

Grenzflächenaktive Polyhydroxylverbindungen. VIII<sup>1)</sup>

## N-n-Alkylcarbaminsäure-β-D-glucopyranosyl-ester (I) der Kettenlänge C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>

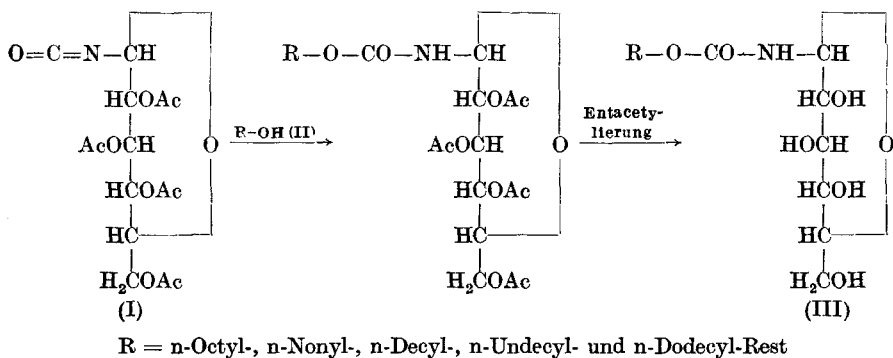
Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER und W. GERHARDT<sup>2)</sup>

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Es werden die Darstellung und die Eigenschaften von N-n-Alkylcarbaminsäure-β-D-glucopyranosyl-estern (I) der Kettenlänge C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub> beschrieben.

Während in einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> die Synthese von N-Glucopyranosyl-carbaminsäure-n-alkylestern der Kettenlänge C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub> (III), dargestellt aus 2.3.4.6-Tetraacetyl-β-D-glucopyranosyl-isocyanat (I) (I) und den entsprechenden Fettalkoholen (II), beschrieben wurde, soll in der vorliegenden Arbeit über Carbaminsäureester der Glucose berichtet werden,

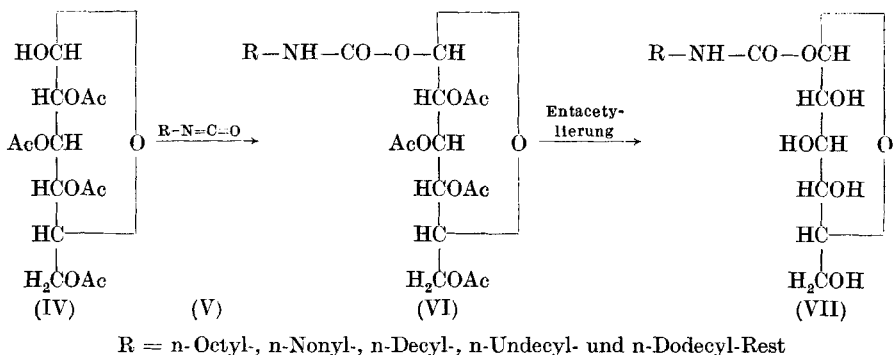


die jedoch als Struktur-Isomere im Gegensatz zu den erstgenannten durch Umsetzung von 2.3.4.6-Tetraacetyl-β-D-glucopyranose (IV) mit Fettisocyanaten (V) gebildet werden.

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. W. GERHARDT, J. prakt. Chem. [4] **11**, 210 (1960).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation W. GERHARDT, Leipzig 1960.

<sup>3)</sup> E. ULSPERGER, M. BOCK u. A. GRADEL, Fett, Seifen, Anstrichmittel **60**, 819 (1958).



Die Reaktionsteilnehmer vertauschen dabei insofern ihre Rollen, als dem hydrophilen Reaktionspartner die Funktion des Alkohols und dem hydrophoben die des Isocyanats zukommt.

Eigenschaften, besonders der Einfluß der Kettenlänge dieser Urethane auf Löslichkeit in Wasser und Oberflächenspannungserniedrigung gegenüber Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration standen aus anwendungstechnischen Gründen im Mittelpunkt des Interesses.

Über die Umsetzung von partiell acetylierten Glucosen mit Iso-cyanaten ist bisher nur in einer Arbeit von E. ULSPERGER, M. BOCK und A. GRADEL<sup>3)</sup> und einer weiteren von H. BREDERECK und Mitarbeitern<sup>4)</sup> berichtet worden.

2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose wurde nach einer Vorschrift von E. FISCHER und K. DELBRÜCK<sup>5)</sup> dargestellt, indem zunächst reine  $\alpha$ -Acetobromglucose nach einem modernen Verfahren von M. MARTOS-BÄRCZAI und F. KÖRÖSY<sup>6)</sup> hergestellt und zur 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose hydrolysiert wurde.

