

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

## **Über Umsetzungen von 4-Isocyanato-trans-stilben mit Saccharose und 4,4'-Di-isocyanato-trans-stilben mit - $\alpha$ -D-Glucose**

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

### Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellungen von Stilben-carbaminsäure(4)-saccharosyl-mono-ester<sup>3)</sup> (Isomerengemisch) und Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-di- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-ester (Isomerengemisch) berichtet.

---

In vorangegangenen Arbeiten (XI<sup>4)</sup>, XIII<sup>5)</sup>) wurden Verbindungen aus Isocyanaten des Stilbens und Tetraacetylglucosen beschrieben. Die entacetylierten Produkte sollten auf ihre Eignung als optische Aufheller untersucht werden. Dabei hatte sich gezeigt, daß Glucose als hydrophiler Baustein eine ausreichende Wasserlöslichkeit nicht vermitteln kann und daß die Darstellung derartiger Stilbenderivate abgeändert und vereinfacht werden muß, um sie einer technischen Verwendung zugänglich zu machen. Aus diesem Grunde haben wir auch Saccharose als hydrophile Komponente in unsere Untersuchungen mit einbezogen und die Verknüpfung von Isocyanaten mit den Zuckern selbst, in Dimethylformamid als Lösungsmittel, das sowohl Zucker als auch Isocyanate gut löst, vorgenommen.

Als Molverhältnis von Saccharose zu Isocyanat wurde 4:1 gewählt. Bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden und unter Verwendung von Triäthylamin als Katalysator wurde die Reaktionstemperatur von 75° nicht überschritten. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte eine etwa 70proz. Ausbeute von Stilben-saccharose-mono-urethan erreicht werden.

---

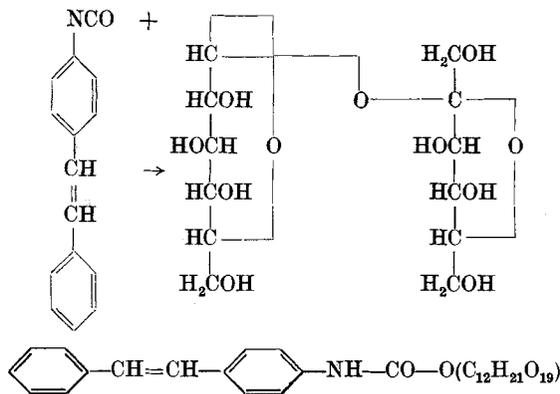
<sup>1)</sup> XIII. Mitteilung: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. M. BOCK, J. prakt. Chem. [4] **18**, 134 (1961).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertat. M. BOCK (Berlin, 1960).

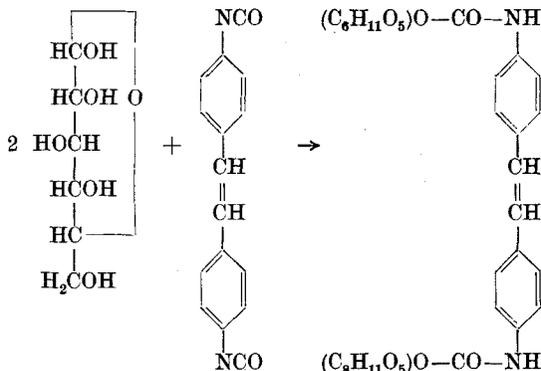
<sup>3)</sup> Wenn im folgenden das Präfix „cis“ oder „trans“ nicht ausdrücklich verwendet wird, so handelt es sich um die trans-Form des Stilbens.

<sup>4)</sup> H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. M. BOCK, J. prakt. Chem. [4] **12**, 134 (1961).

<sup>5)</sup> H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. M. BOCK, J. prakt. Chem. [4] **18**, 134 (1961).



Im Falle der Reaktion von 4,4'-Di-isocyanato-stilben mit  $\alpha$ -D-Glucose wurde das Molverhältnis 1:15 gewählt und sonst die oben angegebenen Bedingungen beibehalten. Die Ausbeute lag bei 70% der Theorie.



