

Über Umsetzungen von Mono- und Di-isocyanato-trans-stilbenen mit 2,3,4,6-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose

Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER und M. BOCK²⁾

Inhaltsübersicht

Es wird über die Umsetzungen von 2-, 4-Isocyanato- und 4,4'-Di-isocyanato-trans-stilben mit 2,3,4,6-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose berichtet. Die Umsetzungsprodukte werden entacetyliert.

Im Bestreben, neue Modellsubstanzen für optische Aufheller auf Zuckerbasis zu entwickeln und die Chemie N-substituierter Carbaminsäureester der Kohlenhydrate zu erweitern, haben wir 2-, 4-Isocyanato- und 4,4'-Di-isocyanato-stilben³⁾ mit 2,3,4,6-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose⁴⁾ umgesetzt. Die erhaltenen Acetylprodukte wurden katalytisch umgeestert. Als Beispiel sei die Umsetzung von 2,3,4,6-Tetraacetyl- β -D-glucopyranose mit 4-Isocyanato-stilben aufgezeigt (s. S. 136):

Es gelang, folgende acetylierte Urethane herzustellen:

1. Stilben-carbaminsäure(2)-(2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-ester.
2. Stilben-carbaminsäure(4)-(2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-ester.
3. Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-di-(2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-ester.

Diese Verbindungen sind trotz ihrer hohen Molekulargewichte gut kristallisierende, weiße Substanzen, die im UV-Licht stark fluoreszieren.

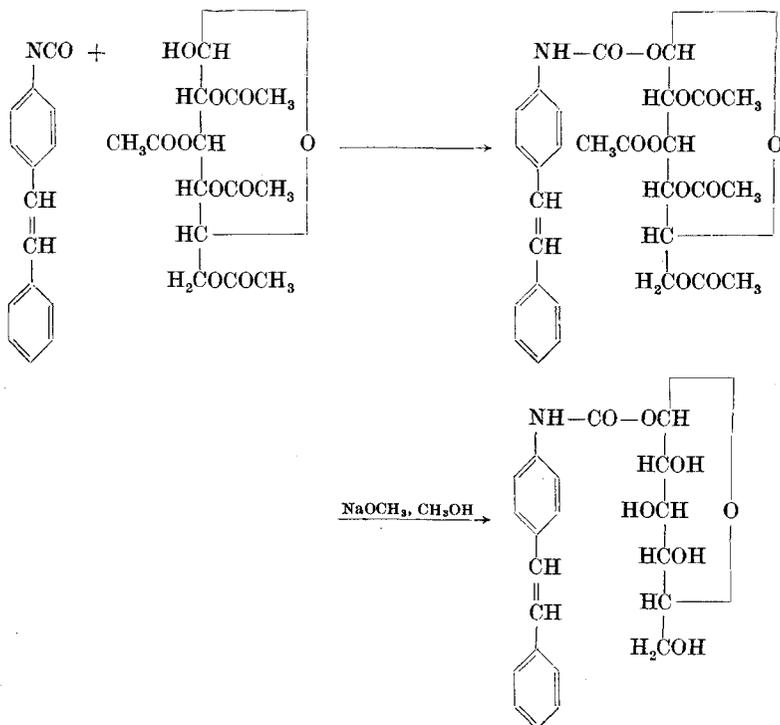
Die Entacetylierung wurde mit einer n/200-Lösung von Natrium-methylat in Methanol durchgeführt und ist nach wenigen Minuten

¹⁾ XII. Mitteilung: E. ULSPERGER, J. prakt. Chem. **12**, 279 (1961).

²⁾ Teil der Dissertation M. BOCK (Berlin (1960)).

³⁾ Wenn im folgenden das Präfix „cis“ oder „trans“ nicht ausdrücklich verwendet wird, so handelt es sich um die trans-Form des Stilbens.

