

Grenzflächenaktive Polyhydroxylverbindungen. X¹⁾

Über Umsetzungen von D-Glucose und 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose mit α -Naphthylisocyanat

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

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird über die Synthese und die Eigenschaften von N- α -Naphthyl-carbaminsäure-D-glucopyranose-mono-ester-Isomerengemisch und N- α -Naphthyl-carbaminsäure-D-glucopyranose-ester⁽⁶⁾ berichtet. Letzterer wird als Phenylhydrazon charakterisiert, das mit einem aus Isomerengemisch gewonnenen verglichen wird. Beide erweisen sich als identisch.

Umsetzungen von D-Glucose und Glucose-Derivaten mit Alkyl- bzw. Aryl-isocyanaten verdienen im Hinblick auf die Darstellung grenzflächenaktiver Polyhydroxylverbindungen besondere Beachtung. Glucose, einer der wichtigsten Zucker, findet sich sowohl in freier als auch gebundener Form im Pflanzenreich, und ihr Vorkommen als Baustein der Cellulose macht sie zu der in der Natur am meisten verbreiteten und auch leicht zugänglichen Kohlenstoffverbindung. Deshalb ist es naheliegend, sie als hydrophilen Baustein auch bei der Synthese nichtionogener grenzflächenaktiver Verbindungen einzusetzen. Solche Versuche reichen bis 1921²⁾³⁾ zurück.

C. R. NOLLER und W. C. ROCKWELL⁴⁾ berichten über langkettige n-Alkylglucoside (n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl- und n-Dodecyl- β -D-glucopyranosid), denen die Autoren grenzflächenaktive Eigenschaften zuschreiben. Nach A. CHWALA⁵⁾ werden Esterglucoside durch Umsetzung von β -Chloräthylglucosid mit den Alkalisalzen von hochmolekularen Fettsäuren in der Wärme dargestellt. Weiter sind

¹⁾ IX. Mitteilung, J. prakt. Chem. [4] **11**, 265 (1960).

²⁾ K. HESS u. E. MESSMER, Chem. Ber. **54**, 499 (1921).

³⁾ D. SCHMALTZ, Kolloid-Z. **71**, 234 (1935).

⁴⁾ C. R. NOLLER u. W. C. ROCKWELL, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2076 (1938).

⁵⁾ A. CHWALA, C. (1944) II, 1339.

langkettige Glucamine, wie z. B. N-Hexadecyl- und N-Octadecyl-D-glucamin⁶⁾ bekannt geworden, die man aus den entsprechenden SCHIFF-schen Basen in Gegenwart eines Nickelkontaktes durch Hydrierung erhalten kann. Andere Kondensationsprodukte von Glucose, beispielsweise mit n-Octadecylharnstoff⁷⁾ oder mit Stearinsäure-hydrazid⁸⁾ sind als brauchbare Verbindungen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften für verschiedene technische Prozesse vorgeschlagen worden.

In vorangegangenen Arbeiten⁹⁾¹⁰⁾ wurde von uns bereits über Umsetzungen von D-Fructose, D-Galactose und ihren Derivaten mit n-Octylisocyanat berichtet und definierte Mono-carbaminsäure-ester dieser Zucker beschrieben. Im Bestreben, die Reihe der grenzflächenaktiven Zucker-monourethane und die Erforschung ihrer Eigenschaften zu vervollständigen, haben wir weitere Umsetzungen, nämlich die von α -D-Glucose und 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose mit α -Naphthylisocyanat studiert, über die im folgenden berichtet werden soll.

Die Synthese eines α -Naphthyl-carbaminsäure- α -D-glucopyranose-esters(6)¹¹⁾ war außerdem für uns insofern von großem Interesse, als wir mit diesem ein weiteres, auf andere Art und Weise hergestelltes Produkt in die Hände bekamen, das als Vergleichssubstanz für ein durch Hydrolyse gespaltenes α -Naphthyl-carbaminsäure-saccharose-mono-ester-Isomerengemisch für papierchromatographische Untersuchungen benötigt wurde.