2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose wurde mit einem 2–3 molaren Überschuß der entsprechenden Fettisocyanate der Kettenlänge  $C_8$ – $C_{12}$  erhitzt. Unter Umständen ist es dabei zweckmäßig, ein Lösungsmittel (Toluol, Xylol) und Triäthylamin als Katalysator zu verwenden. Es entstehen ölige Produkte, die in der Kälte erstarren und sich durch Umfällen aus Methanol/Wasser und Äther/Petroläther vorreinigen lassen. Die Abtrennung der als Nebenprodukte immer anfallenden N,N'-Di-n-alkylharnstoffe bereitet Schwierigkeiten, gelingt aber durch Extraktion mit Äther und anschließendem mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser. In sauerstofffreien Lösungsmitteln neigen die Te-

<sup>4)</sup> H. BREDERECK, A. WAGNER, G. FABER, W. HUBER, G. IMMEL u. H. KREISELMEIER, Chem. Ber. **91**, 2824 (1958).

<sup>5)</sup> E. FISCHER u. K. DELBRÜCK, Chem. Ber. **42**, 2776 (1909).

<sup>6)</sup> M. MARTOS-BÄRCZAI u. F. KÖRÖSY, Nature (London) **165**, 369 (1950).

traacetyl-glucose-urethane zur Gelbildung. Eigenschaften sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Die Verseifung wurde katalytisch mit Natriummethylat in Methanol nach C. R. NOLLER und W. C. ROCKWELL<sup>7)</sup> vorgenommen, weil durch diese schonende Entacetylierung (kurze Zeit bei Raumtemperatur) keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen, die sich nachteilig auf Isolierung und Reinigung auswirken können. Nach Neutralisieren mit wäßriger Salzsäure, Einengen der methanolischen Lösung im Vakuum, Auf-

Tabelle 1  
Schmelzpunkte und spezifische Drehungen von N-n-Alkyl-carbaminsäure-(tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-estern(1) der Kettenlänge  $C_8-C_{12}$

Homologe Reihe	Schmelzpunkt °C	$[\alpha]_D^{20}$ in Methanol
n-Octylderivat . . .	68	-8,5°
n-Nonylderivat . . .	71—72	-8,3°
n-Decylderivat. . .	78,5—79	-8,0°
n-Undecylderivat . .	79—80	-7,8°
n-Dodecylderivat . .	94,5—95	-7,5°

Tabelle 2  
Erweichungspunkte, Schmelzpunkte und spez. Drehungen von N-n-Alkyl-carbaminsäure- $\beta$ -D-glucopyranosyl-ester(1) der Kettenlänge  $C_8-C_{12}$

Homologe Reihe	Erweichungspunkt °C	Schmelzpunkt °C	$[\alpha]_D^{20}$ in Methanol
n-Octylderivat . . . . .	138—139	164—165	12,0°
n-Nonylderivat . . . . .	138—139	171—172	11,5°
n-Decylderivat. . . . .	139—140	174—175	10,8°
n-Undecylderivat . . . . .	139—139,5	175—176	10,6°
n-Dodecylderivat . . . . .	138,5—139,5	176—178	10,5°

nehmen des Rückstandes in Wasser kann man durch Ausschütteln mit Äther der Urethanlösung Ausgangsprodukt und teilentacetylierte Produkte und anschließend mit Butanol die Urethane entziehen. Sie lassen sich aus Wasser, Essigester oder Äther/Petroläther umkristallisieren.

Tabelle 3  
Sättigungskonzentrationen in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und max. Oberflächenspannungserniedrigung bei der Sättigungskonzentration von N-n-Alkylcarbaminsäure- $\beta$ -D-glucopyranosyl-estern (1) der Kettenlänge  $C_8-C_{12}$  bei 20 °C

Homologe Reihe	Sätt.-Konz. mg/100 cm <sup>3</sup> Wasser	Oberflächenspannung (max)
n-Octylderivat . . .	140	30,1 dyn/cm
n-Nonylderivat . . .	97	30,4 dyn/cm
n-Decylderivat. . . .	37	30,9 dyn/cm
n-Undecylderivat . .	8,4	31,2 dyn/cm
n-Dodecylderivat . .	1,5	31,5 dyn/cm

<sup>7)</sup> C. R. NOLLER u. W. C. ROCKWELL, J. Amer. chem. Soc. 60, 2076 (1938).

