

Grenzflächenaktive Polyhydroxyverbindungen. XI<sup>1)</sup>

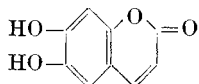
## Über Umsetzungen von Mono- und Di-isocyanato-stilbenen mit 1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose

Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER und M. BOCK<sup>2)</sup>

### Inhaltsübersicht

Es wird über die Umsetzungen von 4-, 2-Isocyanato- und 4,4'-Diisocyanato-transstilben mit 1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose berichtet. Die Umsetzungsprodukte werden entacetyliert und als Modellsubstanzen für die Herstellung von optischen Aufhellern auf ihre Eigenschaften, besonders die UV-Absorption untersucht.

Im Verlauf der letzten 30 Jahre wurde ein besonderes Augenmerk auf Substanzen gerichtet, welche die Fähigkeit besitzen, eingestrahlte Lichtenergie umzuformen und sie als Lumineszenzlicht wieder ausstrahlen. P. KRAIS<sup>3)</sup> hat als erster im Jahre 1929 die Möglichkeit zur technischen Ausnutzung dieser Substanzen in der Textilindustrie erkannt. Er beobachtete beim Äsculin,



Äsculin (6,7-Dioxycumarin)

dem Aglykon eines in der Roßkastanie vorkommenden Glucosids, einen Fluoreszenzeffekt, den er bei der Behandlung von Textilien zu nutzen verstand und damit die Grundlage der „Optischen Aufheller“ schuf. Diese Beobachtung von KRAIS zog in der Folgezeit eine ganze Reihe neuer Entdeckungen nach sich, die von verschiedenen Arbeitsgruppen genau studiert und weiter entwickelt wurden. Während bis zum Jahre 1940 die Anwendung solcher Fluoreszenzkörper auf die eigentliche Textil-Industrie beschränkt blieb, wurden diese Verbindungen in den folgenden Jahren auch anwendungstechnisch auf dem Waschmittel-sektor eingesetzt und benutzt.

<sup>1)</sup> X. Mitteilung, J. prakt. Chem. **12**, 102 (1960)

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation M. Bock (Berlin 1960).

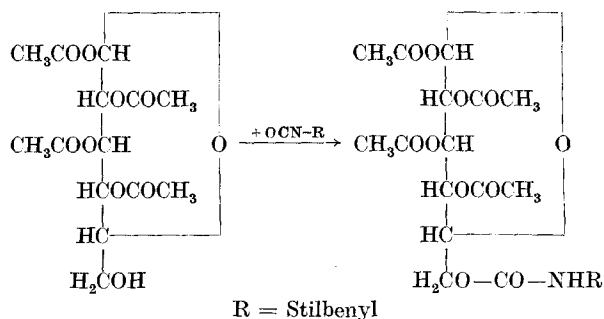
<sup>3)</sup> P. KRAIS, Melliand Textilber. **10**, 468 (1929).

Etwa 10 Grundkörper nehmen bei der Synthese optischer Aufheller einen besonderen Platz ein. Unter diesen erlangten speziell Derivate des Stilbens eine hervorragende Bedeutung. So wurde von der IG Farben<sup>4)</sup> 1940 die Kombination von Derivaten des Diaminostilbens mit Waschmitteln empfohlen.

In dieser Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, Stilben, einen der geläufigsten Vertreter dieser Grundkörper in ähnlicher Weise wie beim Äsculetin mit Zuckerbausteinen, jedoch durch Urethanbindung zu verknüpfen, mit dem Ziel, neue Modellsubstanzen für optische Aufheller auf Zuckerbasis zu entwickeln.

Drei Gesichtspunkte waren für die Verwendung von Zuckerbausteinen bei der Synthese von optischen Aufhellern auf Stilbengrundlage entscheidend. Die Häufung von Hydroxylgruppen in Zuckern, wie sie in der Glucose oder Saccharose vorliegt, ließ eine für optische Aufheller geforderte Wasserlöslichkeit als ausreichend, verbunden mit einer gewissen Affinität zur Cellulosefaser als geeignet erscheinen. Nicht zuletzt wurde auf eine entgiftende Wirkung der Zuckerbausteine abgezielt, um so zu dermatologisch neutralen Derivaten des Stilbens zu gelangen, unter denen Vertreter mit canzerogener Wirkung<sup>5)</sup> aufgezeigt wurden.