Was die Umsetzung von D-Glucose mit Isocyanaten betrifft, so ist lediglich ein amorphes, in siedendem Alkohol sehr schwer lösliches Glucosepentacarbanilat¹²⁾ dargestellt worden, offenbar um Lücken in der Reihe der Glucosederivate zu schließen, und um an einem weiteren Beispiel eine Hydroxylgruppenbestimmungsmöglichkeit in Polyhydroxyverbindungen aufzuzeigen. Die Umsetzung von Derivaten der D-Glucose mit Phenylisocyanat, besonders von Glucosiden stand öfter im Mittelpunkt des Interesses, worauf von uns bereits früher¹¹⁾ hingewiesen wurde. Anwendungstechnische Gesichtspunkte lagen diesen Untersuchungen jedoch nicht zugrunde. Im Jahre 1959¹¹⁾ haben wir ein α -Naphthylurethan(6) der Glucose (aus α -Methylglucosid hergestellt) in Lösung er-

⁶⁾ A. E. MILTS, J. Sci Iowa State Coll. **18**, 68–70 (1943)

⁷⁾ G. ERIKSON u. S. KEPS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4339 (1953).

⁸⁾ F. P. 880663.

⁹⁾ VI. Mitteilung, J. prakt. Chem. [4] **11**, 203 (1960).

¹⁰⁾ VII. Mitteilung, J. prakt. Chem. [4] **11**, 210 (1960).

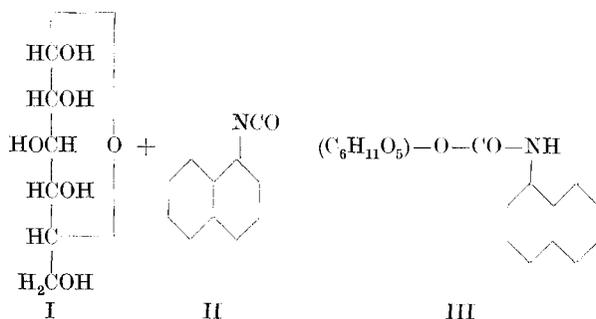
¹¹⁾ V. Mitteilung, J. prakt. Chem. [4] **11**, 197 (1960).

¹²⁾ L. MAQUENNE u. W. GOODWIN, Bull. Soc. chim. (3) **31**, 432 (1904).

halten und diese Lösung für vergleichende papierchromatographische Untersuchungen benutzt.

Wir haben D-Glucose (I) mit α -Naphthylisocyanat (II) zu N- α -Naphthyl-carbaminsäure-D-glucopyranose-mono-ester (III) umgesetzt und aus diesem Isomerengemisch einen Glucose-6-carbaminsäure-ester isoliert, dessen Schmelzpunkt und optische Drehung mit dem Urethan (VI) übereinstimmt, das aus 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose (IV) und α -Naphthylisocyanat (II) über N- α -Naphthyl-carbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester (6) (V) durch katalytische Verseifung mit Natriummethylat in Methanol gewonnen wurde. Der Glucose-6-carbaminsäure-ester wurde als Phenylhydrazon charakterisiert.

Umsetzung von D-Glucose (I) mit α -Naphthylisocyanat (II)



Die Umsetzung wurde in Anlehnung an bereits mehrfach wieder gegebene Vorschriften vorgenommen und unter nachstehenden Reaktionsbedingungen ausgeführt:

Molverhältnis (D-Glucose/ α -Naphthylisocyanat)	3:1
Lösungsmittel	Dimethylformamid
Temperatur	75°
Reaktionsdauer	3 Stunden
Katalysator	0,1% Triäthylamin (bezogen auf Isocyanatmenge)

Zur Aufbereitung eines Ansatzes wurde zuerst das Lösungsmittel durch Destillation bei Ölpumpenvakuum vollständig entfernt, dann der Rückstand zwecks Abtrennung des überschüssigen Zuckers in Wasser aufgenommen und das Urethan der wäßrigen Lösung durch Ausschütteln mit n-Butanol entzogen. Das Butanol wurde anschließend im Vakuum vollständig abdestilliert, das Isomerengemisch in Methanol/Äther aufgenommen und mit Petroläther (40/50) versetzt. Auf diese Weise konnte in etwa 30proz. Ausbeute ein kristallines Produkt abgeschieden werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Äther/Petroläther-

