

Grenzflächenaktive Polyhydroxylverbindungen. IX¹⁾

N-n-Alkylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester-6 der Kettenlänge C₈—C₁₂

Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER und W. GERHARDT²⁾

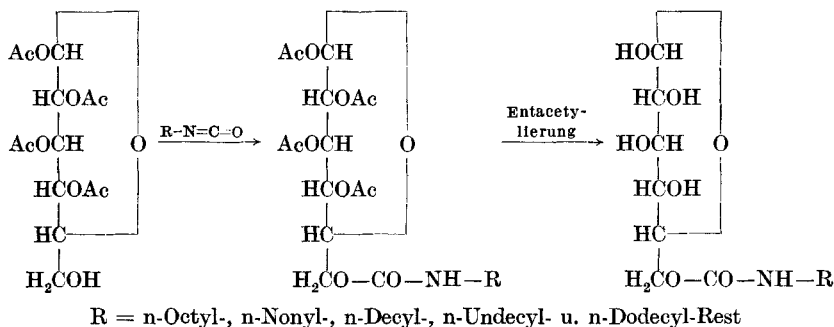
Mit 1 Abbildung

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden die Darstellung und die Eigenschaften von N-n-Alkylcarbaminsäure-D-glucopyranose-estern-6 der Kettenlänge C₈—C₁₂ und an einem Beispiel die Umlagerung in das entsprechende acetylierte α -Derivat beschrieben.

In Fortsetzung unserer vorhergehenden Arbeit¹⁾ soll im folgenden die Synthese von N-n-Alkylcarbaminsäure-D-glucopyranose-estern-6 beschrieben werden, die durch Additionsreaktion aus 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose und n-Alkylisocyanaten der Kettenlänge C₈—C₁₂ und anschließender Entacetylierung der Reaktionsprodukte gewonnen wurden:

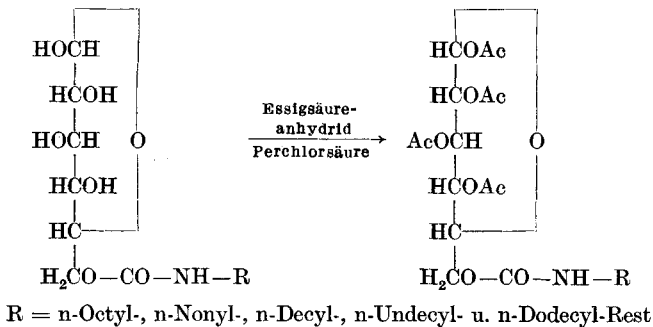


Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die Umlagerung dieser Carbaminsäureester in die entsprechenden α -Derivate der Glucose gerichtet, die sich durch Acetylierung der entsprechenden Glucoseurethane mit

¹⁾ VIII. Mitteilung: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. W. GERHARDT, J. prakt. Chem. [4] **11**, 215 (1960).

²⁾ Teil der Dissertation W. GERHARDT (Leipzig 1960).

Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Perchlorsäure als Katalysator und Verseifung der Acetylprodukte bewerkstelligen läßt:



Auf diese Weise konnten wir Tetraacetyl-glucose-6-urethane der α -Reihe herstellen, die wir als Vergleichssubstanzen zur Identifizierung von hydrolytisch gewonnenen Spaltprodukten der N-n-Alkylcarbaminsäure-saccharose-mono-ester-Isomere ngemische benötigen.

Auch die Eigenschaften der Glucose-6-urethane, wie Einfluß der Kettenlänge auf Löslichkeit in Wasser und Oberflächenspannungserniedrigung gegenüber Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration ermöglichten interessante Vergleiche, besonders mit jenen der β -Glucose-1-urethane.

Über die Umsetzung von 1.2.3.4-Tetraacetyl-glucopyranose mit n-Alkylisocyanaten wurde bereits 1958 von E. ULSPERGER, M. BOCK und A. GRADEL³⁾ berichtet. Genannte Autoren haben Tetraacetyl-glucose mit n-Heptylisocyanat umgesetzt und die Verseifung des Acetylproduktes in alkoholischer Lösung in der Kälte mit 40 Gew.proz. wäßriger Schwefelsäure vorgenommen.