Wir haben Mono- und Di-isocyanate des Stilbens (4-Isocyanato-trans-stilben, 2-Isocyanato-trans-stilben, 4,4'-Diisocyanato-trans-stilben)<sup>6)</sup> mit 1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose umgesetzt und die erhaltenen Acetylprodukte mit Natriummethylat in Methanol katalytisch verseift. Die Tetraacetylglucose wurde in bekannter Weise nach einer Vorschrift B. HELFERICH und Mitarbeitern<sup>7)</sup><sup>8)</sup> gewonnen.



<sup>4)</sup> Schweiz. Pat. 224613.

<sup>5)</sup> A. HADDOW und G. A. R. KON, Brit. Med. Bull. **4**, 314 (1947); A. HADDOW, R. I. C. HARRIS, G. A. R. KON u. E. M. F. ROE, Philos. Transact. Roy. Soc. **241**, 147 (1948).

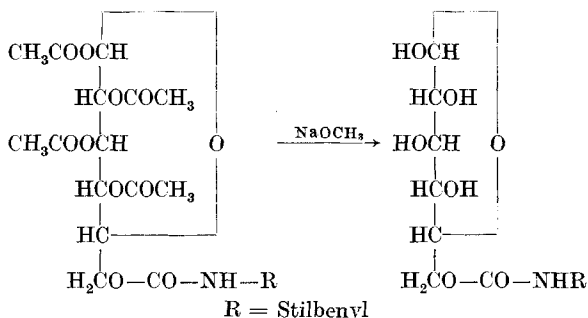
<sup>6)</sup> H. BERTSCH, E. ULSPERGER, M. BOCK, J. prakt. Chem. **11**, 225 (1960).

<sup>7)</sup> B. HELFERICH, W. KLEIN, Ann. Physik **450**, 219 (1926).

<sup>8)</sup> B. HELFERICH, L. MOOG, A. JÜNGER, Chem. Ber. **58**, 877 (1925).

Die Umsetzung erfolgte in Toluol bei Siedetemperatur unter Verwendung eines 0,1 bis 0,5 molaren Überschusses des betreffenden Iso-cyanato-stilbens. Im Falle des reaktionsträgeren 2-Isocyanato-stilbens wurde ein 10proz. Zusatz (bezogen auf Toluol) von Pyridin als Katalysator verwendet. Die Reaktionsdauer betrug bis zu 4 Stunden.

Zwecks Entacetylierung der gewonnenen Acetylprodukte benutzten wir eine von C. R. NOLLER und W. C. ROCKWELL<sup>9)</sup> bei acetylierten n-Alkylglucosiden mit Erfolg angewandte Methode, die auch bei diesen Umesterungen den erwünschten Erfolg brachte. Sie besteht in einer katalytischen Umesterung in Methanol mit Natriummethylat. Wir konnten auf papierchromatographischem Weg (Fließmittel n-Butanol/Äthanol/Wasser = 5:1:4) feststellen, daß sich die Umesterung in der Kälte innerhalb von 5 Minuten durchführen läßt.



Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

1. Stilben-carbaminsäure(4)-D-glucopyranose(6)-ester (I);
2. Stilben-carbaminsäure(2)-D-glucopyranose(6)-ester (II);
3. Stilben-di-carbaminsäure(4,4')-di-D-glucopyranose(6)-ester (III).

Sie stellen in kristallinem Zustand weiße bis schwach gelb gefärbte Substanzen dar, deren Löslichkeiten bei Zimmertemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln der Tab. 1 zu entnehmen sind.

Tabelle 1

Wasser mg/100 cm <sup>3</sup>	Alkoh.	Äther	Ligroin	Chloro- form	Eis- essig	Essig- ester	Benzol
I 3	s. l.	unl.	unl.	unl.	s. l.	unl.	unl.
II 202	l.	unl.	unl.	l.	l.	l.	s. l.
III 18	unl.	unl.	unl.	unl.	s. l.	unl.	unl.

l = löslich, s. l. = schwer löslich, unl. = unlöslich

<sup>9)</sup> C. R. NOLLER u. W. C. ROCKWELL, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2076 (1948).

Da die hydrophile Zuckerkomponente durch Urethanbindung einen hydrophoben aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 C-Atomen verknüpft, war eine Oberflächenaktivität hauptsächlich bei I und II zu erwarten. Der maximale Wert der Oberflächenspannungsniedrigung wäßriger Lösungen der Substanz I beträgt 52,0, der für Substanz II 43,8 dyn/cm. Die UV-Absorption der drei Verbindungen wurde gemessen. Für I liegt das Maximum bei 322  $m\mu$ , für II bei 298  $m\mu$ , bei III bei 338  $m\mu$  und ist gut mit der Forderung von 350–400  $m\mu$  für optische Aufheller in Einklang zu bringen.