gemisch und aus Wasser wurde Schmelzpunkt und optische Drehung ermittelt, die mit den Werten des aus 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose (IV) und α -Naphthylisocyanat (II) hergestellten Urethans übereinstimmen. Durch diesen Vergleich konnte gezeigt werden, daß bei der Umsetzung von α -D-Glucose mit α -Naphthylisocyanat unter vorgegebenen Reaktionsbedingungen als Hauptprodukt ein α -Naphthyl-carbaminsäure-ester (6) der D-Glucose gebildet wird. 3,36 g des Esters lösen sich bei Zimmertemperatur in einem Liter Wasser. Die Werte der Oberflächenspannungserniedrigung einer Verdünnungsreihe sind der graphischen Darstellung zu entnehmen. Da dieser Verbindung außer ihrer Grenzflächenaktivität eine starke Absorption im UV-Licht zukommt, ist mit ihrer Eignung als Textilhilfsmittel, besonders als optischer Aufheller zu rechnen. Diesbezügliche Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Eine Aufarbeitung bzw. Auftrennung des restlichen Isomergemisch-Anteiles wurde noch nicht vorgenommen.

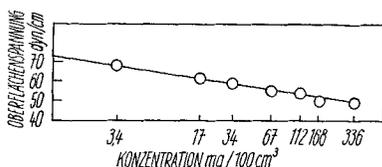


Abb. 1. Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen von N- α -Naphthyl-carbaminsäure-D-glucopyranose-ester (6) in Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration bei 20 °C

Umsetzung von 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose (IV) mit α -Naphthylisocyanat (II)

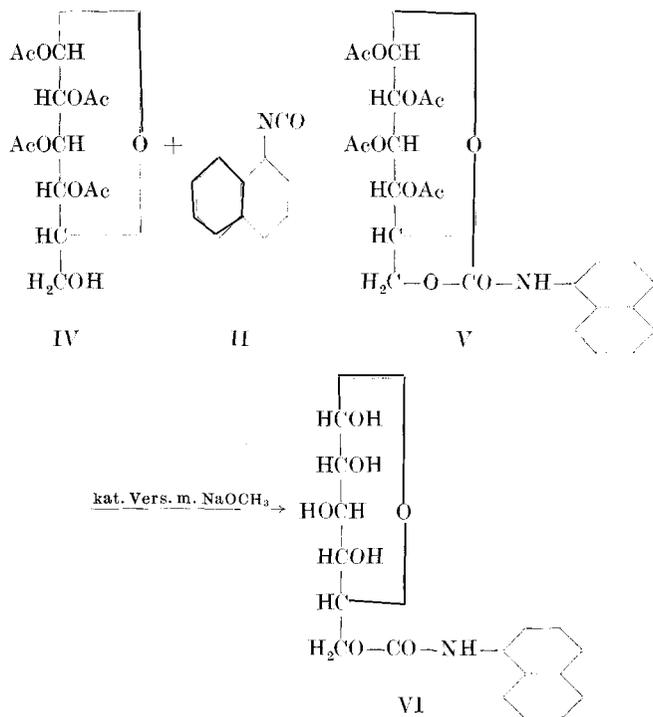
Die für diese Umsetzung erforderliche Tetraacetylglucose (IV) wurde nach B. HELFERICH und Mitarbeitern¹³⁾¹⁴⁾ dargestellt und in Pyridin auf dem siedenden Wasserbad oder in Toluol unter Rückfluß mit 10proz. Pyridinzusatz mit α -Naphthylisocyanat (II) umgesetzt. Die Reaktion verläuft glatt und nahezu quantitativ. Je nach Ansatz wurde aufgearbeitet (siehe Arbeitsvorschrift), wobei lediglich die Reinigung des Reaktionsproduktes durch Kristallisation infolge der ungünstigen Löslichkeitseigenschaften Schwierigkeiten macht, aber in 50proz. Äthanol gelingt.

Auch die katalytische Verseifung des Produktes (V) mit Natriummethylat in siedendem Methanol zu (VI) verläuft nur dann glatt und ohne Bildung nennenswerter Zersetzungsprodukte, wenn Konzentrationsbedingungen und Verseifungsdauer richtig aufeinander abgestimmt werden. Durch portionsweise Zugabe der Natriummethylatlösung zu der siedenden Reaktionslösung und Prüfung der letzteren auf Wasser-

¹³⁾ B. HELFERICH u. W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. **450**, 219 (1926).