⁴⁾ Org. Syn. Col. Vol. III, 434 (HORNING).



beendet. Bei Stilben-carbaminsäure(2)-(2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-ester ließ sich, trotz Variierung der Reaktionsbedingungen, die gewünschte freie Verbindung nicht fassen. Auch unter milden Bedingungen konnte als Umesterungsprodukt des Carbaminsäureesters neben Glucose nur Stilben-carbaminsäure(2)-methylester erhalten werden. Für dieses ungewöhnliche Verhalten sind sterische Faktoren verantwortlich zu machen. Beim Versuch, eine saure Verseifung durch Anwendung einer 0,5proz. methanolischen Salzsäure durchzuführen, erwies sich die Urethanbindung dieser Substanz als nicht hydrolysebeständig. Als Hydrolyseprodukt konnte lediglich 2-Amino-stilben-hydrochlorid identifiziert werden.

Die Urethane sind weiße Substanzen, die keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen und sich oberhalb 200° unter Schwarzfärbung zersetzen. Sie zeigen im UV-Licht starke Fluoreszenz. Ihre Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur ist im Vergleich zu den entsprechenden in 6-Stellung der Glucose substituierten Estern⁵⁾ unverändert geblieben, obwohl man auf Grund der primären Hydroxylgruppe, durch welche sich die 1-substituierten Ester von jenen der 6-substituierten unterscheiden,

⁵⁾ XI. Mitt.: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. M. BOCK, J. prakt. Chem. **12**, 134 (1961).

eine bessere Löslichkeit erwarten könnte. Für Stilben-carbaminsäure(4)- β -D-glucopyranosyl-ester liegt das UV-Absorptionsmaximum bei 325 m μ , für Stilben-dicarbaminsäure (4,4')-di- β -D-glucopyranosyl-ester bei 337 m μ .

Arbeitsvorschriften

1. Darstellung von Stilben-carbaminsäure(2)-(2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-ester

8 g 2,3,4,6-Tetraacetylglucose und 7,6 g 2-Isocyanato-stilben werden in 150 cm³ Toluol mit 10proz. Pyridinzusatz als Katalysator 3 Stunden lang unter Rückfluß erwärmt. Danach werden 100 cm³ des Lösungsmittels abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 cm³ Äther versetzt und mit 400 cm³ Petroläther gefällt. Der ausgefallene Sirup wird in 100 cm³ Methanol gelöst und zur Entfernung des anhaftenden Pyridins unter Rühren in 2 Liter Wasser gegossen, wobei sich das Urethan in weißen Flocken abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 50 cm³ Äthanol zweimal umkristallisiert, erhält man 9,7 g sternförmig angeordnete Kristallnadeln vom Fp. 158°. Die Ausbeute beträgt 74,0% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{20} = -4,4^\circ \text{ (Chloroform).}$$

Mikroanalyse: C₂₉H₃₁NO₁₁ Mol.-Gew. 569,58.

ber.: C = 61,15%	gef.: C = 61,35%
H = 5,48%	H = 5,61%
N = 2,46%	N = 2,73%

2. Darstellung von Stilben-carbaminsäure(4)-(2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-ester

14 g 2,3,4,6-Tetraacetylglucose werden unter Erwärmen in 200 ccm über Natrium destilliertem Toluol gelöst. Man fügt 9,7 g 4-Isocyanato-stilben hinzu und erwärmt 4 Stunden lang zum Sieden. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser erwärmt man noch eine halbe Stunde lang, um nicht umgesetztes Isocyanat in leicht abtrennbares Harnstoffderivat überzuführen. Das nach einiger Zeit sich absetzende feste Produkt wird abgesaugt und noch toluolfeucht in 50 cm³ Essigester gelöst. Die vom Rückstand getrennte klare Lösung wird im Vakuum fast zur Trockne eingeengt. Man verrührt anschließend die schwach gelbe Masse mit 250 cm³ Äther, wobei sich weiße Kristallnadeln bilden, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet werden. Dann löst man die Substanz zwecks Kristallisation in einem Gemisch von 1 Liter heißem Äthanol und 300 cm³ heißem Aceton. Das als Lösungsvermittler verwendete Aceton wird anschließend wieder abdestilliert und die alkoholische Lösung zur Kristallisation gestellt. Man erhält 19,3 g weiße Nadeln vom Fp. 205°. Die Ausbeute beträgt 84,3% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{20} = -10,6^\circ \text{ (Chloroform).}$$

Mikroanalyse: C₂₉H₃₁NO₁₁ Mol.-Gew. 569,58.