1.2.3.4-Tetraacetyl-glucopyranose ist bereits von B. HELFERICH und Mitarbeitern^{4) 5)} beschrieben worden. Nach diesen Autoren wurde von uns Glucose mit Triphenylchlormethan in Pyridin unter gleichzeitiger Acetylierung umgesetzt und die entstandene 1.2.3.4-Tetraacetyl-6-trityl- β -D-glucopyranose mit Bromwasserstoff in Eisessig zur 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose gespalten.

Die Tetraacetyl-glucose wurde mit überschüssigem n-Alkylisocyanat erhitzt, das gleichzeitig die Funktion eines indifferenten Lösungsmittels übernimmt. Nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Isocyanats wurde das Reaktionsprodukt durch Umfällen und Kristalli-

³⁾ E. ULSPERGER, M. BOCK u. A. GRADEL, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **60**, 819 (1958).

⁴⁾ B. HELFERICH u. W. KLEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **450**, 219 (1926).

⁵⁾ B. HELFERICH, L. MOOG u. A. JÜNGER, *Chem. Ber.* **58**, 877 (1925).

sieren gereinigt, wobei die Abtrennung der als Nebenprodukte auftretenden N.N'-Di-n-alkylharnstoffe besondere Schwierigkeit bereitet. Eigenschaften sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Die Entacetylierung wurde durch katalytische Umesterung⁶⁾ mit Natriummethylat in Methanol vorgenommen. Die D-Glucose-6-urethane sind weiße, geruch- und geschmacklose, kristalline Substanzen, die in kaltem Wasser schwer und in heißem leicht löslich sind. Weitere Eigenschaften sind der Tab. 2 zu entnehmen.

Die Werte der Oberflächenspannungserniedrigung gegenüber Wasser sind aus der graphischen Darstellung 1 ersichtlich. Auf das anomale Verhalten der Urethane beim Schmelzen wurde bereits in einer früheren Arbeit³⁾ von uns hingewiesen.

Tabelle 1
Schmelzpunkte und spez. Drehungen von N-n-Alkylcarbaminsäure-(tetraacetyl-β-D-glucopyranose)-ester (6) der Kettenlänge C₈-C₁₂

Homologe Reihe	Schmelzpunkt °C	[α] _D ²⁰ in Methanol
n-Octylderivat	80—80,5	+17,4°
n-Nonylderivat	90,5—91,5	+15,4°
n-Decylderivat	90,5—91,5	+15,1°
n-Undecylderivat	96—96,5	+14,8°
n-Dodecylderivat	97—97,5	+14,3°

Die Werte der Oberflächenspannungserniedrigung gegenüber Wasser sind aus der graphischen Darstellung 1 ersichtlich.

Auf das anomale Verhalten der Urethane beim Schmelzen wurde bereits in einer früheren Arbeit³⁾ von uns hingewiesen.

Tabelle 2
Erweichungspunkte, Schmelzpunkte und spez. Drehungen von N-n-Alkylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester (6) der Kettenlänge C₈-C₁₂

Homologe Reihe	Erweichungspunkt °C	Schmelzpunkt °C	[α] _D ²⁰ in Methanol
n-Octylderivat	132,5—133	166—167	+57,2°
n-Nonylderivat	(131—132,5)*)	174—176	+48,5°
n-Decylderivat	139—141	181—182	+46,6°
n-Undecylderivat	132,5—133,5	186—187	+45,8°
n-Dodecylderivat	(132—132,5)*)	187—189	+45,3°
	140—141		
	132—133		

*) Schwaches Sintern.

Beim Versuch, die α-Glucose-6-urethane herzustellen, machten wir uns die bekannte katalytische Wirkungsweise der Perchlorsäure zunutze.

α-D-Tetraacetyl-octylurethan-6 wurde durch katalytische Umesterung entacetyliert. Es ließ sich aus Wasser umkristallisieren. Die erhaltenen weißen Blättchen zeigten einen Erweichungspunkt von 140—141,5 °C

⁶⁾ C. R. NOLLER u. W. C. ROCKWELL, J. Amer. chem. Soc. 60, 2076 (1938).

und einen Schmelzpunkt von 168–169 °C. Nach Eindampfen der methanolischen Lösung, die zur Bestimmung der optischen Drehung Verwendung fand, wurde ein Erweichungspunkt von 130–132 °C und ein Schmelzpunkt von 164 bis 167 °C gefunden.