Die Urethane der Reihe  $C_8$ – $C_{12}$  sind kristalline, kaum hygroskopische und schwer in kaltem aber gut in heißem Wasser lösliche Substanzen. Die Löslichkeit bei Zimmertemperatur wurde gravimetrisch ermittelt (Tab. 3). Sie stimmt mit den Konzentrationen am KMK-Punkt, die man der graphischen Darstellung 1 entnehmen kann, überein. Schmelzpunkte und spezifische Drehungen sind aus der Tab. 2 ersichtlich. Die Werte der Oberflächenspannungserniedrigung gegenüber Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration wurden nach der Ringabreiß-Methode unter Verwendung einer einarmigen Torsionswaage bestimmt.

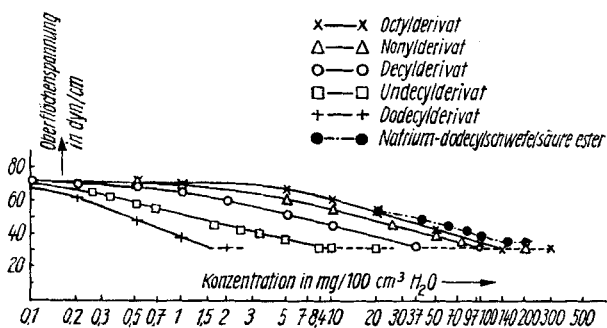


Abb. 1. Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration in wäßrigen Lösungen bei 20 °C

### Experimenteller Teil

*N*-*n*-Octylcarbaminsäure-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-ester (1): 12 g 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose werden in 100 cm<sup>3</sup> frisch dest. *n*-Octylisocyanat 5 Stunden lang auf 105 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Isocyanats im Vakuum wird der ölige Rückstand dreimal aus Äther/Petroläther und dreimal aus Methanol/Wasser umgefällt. Das Rohprodukt läßt sich nach Animpfen aus Petroläther (50/60) umkristallisieren. Man erhält 11,8 g (68% d. Th.) seiden-glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 68 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = -8,5^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse:  $C_{23}H_{37}O_{11}N$  Mol.-Gew. 503,55

ber.: C = 54,86%	gef.: C = 54,79%
H = 7,41%	H = 7,46%
N = 2,78%	N = 2,81%

*N*-*n*-Nonylcarbaminsäure-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-ester (1): 7 g 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose werden in 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Benzol gelöst und unter Zusatz von 5 g *n*-Nonylisocyanat 5 Stunden lang auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. Danach wird Benzol und überschüssiges Isocyanat im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach zweimaligem Umfällen aus Aceton/Petroläther mit heißem Wasser aufgeköcht. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu einer weißen, plastischen Masse. Diese wird in Methanol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. In einem

offenen Gefäß läßt man das Methanol langsam verdunsten. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man 5,1 g (49% d. Th.) weiße glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 71–72 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = -8,3^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{11}\text{N}$  Mol.-Gew. 517,58

ber.: C = 55,69%	gef.: C = 55,64%
H = 7,60%	H = 7,33%
N = 2,71%	N = 2,95%

N-n-Decylcarbaminsäure-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-ester (1): 6,4 g 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose werden in 50 cm<sup>3</sup> Benzol mit 5 g n-Decylisocyanat wie vorstehend beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Durch Lösen in Äther wird zusätzlich das Rohprodukt von dem in diesem Lösungsmittel relativ schwer löslichen Harnstoff abgetrennt. Man erhält 6,1 g (62% d. Th.) seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 78,5–79 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = -8,0^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse:  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_{11}\text{N}$  Mol.-Gew. 531,61

ber.: C = 56,48%	gef.: C = 56,56%
H = 7,77%	H = 7,94%
N = 2,64%	N = 2,58%

N-n-Undecylcarbaminsäure-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-ester (1): Wie vorstehend aus 6,4 g 2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose und 6 g n-Undecylisocyanat. Es wurden 7,8 g (78% d. Th.) weiße seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 79–80 °C erhalten.

$$[\alpha]_D^{20} = -7,8^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse:  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}_{11}\text{N}$  Mol.-Gew. 545,64

ber.: C = 57,23%	gef.: C = 57,35%
H = 7,94%	H = 8,11%
N = 2,57%	N = 2,71%

N-n-Dodecylcarbaminsäure-(2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-ester (1): 10 g 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose werden in 65 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst und unter Zusatz von 25 cm<sup>3</sup> n-Dodecylisocyanat und 1/2 cm<sup>3</sup> Triäthylamin 3 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Im Ölpumpenvakuum wird sowohl Xylol als auch überschüssiges Isocyanat abdestilliert. Der zurückbleibende Sirup wird wie beim Decylderivat beschrieben, aufgearbeitet. Es werden 13 g (81% d. Th.) seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 94,5–95 °C isoliert.

