nach einer modifizierten Vorschrift für die Gewinnung von Stufe (V) gearbeitet. Die Entmethylierung des Esters zu (VI) bereitet jedoch Schwierigkeiten, läßt sich aber mit wäßrigen verdünnten Mineralsäuren beim Kochen unter Rückfluß durchführen. Schon früher konnten wir beobachten, daß Zuckerderivate (Acetonzucker, Acetylzucker) durch Einführung eines Carbaminsäure-Restes eine ganz erhebliche Stabilität, besonders gegenüber Säuren und Basen erlangen. Diese Beobachtungen wurden nun durch ein weiteres Beispiel erhärtet. Während α -D-Methylglucosid bereits leicht durch verdünnte Mineralsäuren in der Wärme in D-Glucose und Methanol gespalten wird, ist das in 6-Stellung durch den α -Naphthyl-carbaminsäure-Rest substituierte α -D-Methylglucosid unter diesen Bedingungen weit beständiger. Von einer Isolierung des α -D-Glucopyra-

nose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-esters (6) wurde abgesehen, weil Zersetzungsprodukte, die sich bei der hydrolytischen Spaltung mit 5proz. Salzsäure rasch bilden (in der Siedehitze), diese erschweren. Außerdem werden für papierchromatographische Trennungs- und Untersuchungsmethoden lediglich Lösungen der zu untersuchenden Substanzen benötigt. Wir haben Hydrolyselösungen, einerseits aus 1-Methyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6), andererseits aus Saccharose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-monoester-Isomerengemisch und verdünnter Salzsäure gewonnen, papierchromatographisch untersucht und die R_F -Werte für α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester ermittelt. Diese wurden übereinstimmend mit 0,70 gefunden (siehe Chromatogramm).

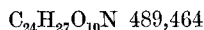


Abb. 1. Chromatogramm von hydrolytisch gespaltenem 1-Methyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester-(6) und Saccharose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-mono-ester-Isomerengemisch (Hydrolyse-Lösungen)

Arbeitsweise: Absteigende Methode. Lösungsmittelgemisch: n-Butanol/Äthanol/Wasser 50:10:40. Papier: Schleicher u. Schüll 2043 b mgl. Temperatur: 24 °C. Laufzeit: 18 Stunden. Entwickler: 5 Vol-Tl 4proz. alkohol. Anilinlösung; 5 Vol-Tl 4proz. alkohol. Diphenylaminlösung; 1 Vol-Tl sirupöse Phosphorsäure. Nach Besprühen 10 Minuten bei 90 °C trocknen. 1. α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6); R_F -Wert = 0,70. 2. α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6); R_F -Wert = 0,64 (hydrolytisches Spaltprodukt). 3. D-Fructose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-mono-ester-Isomerengemisch; R_F -Wert = 0,73 (hydrolytisches Spaltprodukt)

Arbeitsvorschriften

Darstellung von 1-Methyl-2,3,4-triacetyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6)



9,6 g = 3/100 Mole 2,3,4-Triacetyl- α -D-methylglucosid werden in 10 cm³ abs. Pyridin gelöst, diese Lösung wird mit 6,76 g = 4/100 Mole α -Naphthylisocyanat versetzt und eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen, fügt 5 cm³ Methanol zwecks Umsetzung des überschüssigen Isocyanats hinzu und erhitzt weitere 10 Minuten. Danach wird die erkaltete Reaktionslösung unter heftigem Rühren in Eiswasser gegossen, wobei 1-Methyl-2,3,4-triacetyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6) als zähe, klebrige Masse abgeschieden wird. Diese wird mit Wasser gründlich gewaschen und durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol/Wasser gereinigt. Die ungünstigen Löslichkeitseigenschaften des Produktes erschweren eine Reinigung durch Kristallisation. Aus diesem Grunde wurde es sofort weiter verarbeitet und der katalytischen Verseifung

unterworfen. Der Schmelzpunkt wurde annähernd um 70 °C ermittelt. Ausbeute etwa 80%.

$C_{24}H_{27}O_{10}N$ 489,464

ber.: C = 58,88%	gef.: C = 59,67%
H = 5,55%	H = 5,81%
N = 2,86%	N = 3,35%

Darstellung von 1-Methyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6)

$C_{18}H_{21}O_7N$ 363,356

10 g 1-Methyl-2,3,4-triacetyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6) werden in 200 cm³ abs. Methanol gelöst und diese Lösung mit 4 cm³ n/10 methanolischer Na-Methylatlösung versetzt. Es wird 1 Stunde 30 Minuten lang unter Rückfluß verseift. Danach wird das Methanol im Vakuum vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird aus Methanol/Äther/Petroläther = 1:1:10 einige Male umkristallisiert. Der reine 1-Methyl- α -D-glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6) schmilzt bei 148 °C.

$C_{18}H_{21}O_7N$ 363,356

ber.: C = 59,49%	gef.: C = 59,24%
H = 5,82%	H = 5,99%
N = 3,85%	N = 3,83%

Beim Umlösen aus Wasser kristallisiert der verhältnismäßig leicht lösliche Ester mit 1 Molekül Wasser. Schmelzpunkt 134,5–135 °C.

$C_{18}H_{21}O_7N \cdot H_2O$ 381,372

ber.: C = 56,68%	gef.: C = 56,30%
H = 6,07%	H = 6,03%
N = 3,67%	N = 3,82%

$[\alpha]_D^{20} = + 79,5^\circ$ (CH₃OH).

Zusammenfassung

Die Darstellung von α -D-Glucopyranose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-ester (6) über das entsprechende α -Methylglucosid läßt sich durch hydrolytische Spaltung mit verdünnten wäßrigen Mineralsäuren realisieren, weil Äther- und Esterbindungen von so unterschiedlicher Festigkeit sind, daß eine Entmethylierung unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt werden kann, wie dies beim einfachen α -Methylglucosid der Fall ist. Eine Vergleichssubstanz für chromatographische Untersuchungen von hydrolytisch gespaltenem Saccharose-N- α -naphthyl-carbaminsäure-mono-ester (Isomerengemisch) konnte somit auf diesem Wege hergestellt werden, obwohl bei solchen Untersuchungen die Zugehörigkeit eines Produktes zur α - oder β -Form von untergeordneter Bedeutung

ist, weil in wasserhaltigen Lösungsmittelgemischen, die bei papierchromatographischen Untersuchungen Anwendung finden, Gleichgewichtseinstellung erfolgt.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1959.