### Arbeitsvorschriften

#### Darstellung von Stilben-carbaminsäure(4)-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose(6)-ester

16 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose werden unter Erwärmen und Umschütteln in einem mit Rückflußkühler und  $\text{CaCl}_2$ -Rohr versehenen Rundkolben in 200  $\text{cm}^3$  Toluol gelöst. Dann werden 11 g fein gepulvertes 4-Isocyanato-stilben (Mol.-Verh. 1:1,1) hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Bereits nach einer Stunde scheidet sich das Urethan aus der siedenden Lösung ab. Es wird insgesamt 4 Stunden lang erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Zur Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten N,N'-Di-stilbenyl(4)-harnstoffs wird das Rohprodukt in 500  $\text{cm}^3$  heißem Essigester gelöst und das unlösliche Harnstoffderivat abgetrennt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen das Urethan in langen, weißen Kristallnadeln ab, die dann aus Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält 19 g vom Fp. 222 °C, 72,5% d. Th.

Mikroanalyse:  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_{11}$  Mol.-Gew. 569,58

ber.: C = 61,15%	gef.: C = 60,90%
H = 5,48%	H = 5,76%
N = 2,46%	N = 2,80%

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,7$  (Chloroform c).

#### Darstellung von Stilben-carbaminsäure(4)-D-glucopyranose(6)-ester

12 g des Acetylproduktes werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 300  $\text{cm}^3$  Methanol zum Sieden erwärmt. Dann werden ohne Wärmezufuhr 30  $\text{cm}^3$  n/10 Natriummethylat in Methanol der Suspension zugefügt, wobei Umesterung unter fortlaufendem Sieden vor sich geht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Nadeln ab, wonach die Lösung schwach gelb wird. Nach einer halben Stunde werden 30  $\text{cm}^3$  n/10 HCl hinzugefügt, 200  $\text{cm}^3$  Methanol abdestilliert und der Rest der Lösung in 1 Liter Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt und noch einmal wie eben mit je 1 Liter Wasser behandelt. Das abgesaugte Rohprodukt wird dann in 750  $\text{cm}^3$  Äthanol aufgenommen und mit Tierkohle aufgeköcht. Die Kohle wird abfiltriert, das Filtrat zum Sieden erwärmt und 1250  $\text{cm}^3$  Wasser im Verlaufe 1 Stunde eingetropt. Schon nach Zugabe von 500  $\text{cm}^3$  Wasser scheiden sich Nadelchen von nicht umgesetztem Acetylderivat ab, die heiß abgesaugt werden. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen weißen Nadeln werden abfiltriert und in der eben beschriebenen Weise nochmals umkristallisiert. Man erhält 5,3 g vom Fp. 205 °C (Zersetzung), 63% d. Th.

Mikroanalyse:  $C_{21}H_{23}NO_7$  Mol.-Gew. 401,42

ber.: C = 62,89%      gef.: C = 63,07%

H = 5,78%      H = 6,01%

N = 3,49%      N = 3,39%

$[\alpha]_D^{20} = + 19,4^\circ$  (Dimethylformamid c).

### Darstellung von Stilben-carbaminsäure(2)-1.2.3.4-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose(6)-ester

10 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose und 10 g 2-Isocyanato-stilben (Mol.-Verh. 1:1,5) werden in einer Mischung von 180 cm<sup>3</sup> Toluol und 20 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden lang unter Rückfluß erwärmt, wonach die Lösung eine rosa Färbung annimmt. Darauf werden 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel abdestilliert, die restliche Lösung wird mit 50 cm<sup>3</sup> Äther und mit 400 cm<sup>3</sup> Petroläther versetzt. Es scheidet sich ein flockiger fester Körper ab, der nach dem Abfiltrieren in 75 cm<sup>3</sup> heißem Äthanol gelöst wird. Nach einem Tag scheidet sich das gewünschte Produkt in derben Prismen ab, die erneut aus Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält 12,8 g vom Fp. 135 °C, 78,5% d. Th.

