

Grenzflächenaktive Polyhydroxylverbindungen. XVII¹⁾

Über Umsetzung von Glucose mit n-Octylisocyanat

Von E. ULSPERGER und W. GERHARDT²⁾

Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird über die Synthese von N-n-Octyl-carbaminsäure-glucopyranose-estern berichtet, die aus Glucose und n-Octylisocyanat hergestellt und mit Produkten, welche über Glucosederivate zugänglich sind, verglichen werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Umsetzungen von Polyhydroxylverbindungen mit langkettigen Alkylisocyanaten beansprucht Glucose als hervorragender Vertreter der Monosaccharide Interesse. In Ergänzung der bereits früher erfolgten Publikationen über die Umsetzung von Zuckern mit n-Octylisocyanat soll diejenige der Glucose noch nachgetragen werden, zumal sie im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung von N-n-Octyl-carbaminsäure-saccharose-monoestern³⁾ gewisse Bedeutung besitzt.

Als erster hat H. TESSMER⁴⁾ im Jahre 1885 vergeblich versucht, Glucose mit Phenylisocyanat umzusetzen. Im Jahre 1904 haben L. MAQUENNE und W. GOODWIN⁵⁾ diese Arbeiten wieder aufgegriffen und das Pentacarbanilat der Glucose dargestellt. Das Produkt zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt und erwies sich zur gewünschten Identifizierung von Glucose als ungeeignet. Über die Umsetzung von Glucose mit n-Heptylisocyanat haben E. ULSPERGER, M. BOCK und A. GRADEL⁶⁾ berichtet.

¹⁾ XVI. Mitt.: E. ULSPERGER, J. prakt. Chem. [4] **15**, 303 (1962).

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

³⁾ III. Mitt.: H. BERTSCH, E. ULSPERGER, W. GERHARDT u. M. BOCK, J. prakt. Chem. [4] **11**, 108 (1960).

⁴⁾ H. TESSMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 968 (1885).

⁵⁾ L. MAQUENNE u. W. GOODWIN, Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 430 (1904).

⁶⁾ II. Mitt.: E. ULSPERGER, M. BOCK u. A. GRADEL, Fette, Seifen, Anstrichmittel **60**, 819 (1958).

2. Vergleich von N-n-Octyl-carbaminsäure-glucopyranosyl-ester-1 (IV) und N-n-Octyl-carbaminsäure-glucopyranose-ester-6 (V) mit den unter 1. isolierten Produkten

Über die Darstellung und die Eigenschaften der beiden Produkte (IV, V) haben wir unter anderen in zwei Arbeiten berichtet⁹⁾¹⁰⁾. Produkt (IV) wurde mit einem aus (III) isolierten verglichen. Produkt (V) wurde in das Phenylhydrazon und Osazon übergeführt und beide mit denjenigen verglichen, die man aus dem Isomerengemisch (III) erhalten kann. Die Mischschmelzpunkte zeigten keine Depression. Damit konnte nachgewiesen werden, daß im Glucoseurethan (III) ein Gemisch von verschiedenen Isomeren vorliegt und zwar:

Glucoseurethan-1 (IIIa) mindestens 5%,

Glucoseurethan-6 (IIIb) mindestens 35%.

Die Ergebnisse zeigen, daß nicht nur primäre Zuckerhydroxyle vorrangig mit Isocyanaten reagieren, sondern auch die durch Halbacetalbildung entstandene Hydroxylgruppe bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit eine Sonderstellung einnimmt.

3. Papierchromatographischer Vergleich der verschiedenen Glucoseurethane

Die einzelnen Urethane wurden außerdem papierchromatographisch verglichen. Als Fließmittel wurde das in der Zuckerchemie allgemein verwendete Lösungsmittelgemisch Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4)¹¹⁾ benutzt. Ebenfalls ist wassergesättigtes Methyläthylketon anwendbar. Das Papier 2043 b mgI von der Firma Schleicher und Schüll fand Verwendung. Das Chromatogramm wurde mit Anilinphthalatlösung¹²⁾ entwickelt (8 Min. 105 °C). Dabei konnten wir ein unterschiedliches Verhalten der beiden Isomeren

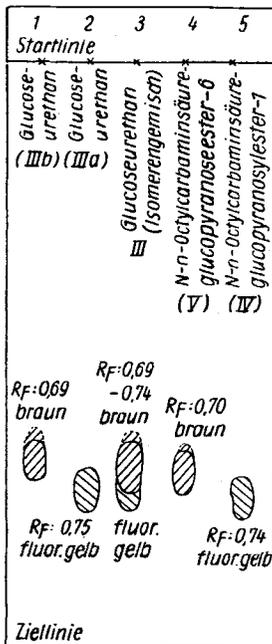


Abb. 1

⁹⁾ VIII. Mitt.: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. W. GERHARDT, J. prakt. Chem. [4] 11, 215 (1960).

¹⁰⁾ IX. Mitt.: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. W. GERHARDT, J. prakt. Chem. [4] 11, 265 (1960).

¹¹⁾ Vgl. F. CRAMER, Papierchromatographie 4. Aufl. Verlag Chemie Weinheim (1958), S. 116.