¹⁴⁾ B. HELFERICH, L. MOOG u. A. JÜNGER, Chem. Ber. **58**, 877 (1925).

löslichkeit in regelmäßigen Zeitabständen, konnten diese Bedingungen empirisch ermittelt werden. Das Rohprodukt wurde aus Methanol-Äther umgefällt und anschließend mehrere Male aus Methanol/Äther/Petroläther (40/50) umkristallisiert. Bei Ermittlung des Schmelzpunktes und der optischen Drehung konnte, wie bereits erwähnt, Über-



einstimmung mit einem Produkt, das aus α -D-Glucose und α -Naphthylisocyanat in Dimethylformamid gewonnen wurde, festgestellt werden. Diese Tatsache überrascht insofern, als beide Wege, sowohl der über D-Glucose als auch jener über Tetraacetylglucose zu gleichen 6-Glucose-carbaminsäure-estern führen, obwohl Glucose in ihrer α -, Tetraacetylglucose jedoch in ihrer β -Form als Reaktionsteilnehmer vorliegen. Die Vermutung liegt nahe, daß bei der katalytischen Verseifung mit Natrium-methylat in Methanol Umlagerung des β -Produktes in das α -Produkt stattfindet oder Gemische vorliegen, die in Lösungsmitteln Gleichgewichte bilden.

N- α -Naphthyl-carbaminsäure-D-glucose-6-ester-phenyl-hydrazon

N- α -Naphthyl-carbaminsäure-D-glucopyranose-ester (6) wurde mit Phenylhydrazin umgesetzt und als Hydrazon charakterisiert.

Arbeitsvorschriften

Umsetzung von α -D-Glucose mit α -Naphthyl-isocyanat

54 g ($\frac{3}{10}$ Mole) wasserfreie Glucose werden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß bei 75 °C in 300 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 17 g ($\frac{1}{10}$ Mol) α -Naphthyl-isocyanat und 0,02 ml Triäthylamin als Katalysator wird auf dem Wasserbad bei 75 °C drei Stunden lang erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei Ölpumpenvakuum vollständig abdestilliert. Zu der zurückbleibenden gelbbraun gefärbten viskosen Masse werden 150 ml Methanol gegeben und unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt. Am nächsten Tag wird von der abgeschiedenen Glucose getrennt und das Filtrat in 750 ml siedendes Wasser unter kräftigem Rühren langsam eingetroppt. Nach einiger Zeit werden ungelöste Anteile abfiltriert und die Lösung viermal mit je 300 ml n-Butanol ausgeschüttelt. Die butanolischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende braungelbe Sirup (35,5 g) wird in 150 ml Methanol unter geringer Erwärmung gelöst, mit wenig Äther versetzt und Petroläther bis zur Trübung zugegeben. Bei Zimmertemperatur wird die Lösung der Kristallisation überlassen. Nach einigen Stunden verschwindet die Trübung unter Kristallbildung. Zur Vervollständigung dieser werden weitere Mengen Petroläther zugefügt. Der in einer Ausbeute von 30% erhaltene kristalline Niederschlag wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus heißem Wasser umkristallisiert (1 g Substanz in 20 ml Wasser gelöst). Nach weiterem mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Äther/Petroläther wird ein analysenreines Produkt vom Schmelzpunkt 202–203,5 °C erhalten.

Mikroanalyse: $C_{17}H_{19}O_7N$ Mol.-Gew. 349,331

ber.: C = 58,44%	gef.: C = 58,44%
H = 5,48%	H = 5,53%
N = 4,00%	N = 4,06%.

$[\alpha]_D^{20} = + 57,8^\circ$ (Dimethylformamid).