$$[\alpha]_D^{20} = -7,5^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse:  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_{11}\text{N}$  Mol.-Gew. 559,67

ber.: C = 57,94%	gef.: C = 57,94%
H = 8,10%	H = 8,32%
N = 2,50%	N = 2,41%

N-n-Octylcarbaminsäure- $\beta$ -D-glucopyranosyl-ester (1): 10 g Tetraacetylglucopyranose-1-octylurethan werden in 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> n/10 Natriummethylatlösung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Essigester und Methanol werden abdestilliert, der Rückstand in 150 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst

und mit 11 cm<sup>3</sup> n/10 Salzsäure neutralisiert. Aus der wäßrigen Lösung kann mit Äther nicht oder nur teilweise verseiftes Produkt und anschließend mit Butanol das Urethan ausgeschüttelt werden. Nach dem Eindampfen der butanolischen Lösung erhält man ein Rohprodukt, das aus Essigester umkristallisiert werden kann. Man erhält 6 g (94% d. Th.) weiße Nadeln vom Erweichungspunkt 138–139 °C und Schmelzpunkt 164–65 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = +12^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse: C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>N Mol.-Gew. 335,41

ber.: C = 53,72%	gef.: C = 53,45%
H = 8,72%	H = 8,99%
N = 4,18%	N = 4,16%

N-n-Nonylcarbaminsäure-β-D-glucopyranosyl-ester (1): 4 g Tetraacetylglucopyranose-1-nonylurethan werden wie vorstehend mit n/100 Natriummethylatlösung verseift und aufgearbeitet. Man erhält 2,5 g (92,5% d. Th.) weiße Nadeln vom Erweichungspunkt 138–139 °C und Schmelzpunkt 171–172 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = +11,5^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse: C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>O<sub>7</sub>N Mol.-Gew. 349,44

ber.: C = 55,01%	gef.: C = 55,30%
H = 8,94%	H = 9,02%
N = 4,01%	N = 4,05%

N-n-Decylcarbaminsäure-β-D-glucopyranosyl-ester (1): Analog wie vorstehend aus 5 g Tetraacetylglucopyranose-1-decylurethan. Es werden 2,8 g (82% d. Th.) weiße Kristalle vom Erweichungspunkt 139–140 °C und Schmelzpunkt von 174–175 °C erhalten.

$$[\alpha]_D^{20} = +10,8^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse: C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O<sub>7</sub>N Mol.-Gew. 363,46

ber.: C = 56,18%	gef.: C = 55,94%
H = 9,15%	H = 9,40%
N = 3,86%	N = 3,76%

N-n-Undecylcarbaminsäure-β-D-glucopyranosyl-ester (1): 5 g Tetraacetylglucopyranose-1-undecylurethan werden in 50 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 5 cm<sup>3</sup> Natriummethylatlösung versetzt und 6 Stunden lang bei Raumtemperatur belassen. Nach fast vollständigem Abdestillieren des Lösungsmittels wird mit n/10 Salzsäure im Überschuß versetzt, die nach einiger Zeit gebildeten Blättchen abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser erhält man 2,1 g (61% d. Th.) weiße Blättchen vom Erweichungspunkt 139–139,5 °C und Schmelzpunkt 175–176 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = +10,6^\circ \text{ (CH}_3\text{OH)}$$

Mikroanalyse: C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>7</sub>N Mol.-Gew. 377,45

ber.: C = 57,27%	gef.: C = 57,24%
H = 9,35%	H = 9,34%
N = 3,72%	N = 3,83%

N-n-Dodecylcarbaminsäure-β-D-glucopyranosyl-ester (1): Wie vorstehend werden 4 g Tetraacetyl-β-D-glucopyranose-1-dodecylurethan umgesetzt. Man erhält 1,2 g (78,5% d. Th.) weiße Blättchen vom Erweichungspunkt 138,5–139,5 °C und Schmelzpunkt 176–178 °C.

$[\alpha]_D^{20} = +10,5^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH)

Mikroanalyse: C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>O<sub>7</sub>N Mol.-Gew. 391,51

ber.: C = 58,29%	gef.: C = 58,58%
H = 9,53%	H = 9,71%
N = 3,58%	N = 3,74%

*Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.