Tabelle 3
Sättigungskonzentrationen in 100 cm³ Wasser und max. Oberflächenspannungserniedrigung bei der Sättigungskonzentration von N-n-Alkylcarbaminsäure-D-glucopyranose-estern (6) der Kettenlänge C₈–C₁₂ bei 20 °C

Homologe Reihe	Sätt. Konz. mg/100 cm ³ Wasser	Oberflächen- spannung (max)
n-Octylderivat . . .	150	33,4 dyn/cm
n-Nonylderivat . . .	38	36,5 dyn/cm
n-Decylderivat. . . .	10	38,5 dyn/cm
n-Undecylderivat . .	1,7	40,6 dyn/cm
n-Dodecylderivat . .	0,75	42,5 dyn/cm

Da die spez. Drehungen und die Erweichungs- und Schmelzpunkte des α - und β -Glucose-6-octylurethans übereinstimmen, nehmen wir an, daß sich in Methanol ein Gleichgewicht von α - und β -Form einstellt.

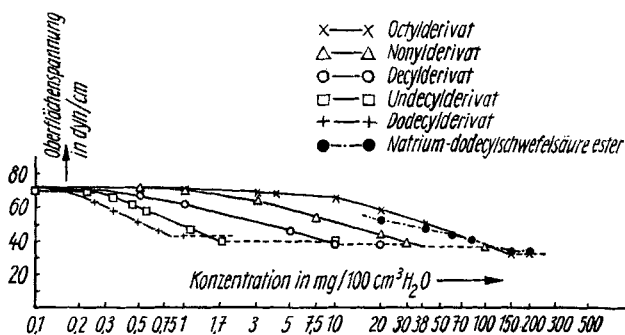


Abb. 1. Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration in wäßrigen Lösungen bei 20 °C

Experimenteller Teil

N-n-Octylcarbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester (6): 17,5 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucose löst man in 75 cm³ n-Octylisocyanat und erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stunden lang (100 bis 105 °C). Von der farblosen Lösung, die man erhält, wird das überschüssige Isocyanat im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand durch 5maliges Umfällen aus Methanol/Wasser vorgereinigt. Anschließend löst man in 100 cm³ Methanol und gibt bis zur Trübung Wasser zu, beläßt in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur, wobei sich über Nacht ölige Tröpfchen abscheiden. Von diesen wird abdekantiert; sobald sich die Lösung geklärt hat, gibt man 5 cm³ Wasser hinzu. Am Rande des Gefäßes bilden sich nach einiger Zeit Kristallnadeln, die beim mehrmaligen Wiederholen der Wasserzugabe die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Sie werden abgesaugt und getrocknet. Diese Art der Umkristallisation wird dreimal wiederholt. Man erhält 20,5 g (81% d. Th.) Substanz vom Schmelzpunkt 80–80,5 °C.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17,4^{\circ}$$

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

ber.: C = 54,86%	gef.: C = 54,98%
H = 7,41%	H = 7,71%
N = 2,78%	N = 2,73%

N-n-Nonylcarbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester (6): 7 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucose werden wie vorstehend mit 85 cm³ n-Nonylisocyanat erhitzt, aufgearbeitet und umkristallisiert. Man erhält 9 g (87% d. Th.) einer weißen Substanz vom Schmelzpunkt 90,5–91,5 °C.

 $[\alpha]_D^{20} = +15,4^\circ$ Mikroanalyse: $C_{24}H_{38}O_{11}N$ Mol.-Gew. 517,58

ber.: C = 55,69%	gef.: C = 55,81%
H = 7,60%	H = 7,62%
N = 2,71%	N = 2,69%

N-n-Decylcarbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester (6): Wie vorstehend setzt man 7 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose in 25 cm³ n-Decylisocyanat um. Das Endprodukt läßt sich aus sehr wenig Aceton umkristallisieren. Man erhält 6,8 g (62,5% d. Th.) weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 90,5–91,5 °C.