Umsetzung von 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose mit α -Naphthyl-isocyanat

5 g ($\frac{1,5}{100}$ Mole) Tetraacetyl- β -D-glucose werden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß in 50 ml wasserfreiem Toluol bei Siedetemperatur gelöst. Danach werden 3 g ($\frac{1,5}{100}$ Mole) α -Naphthyl-isocyanat zugefügt und das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang bei dieser Temperatur erhitzt. Nach Abkühlung wird das Toluol bei Ölpumpenvakuum abdestilliert. Als Rückstand bleibt eine Gallerte, die zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels im Exsikkator getrocknet wird. Zwecks Abtrennung des gebildeten Harnstoffs wird in 20 ml Methanol auf dem Wasserbad heiß gelöst. Durch Filtration werden ungelöste Anteile abgetrennt. Das auf Zimmertemperatur erkaltete Filtrat wird in etwa 2 Liter Wasser langsam eingetroppt. Der sich nach einiger Zeit bildende Niederschlag wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Das getrocknete Rohprodukt wird in Essigester unter Erwärmen gelöst und mit Petroläther wieder gefällt. Zur vollständigen Reinigung des Produktes wird mehrmals aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, Fp.: 92–93,5 °C.

Mikroanalyse: $C_{25}H_{27}O_{11}N$ Mol.-Gew. 517,474

ber.: C = 58,03%	gef.: C = 58,27%
H = 5,25%	H = 5,36%
N = 2,70%	N = 2,80%

$[\alpha]_D^{20} = +21,1^\circ$ (Methanol).

Verseifung von N- α -Naphthyl-carbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester(6)

5 g N- α -Naphthyl-carbaminsäure-(1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucopyranose)-ester(6) werden in 50 ml abs. Methanol gelöst, mit Natriummethylatlösung (6 ml n/10) versetzt und auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Jede halbe Stunde wird auf Wasserlöslichkeit geprüft und 1 ml Natriummethylatlösung hinzugefügt. Nach 2 Stunden ist fast völlige Verseifung eingetreten. Es wird noch $\frac{1}{2}$ ml Methylatlösung zugesetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt. Man läßt abkühlen und neutralisiert mit 4 Tropfen konz. Salzsäure. Die Lösung wird bis auf 10 ml im Vakuum eingeeengt, mit einigen Tropfen Äther bis zur leichten Trübung versetzt und filtriert. Das Filtrat wird langsam unter Rühren in 200 ml Äther eingetropft. Das fast weiße Produkt setzt sich nach einiger Zeit am Boden des Gefäßes ab. Es wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Nach Umfällen aus Methanol/Petroläther wird viermal aus Methanol/Äther/Petroläther umkristallisiert, wonach das Urthan bei 202–203,5 °C schmilzt.

Mikroanalyse: $C_{17}H_{19}O_7N$ Mol.-Gew. 349,331

ber.: C = 58,44%	gef.: C = 58,80%
H = 5,48%	H = 5,79%
N = 4,00%	N = 4,03%

$[\alpha]_D^{20} = +57,8^\circ$ (Dimethylformamid).

N- α -Naphthyl-carbaminsäure-D-glucose-ester(6)-phenylhydrazon

2,5 g Glucose-N- α -naphthylurethan (6) werden in 50 ml Wasser heiß gelöst, filtriert und mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat krist. in 20 ml Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur belassen. Es scheidet sich ein gelbbraun gefärbter Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wird.

Zur Reinigung des Produktes wird in einem Gemisch von 100 ml Äthanol und 150 ml Wasser heiß gelöst. Anschließend wird aus Methanol/Äther/Petroläther und aus Dioxan-Petroläther umkristallisiert. Man erhält eine weiße Substanz vom Schmelzpunkt 154,5 bis 156 °C.

Mikroanalyse: $C_{23}H_{25}O_6N_3$ Mol.-Gew. 439,454

ber.: C = 62,85%	gef.: C = 62,45%
H = 5,73%	H = 5,78%
N = 9,56%	N = 10,42%

Zusammenfassung

Die Synthese eines grenzflächenaktiven N- α -Naphthylcarbaminsäure-D-glucopyranose-esters (6) gelang sowohl durch Umsetzung von α -D-Glucose mit α -Naphthylisocyanat als auch durch Umsetzung von

1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose mit α -Naphthylisocyanat und Verseifen des Acetylproduktes. Beide auf verschiedenen Wegen dargestellten Urethane besitzen überraschenderweise übereinstimmenden Schmelzpunkt und gleiche optische Drehung, obwohl bezüglich der Zuckerkomponente einmal die α -, zum anderen Male die β -Form zu erwarten war. Über die Frage, ob Umwandlung der einen in die andere Form stattgefunden hat, oder ob Gemische, die in Lösungen Gleichgewichte bilden, vorliegen, besteht zur Zeit noch Unklarheit.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1960.