Mikroanalyse:  $C_{29}H_{31}NO_{11}$  Mol.-Gew. 569,58.

ber.: C = 61,15%      gef.: C = 60,42%

H = 5,48%      H = 5,18%

N = 2,46%      N = 2,74%

$[\alpha]_D^{20} = + 18,0^\circ$  (Chloroform c).

### Darstellung von Stilben-carbaminsäure(2)-D-glucopyranose(6)-ester

4 g der Acetylverbindung werden in 50 cm<sup>3</sup> warmem Methanol gelöst und nach dem Abkühlen mit 5 cm<sup>3</sup> einer n/10 Lösung von Natriummethylat in Methanol versetzt. Die Entacetylierung ist erst dann beendet, wenn eine mit Wasser versetzte Probe klar bleibt und beim Schütteln schäumt, was nach etwa 5 Minuten der Fall ist. Darauf werden 5 cm<sup>3</sup> n/10 Salzsäure hinzugefügt und das Lösungsmittel bei 40–50 °C im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt eine weiße, amorphe Substanz, die in 30 cm<sup>3</sup> n-Butanol gelöst und zur Entfernung des NaCl erst mit 20 cm<sup>3</sup> und dann mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser ausgeschüttelt wird. Die butanolische Phase wird abgetrennt, im Vakuum das Butanol bei 30° abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsikkator über CaCl<sub>2</sub> getrocknet.

Die Substanz erweicht bei 132 °C. Es werden 1,9 g erhalten, 67,2% d. Th.

Mikroanalyse:  $C_{21}H_{23}NO_7$  Mol.-Gew. 401,42

ber.: C = 62,89%      gef.: C = 62,81%

H = 5,78%      H = 6,03%

N = 3,49%      N = 3,32%

$[\alpha]_D^{20} = + 22,3$  (Dimethylformamid c).

### Darstellung von Stilben-dicarbaminsäure(4.4')-di-(1.2.3.4-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose(6)-ester

25 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose werden in einem mit Rückflußkühler und CaCl<sub>2</sub>-Rohr versehenen 250-cm<sup>3</sup>-Rundkolben in 100 cm<sup>3</sup> Toluol unter Erwärmen gelöst. Dann wird eine warme Lösung von 10 g 4.4'-Diisocyanato-stilben (Mol.-Verh. 2:1) in 50 cm<sup>3</sup> Toluol hinzugefügt und die Mischung unter Zusatz von 2 Tropfen Triäthylamin

4 Stunden lang unter Rückfluß erwärmt. Nach 2 Stunden kristallisieren derbe Nadeln aus. Man läßt über Nacht stehen, saugt die Kristalle ab, wäscht mit Benzol und trocknet. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Einengen auf 50 cm<sup>3</sup> weitere Kristalle ab, die wie eben beschrieben, weiter verarbeitet werden. Das Produkt wird dann aus Alkohol umkristallisiert, wonach es in feinen Nadeln erhalten wird. Es sind 26 g vom Fp. 225–227 °C, 71% d. Th.

Mikroanalyse: C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>22</sub> Mol.-Gew. 958,90  
 ber.: C = 55,11%      gef.: C = 55,35%  
           H = 5,25%                H = 5,43%  
           N = 2,92%                N = 3,17%

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 35,8^{\circ}$  (Chloroform c).

#### Darstellung von Stilben-dicarbaminsäure(4.4')-di-D-glucopyranose(6)-ester

3 g Stilben-dicarbaminsäure(4.4')-di-(1.2.3.4-tetraacetyl-β-D-glucopyranose(6)-ester werden in einem 100-cm<sup>3</sup>-Rundkolben in 50 cm<sup>3</sup> abs. Methanol suspendiert und mit 2,5 cm<sup>3</sup> einer n/10 Lösung von Natriummethylat in Methanol versetzt. Nach 10 Stunden werden die gebildeten Kristallkugeln abgesaugt und mit Methanol und Äther gewaschen. Durch Lösen in wenig N.N'-Dimethylformamid und Fällen mit Methanol oder Äther wird die Substanz gereinigt. Sie zersetzt sich bei 180 °C unter Schwarzfärbung. Es werden 1,7 g erhalten, 87% d. Th.

Mikroanalyse: C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub> Mol.-Gew. 622,50  
 ber.: C = 54,02%      gef.: C = 52,83%  
           H = 5,50%                H = 6,07%  
           N = 4,50%                N = 4,87%

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 38,6^{\circ}$  (Dimethylformamid c).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1960.