 $[\alpha]_D^{20} = +15,1^\circ$ Mikroanalyse: $C_{25}H_{41}O_{11}N$ Mol.-Gew. 531,61

ber.: C = 56,48%	gef.: C = 56,53%
H = 7,77%	H = 7,98%
N = 2,64%	N = 2,64%

N-n-Undecylcarbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester (6): 10,5 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose werden in 25 cm³ Toluol gelöst und nach Zusatz von 25 cm³ n-Undecylisocyanat und 0,5 cm³ Triäthylamin 3 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Lösungsmittel und Isocyanat werden im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad möglichst weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit 20 cm³ Aceton versetzt und mit 250 cm³ Petroläther (50/60) gefällt. Es bildet sich eine seidig glänzende Gallerte, die nach Animpfen innerhalb von 24 Stunden kristallisiert. Ohne Saugen werden die Kristalle abgefrittet, getrocknet und in wenig Äther gelöst. Vom Ungelösten (N,N-Di-n-undecylharnstoff) wird abgefrittet, der Äther vertrieben und das zurückbleibende Rohprodukt aus wenig Aceton mehrmals umkristallisiert. Man erhält 13,1 g (80% d. Th.) lange Nadeln vom Schmelzpunkt 96–96,5 °C.

 $[\alpha]_D^{20} = +14,8^\circ$ Mikroanalyse: $C_{26}H_{43}O_{11}N$ Mol.-Gew. 545,64

ber.: C = 57,23%	gef.: C = 57,28%
H = 7,94%	H = 7,80%
N = 2,57%	N = 2,53%

N-n-Dodecylcarbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester (6): 5 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose werden in 25 cm³ n-Dodecylisocyanat gelöst und 5 Stunden lang im Ölbad auf 100–105 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man in 25 cm³ Aceton auf, versetzt mit 250 cm³ Petroläther (50/60) und erwärmt. Vom Ungelösten wird warm abgefrittet. Nach Animpfen kristallisieren feine Nadelchen aus, die abgefrittet und aus Petroläther (60/70), dem man 1/2 cm³ einer Aceton/Wasser-Mischung (10:1) zugesetzt hat, umkristallisiert werden. Man erhält 6,5 (81% d. Th.) feine Nadeln vom Schmelzpunkt 97–97,5 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = +14,3^\circ$$

Mikroanalyse: $C_{27}H_{45}O_{11}N$ Mol.-Gew. 559,67

ber.: C = 57,94%	gef.: C = 58,03%
H = 8,10%	H = 8,18%
N = 2,50%	N = 2,41%

N-n-Octylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester(6): 10 g Tetraacetyl- β -D-glucopyranose-octylurethan-6 werden mit einer Lösung von 50 cm³ Methanol und 5 cm³ n/10 Natriummethylatlösung versetzt. Beim Stehen über Nacht verseifen die Acetylgruppen. Nach Abziehen des Methanols und des Essigesters bleibt ein schwach gelber Sirup zurück, der in 100 cm³ Wasser gelöst und mit 6 cm³ n/10 Salzsäure neutralisiert wird. Beim Eindunsten scheidet sich erst ein Öl, danach weiße Blättchen ab, die abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen werden. Aus Wasser mehrmals umkristallisiert erhält man 2,3 g (36,5% d. Th.) weiße Blättchen vom Erweichungspunkt 132,5–133 °C und Schmelzpunkt 168–169 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = +57,2^\circ$$

Mikroanalyse: $C_{15}H_{29}O_7N$ Mol.-Gew. 335,41

ber.: C = 53,72%	gef.: C = 53,55%
H = 8,72%	H = 8,68%
N = 4,18%	N = 4,29%

N-n-Nonylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester(6): 5 g Tetraacetyl- β -D-glucopyranose-6-nonylurethan werden wie vorstehend verseift und aufgearbeitet. Man erhält 3,2 g (95% d. Th.) feine Blättchen, die bei 131–132,5 °C zu sintern beginnen und einen Erweichungspunkt von 139–141 °C und einen Schmelzpunkt von 174–176 °C zeigen.

$$[\alpha]_D^{20} = +48,5^\circ$$

Mikroanalyse: $C_{16}H_{31}O_7N$ Mol.-Gew. 349,44

ber.: C = 55,01%	gef.: C = 55,10%
H = 8,94%	H = 9,15%
N = 4,01%	N = 3,75%

N-n-Decylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester(6): Wie vorstehend werden 4 g Tetraacetyl- β -D-glucopyranose-6-decylurethan verseift und aufgearbeitet. Man erhält 2,1 g (76% d. Th.) weiße Blättchen, die aus Butanol/Äther umkristallisiert werden und einen Erweichungspunkt von 132,5–133,5 °C und einen Schmelzpunkt von 181 bis 182 °C zeigen.