Die beiden Carbaminsäureester sind weiße bis schwach gelb gefärbte Substanzen, die keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, bis auf N,N-Dimethylformamid praktisch unlöslich. So konnte die Löslichkeit in Wasser durch Verknüpfung von Stilben mit einem Disaccharid nicht wesentlich gesteigert werden, woraus man schließen kann, daß die große Hydrophobie des Stilbenrestes allein durch Häufung von Hydroxylgruppen nicht überwunden werden kann. Die Urethane fluoreszieren stark im UV-Licht.

### Arbeitsvorschriften

#### Darstellung von Stilben-carbaminsäure(4)-saccharosyl-mono-ester

342 g sorgfältig getrocknete Saccharose werden in 1500 cm<sup>3</sup> reinem wasserfreiem N,N-Dimethylformamid unter Rühren und Erwärmen gelöst. Danach fügt man bei 75° 44 g 4-Isocyanatostilben hinzu. Die Lösung, der noch wenige Tropfen Triäthylamin zugesetzt werden, wird 5 Stunden lang bei 75° belassen. Anschließend wird bis zur Sirup-

konsistenz im Vakuum eingeeengt und die Masse mit 2 l Methanol aufgeköcht. Nach dem Abkühlen über Nacht wird der ausgefallene Harnstoff und Zucker abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die vereinigten methanolischen Lösungen werden auf 500 cm<sup>3</sup> eingeeengt und nach dem Entfernen von Zucker und Harnstoff wird die Lösung mit 1½ l Wasser aufgeköcht. Nach dem Abkühlen saugt man die ausgefallenen gelblich gefärbten Flocken ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals in wenig N,N-Dimethylformamid gelöst und mit Äther gefällt. Schließlich wird die Substanz aus Dimethylformamid mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Die Verbindung beginnt bei 139,5° zu erweichen und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Man erhält 77,3 g; 69,0 % der Theorie.

$[\alpha]_D^{20} = +44,0^\circ$  (N,N-Dimethylformamid)

Mikroanalyse: C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>12</sub> Mol.-Gew. 563,57

ber.: C = 57,54%	gef.: C = 57,61%
H = 5,90%	H = 6,28%
N = 2,49%	N = 2,50%

### Darstellung von Silben-dicarbaminsäure(4,4')-di- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-ester

50 g sorgfältig getrocknete  $\alpha$ -D-Glucose werden in 250 cm<sup>3</sup> trockenem N,N-Dimethylformamid unter Erwärmen gelöst. Nach völliger Auflösung fügt man 5 g 4,4'-Di-isocyanatstilben hinzu und erwärmt unter Zusatz von wenigen Tropfen Triäthylamin 4 Stunden lang auf 75°. Anschließend wird das Dimethylformamid im Vakuum abdestilliert und der braune Sirup in 500 cm<sup>3</sup> warmem 65proz. Alkohol aufgenommen. Die Lösung wird in Wasser gegossen, worauf die entstandene Emulsion mit insgesamt 1,5 l Butanol ausgeschüttelt wird. Man trennt die gelbe Butanolphase ab, schüttelt sie mit Aktivkohle und extrahiert die jetzt wasserklare Lösung zur Entfernung der Glucose zweimal mit je 500 cm<sup>3</sup> Wasser. Das Butanol wird im Vakuum abdestilliert und der weiße körnige Rückstand unter Äther verrieben. Man erhält 8,7 g. Die Substanz beginnt sich bei 180° zu zersetzen. Die Ausbeute beträgt 73,1% der Theorie.

$[\alpha]_D^{20} = +40,3^\circ$  (N,N-Dimethylformamid)

Mikroanalyse: C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> Mol.-Gew. 622,60

Ber.: C = 54,02%	gef.: C = 54,28%
H = 5,50%	H = 5,35%
N = 4,50%	N = 4,24%

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

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1960.