ber.: C = 61,15%	gef.: C = 61,44%
H = 5,49%	H = 5,48%
N = 2,46%	N = 2,74%

3. Darstellung von Stilben-carbaminsäure(4)- β -D-glucopyranosylester

5 g Stilben-carbaminsäure(4)-(2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-ester werden mit 200 cm³ einer n/200-Lösung von Natriummethylat in Methanol versetzt. Unter Gelbfärbung scheiden sich gallertartige Flocken ab. Das Gemisch wird noch eine halbe Stunde lang unter Rückfluß erwärmt, worauf 50 cm³ Methanol abdestilliert werden. Man neutrali-

siert unter Aufkochen mit 500 cm³ Wasser, das 10 cm³ n/10 HCl enthält. Die gelbbraunen Flocken werden nach dem Abkühlen abgesaugt und dann erneut mit 50 cm³ Wasser aufgekocht. Dann erwärmt man das abgesaugte Rohprodukt mit 500 cm³ 80proz. Methanol und etwas Tierkohle und filtriert. Das wasserhelle Filtrat wird dann unter Rückfluß erwärmt und so lange mit Wasser versetzt, bis eine schwache Trübung zu beobachten ist. Aus der heißen Lösung kristallisiert nicht umgesetztes Acetylprodukt, das rasch abfiltriert wird. Der nach dem Abkühlen des Filtrats ausgefallene weiße flockige Niederschlag kristallisiert nach 2 Tagen, wird abgesaugt, mit Alkohol-Äther nachgewaschen und getrocknet. Die Substanz zersetzt sich bei 200° unter Schwarzfärbung. Es werden 2,2 g erhalten, 75,7% der Theorie.

$[\alpha]_D^{20} = -9,5^\circ$ (N,N-Dimethylformamid).

Mikroanalyse: C₂₁H₂₃NO₇, Mol.-Gew. 401,42.

ber.: C = 62,83%	gef.: C = 62,67%
H = 5,77%	H = 5,45%
N = 3,49%	N = 3,66%

4. Darstellung von Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-di-(2,3,4,6-tetraacetyl-β-D-glucopyranosyl)-ester

26,5 g 2,3,4,6-Tetraacetylglucose werden in 100 cm³ Toluol gelöst. Dann gibt man eine warme Lösung von 4,4'-Di-isocyanatostilben in 50 cm³ Toluol hinzu und erwärmt die Mischung unter Zusatz von 2 Tropfen Triäthylamin 4 Stunden lang unter Rückfluß. Die Lösung läßt man über Nacht abkühlen, saugt die in feinen Büscheln angeordneten Kristallnadeln ab, wäscht mit Benzol und trocknet. Aus dem auf 50 cm³ eingengten Filtrat erhält man weitere 8 g Rohprodukt. Danach wird die Substanz zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 24 g vom Fp. 224°. Die Ausbeute beträgt 65,7 der Theorie.

$[\alpha]_D^{20} = -40,21^\circ$ (Chloroform).

Mikroanalyse: C₄₄H₅₀N₂O₂₂, Mol.-Gew. 958,90.

ber.: C = 55,11%	gef.: C = 55,31%
H = 5,26%	H = 5,34%
N = 2,92%	N = 3,16%

5. Darstellung von Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-di-β-D-glucopyranosyl-ster

3 g vorstehender Verbindung werden in 50 cm³ abs. Methanol suspendiert und dann mit 2,5 cm³ einer n/10 Lösung von Natriummethylat in Methanol versetzt. Nach 10 Stunden werden die feinen weißen Kristalle abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und getrocknet. Man reinigt das Produkt durch Lösen in wenig N,N-Dimethylformamid und Fällen mit Methanol oder Äther. Die Verbindung beginnt sich bei 210 °C unter Schwarzfärbung zu zersetzen. Man erhält 1,6 g, 82,0% der Theorie.

$[\alpha]_D^{20} = -5,0^\circ$ (N,N-Dimethylformamid)

Mikroanalyse: C₂₈H₃₄N₂O₁₄, Mol.-Gew. 622,60.

ber.: C = 54,02%	gef.: C = 54,31%
H = 5,50%	H = 5,75%
N = 4,50%	N = 4,67%

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

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1960.