¹²⁾ S. M. PARTRIDGE, Nature [London] 164, 443 (1949).

beobachten. Der 6-Ester (V) läßt sich anfärben und ergibt braune Flecke, während der 1-Ester (IV) sich nicht anfärben läßt, aber im UV-Licht gelb fluoresziert. Die Rf-Werte (siehe Abbildung) betragen für:

1. N-n-Octyl-carbaminsäure-glucopyranosyl-ester-1 (IV)	0,69
2. N-n-Octyl-carbaminsäure-glucopyranose-ester-6 (V)	0,74
3. N-n-Octyl-carbaminsäure-glucopyranose-ester (Isomerengemisch (III) 0,69—0,74	
4. Glucoseurethan (IIIa)	0,73
5. Glucoseurethan (IIIb)	0,69

Arbeitsvorschriften

Glucoseoctylmonourethane (Isomerengemisch)

54 g Glucose werden unter Rühren in 150 cm³ Dimethylformamid, dem 1 cm³ Triäthylamin zugesetzt wird, gelöst. Bei einer Temperatur von 80 °C gibt man innerhalb 1 Stunde 15,5 g n-Octylisocyanat zu, beläßt weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur und destilliert anschließend das Dimethylformamid im Vakuum möglichst vollständig ab. Es verbleibt ein sirupöser Rückstand, der soweit möglich, in heißem Wasser gelöst wird. Die wäßrige Lösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Äther versetzt. Man erhält ein 3-Phasensystem bestehend aus:

1. Untere Phase: Wasser/Glucose/geringe Mengen Urethan.
2. Mittlere Phase: Wasser/Äther/Urethan.
3. Obere Phase: Äther/N.N'-Di-n-octylharnstoff.

Die obere Phase wird abgetrennt und das verbleibende 2-Phasensystem mit Butanol ausgeschüttelt.

Nach dem Waschen mit Wasser wird die butanolische Lösung eingedampft. Man erhält 26 g (78% d. Th.) eines Sirups, der durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol-Äther als feste Substanz erhalten wird. Durch häufiges Wiederholen der Operation konnten schließlich 2 g einer weißen festen Substanz vom Erweichungspunkt 138,5 bis 139 °C und Schmelzpunkt 164–166 °C erhalten werden, die sich mit Phenylhydrazin nicht umsetzen läßt.

IIIa: Mikroanalyse: C₁₅H₂₉O₇N Mol.-Gew. 335,41.

ber.: C = 53,72%	gef.: C = 54,09%
H = 8,72%	H = 8,46%
N = 4,18%	N = 4,14%

Die methanolisch-ätherischen Lösungen werden gesammelt und zur Trockne im Vakuum eingedampft. Der resultierende Rückstand wird in warmem Wasser gelöst und langsam abgekühlt. Im Laufe von 4 Wochen scheiden sich neben einer großen Menge öligere Produkte, die an den Gefäßwandungen haften bleiben, ungefähr 3 g eines Urethans kristallin ab. Letzteres wird aus Butanol/Äther umkristallisiert. Man erhält weiße Blättchen vom Erweichungspunkt 140,5–143,5 °C und Schmelzpunkt 165–168 °C.

IIIb: Mikroanalyse: C₁₅H₂₉O₇N Mol.-Gew. 335,41

ber.: C = 53,72%	gef.: C = 53,28%
H = 8,72%	H = 8,61%
N = 4,18%	N = 4,29%

Osazon des Glucose-octylmonourethans

20 cm³ Wasser werden nach Zugabe von 2 cm³ Phenylhydrazin so lange mit 50proz. Essigsäure versetzt, bis Lösung eingetreten ist. Danach gibt man 0,5 g obiger Verbindung (IIIb), gelöst in wenig 50proz. Essigsäure zu und erhitzt 1½ Stunden lang auf dem Wasserbad. Nach Zugabe von wenig Wasser erhält man ein gelbes Rohprodukt vom Schmelzpunkt 178–179,5 °C, das mehrmals aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 182,5–183,5 °C liefert. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus N-n-Octyl-carbaminsäure-β-D-glucopyranose-6-ester wie folgt dargestellten Osazon zeigt keine Depression.

Umsetzung von N-n-Octyl-carbaminsäure-β-D-glucopyranose-6-ester mit Phenylhydrazin

a) Phenylhydrazon: 0,85 g N-n-Octylcarbaminsäure-β-D-glucopyranose-ester werden in 10 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g Phenylhydrazinhydrochlorid und 0,6 g Natriumacetat in 10 cm³ Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein weißes Produkt aus, welches aus Alkohol/Wasser und Dioxan/Petroläther umkristallisiert wird. Man erhält 0,84 g (77% d. Th.) fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124–125 °C.

Mikroanalyse: C₂₁H₃₅O₆N₃ Mol.-Gew. 425,53.
ber.: N = 9,88% gef.: N = 9,88%.

b) Osazon: 0,85 g Urethan werden in 20 cm³ 50proz. Essigsäure gelöst und nach Zusatz von 20 cm³ einer wäßrigen Lösung von 2 g Phenylhydrazinhydrochlorid und 2 g Natriumacetat 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der mehrfach aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält 0,92 g (71% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183–184 °C.

Mikroanalyse: C₂₇H₃₉O₅N₅ Mol.-Gew. 513,62.
ber.: N = 13,63% gef.: N = 13,46%.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1961.