$$[\alpha]_D^{20} = +46,6^\circ$$

Mikroanalyse: $C_{17}H_{33}O_7N$ Mol.-Gew. 363,46

ber.: C = 56,18%	gef.: C = 56,45%
H = 9,15%	H = 9,20%
N = 3,85%	N = 3,59%

N-n-Undecylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester(6): 10 g Tetraacetyl- β -D-glucopyranose-6-undecylurethan werden in 50 cm³ Äther gelöst und mit 50 cm³ n/10 Natriummethylat und 2 cm³ Wasser versetzt. Nach 20 minutenlangem Erhitzen unter Rückfluß entsteht eine rote Lösung, die nach dem Abkühlen mit n/10 Salzsäure neutralisiert wird. Beim Eindunsten in einem offenen Gefäß scheiden sich 6,7 g Urethan (97% d. Th.) ab, die mit Äther unter Rückfluß gekocht werden, wobei der rötliche Anteil in Lösung geht. Der ungelöste Rückstand wird abgefrittet und mehrmals aus Methanol/

Wasser umkristallisiert. Er zeigt einen Erweichungspunkt von 140–141 °C und einen Schmelzpunkt von 186–187 °C, nach dem Umkristallisieren aus Methanol ein Sintern bei 132–132,5 °C, ansonsten gleichen Erweichungs- und Schmelzpunkt.

$$[\alpha]_D^{20} = +45,8^\circ$$

Mikroanalyse: $C_{18}H_{35}O_7N$ Mol.-Gew. 377,49

ber.: C = 57,27%	gef.: C = 57,20%
H = 9,36%	H = 9,46%
N = 3,72%	N = 3,59%

N-n-Dodecylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester (6): 4 g Tetraacetyl- β -D-glucopyranose-6-dodecylurethan werden wie vorstehend verseift. Nach Neutralisieren mit n/10 Salzsäure und Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich ein festes Produkt aus, welches mit Äther ausgekocht und aus Methanol umkristallisiert wird. Man erhält 2,5 g (89% d. Th.) weiße Kristalle vom Erweichungspunkt 132–33 °C und Schmelzpunkt 187–189 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = +45,3^\circ$$

Mikroanalyse: $C_{19}H_{37}O_7N$ Mol.-Gew. 391,51

ber.: C = 58,29%	gef.: C = 58,59%
H = 9,53%	H = 9,71%
N = 3,58%	N = 3,59%

N-n-Octylcarbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- α -D-glucopyranose)-ester (6): 0,4 g N-n-Octylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester (6) werden in 25 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst und unter Kühlung mit 0,5 cm³ Perchlorsäure versetzt. Nach kurzem Stehen gießt man auf 100 g Eis/Wasser, das 10 g Natriumacetat enthält. Das Essigsäureanhydrid zersetzt sich und es bleiben ölige Tropfen zurück, die erstarren und aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Man erhält 0,54 g (94% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 76–77 °C.

$$[\alpha]_D^{20} = +82,6^\circ$$

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

ber.: C = 54,86%	gef.: C = 54,65%
H = 7,41%	H = 7,60%
N = 2,78%	N = 3,01%

N-n-Octylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester (6): Wie beim N-n-Octylcarbaminsäure-D-glucopyranose-ester (6) beschrieben, werden 0,35 g obiger Verbindung verseift und aufgearbeitet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser erhält man 0,17 g = 73% d. Th.) weiße Blättchen vom Erweichungspunkt 140,5–141,5 °C und Schmelzpunkt 168–169 °C

$$[\alpha]_D^{20} = +57,2^\circ$$

Mikroanalyse: $C_{15}H_{29}O_7N$ Mol.-Gew. 335,41

ber.: N = 4,18%	gef.: N = 4,32%
-----------------	-----------------

Nach Eindunsten der methanolischen Lösung, die man bei der Drehung erhält, zeigen die gebildeten Blättchen einen Erweichungspunkt von 130–131,5 °C und einen Schmelzpunkt von 166–167 °C.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.