

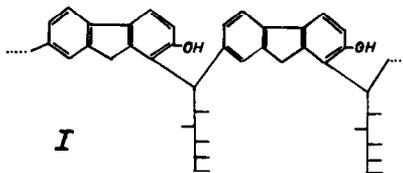
WEITERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KONDENSATION VON D-GULOSE MIT
AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

F. Micheel und H. Licht

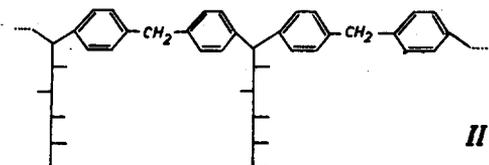
Organisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

(Received 3 August 1965)

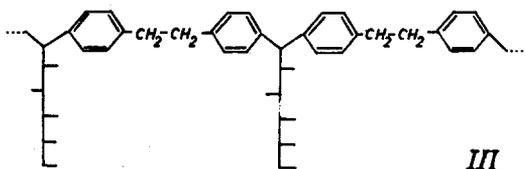
In früheren Mitteilungen wurde die Umsetzung von Fluoren¹⁾, 9,9-Di-methyl-fluoren²⁾ und 2-Methyl-fluoren²⁾ mit D-Glucose in wasserfreiem Fluorwasserstoff zu hochpolymeren Kondensationsprodukten beschrieben. 2-Nitro-fluoren sowie Fluorenon waren unter den gleichen Bedingungen zu einer solchen Kondensation jedoch nicht fähig.²⁾ Die seinerzeit²⁾ für das Kondensationsprodukt aus D-Glucose und Fluoren angenommene 2,7-Verknüpfung konnte inzwischen durch Oxydation mit Dichromat-Eisessig, die zur Fluorenon-2,7-dicarbon-säure führt, bewiesen werden. Zur weiteren Klärung des Reaktionsmechanismus²⁾ wurden in das Fluorenmolekül verschiedenartige Substituenten eingeführt. Substituenten 1. Ordnung sollten die Kondensation erleichtern, während solche der 2. Ordnung die Bildung eines polymeren Produktes erschweren bzw. unmöglich machen sollten. Demgemäß ergab 2-Hydroxy-fluoren mit D-Glucose in konz. Flußsäure ein sehr hartes Kondensationsprodukt (I) (C₁₉H₂₀O₆)_n Ber. C 66,27 H 5,85; Gef. C 65,50 H 5,40. Wegen der extremen Unlöslichkeit des Produktes ist eine vollständige Acetylierung der Hydroxylgruppen bisher noch nicht gelungen



Andererseits setzen sich 2,7 -Di-nitro-fluoren und Fluoren-2,7-di-sulfonsäure mit *o*-Glucose unter den gleichen Bedingungen nicht um. Diphenyl-methan, dessen Wasserstoffatome der Methylenbrücke wesentlich weniger sauer sind als die des Fluorens, bildet mit *o*-Glucose in konz. Flußsäure ebenfalls ein typisches Polymeres (II) $(C_{19}H_{22}O_5)_n$ Ber. C 69,07 H 6,71; Gef. C 70,30 H 6,08. Penta-acetat: $(C_{29}H_{32}O_{10})_n$ Ber. C 64,43 H 5,97 $COCH_3$ 39,6; Gef. C 65,10 H 5,44 $COCH_3$ 40,0.



Es ist wahrscheinlich, aber noch nicht bewiesen, daß in II die Verknüpfung zwischen aromatischem Rest und Kohlenhydratkomponente über die 4,4'-Stellung erfolgt. Ein Polymeres, bei dem die Verknüpfung sicher festgestellt werden konnte, wurde aus Diphenyl-äthan und *o*-Glucose in wasserfreiem Fluorwasserstoff erhalten (III) $(C_{20}H_{24}O_5)_n$ Ber. C 69,75 H 7,02, Gef. C 72,98 H 6,86. Seine vollständige Acetylierung konnte bisher noch nicht erreicht werden.



Da bei der Behandlung von Diphenyl-äthan mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung in der Hitze Benzoesäure entsteht, sollte bei der Oxydation von III, falls die angegebene Strukturformel richtig ist, Terephthalsäure entstehen. Sie wurde in 28%-iger Ausbeute neben geringen Mengen Benzoesäure erhalten. Die Benzoesäure ist wahrscheinlich durch Oxydation von endständigem Diphenyläthan entstanden.

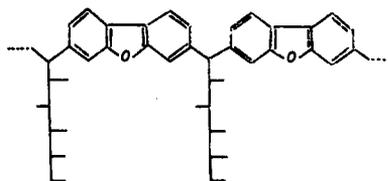
Aus Triphenyl-methan läßt sich mit *o*-Glucose unter den üblichen Bedingungen ein Kondensationsprodukt nur in 10%-iger Ausbeute erhalten. Da die 3 Ringe des Triphenyl-methans reagieren, muß ein vernetztes Produkt entstanden sein. $(C_{31}H_{38}O_{10})_n$ Ber. C 65,25 H 6,71; Gef. C 62,64 H 5,66. Die Reaktionsfähigkeit der aromatischen Ringe ist soweit herabgesetzt, daß die als Konkurrenzreaktion verlaufende Polymerisation der *o*-Glucose in den Vordergrund tritt. Tetraphenyl-methan schließlich läßt sich unter den bisherigen Bedingungen nicht mehr kondensieren. Die Abnahme der Reaktivität in der Reihe Diphenyl-methan \rightarrow Triphenyl-methan \rightarrow Tetraphenyl-methan hat möglicherweise sterische Gründe.

Ein besonders interessantes Kondensationsprodukt bildet Diphenylen-oxyd mit *o*-Glucose (IV). Es löst sich glatt in Pyridin.

Wahrscheinlich erfolgt in IV eine Verknüpfung über die 2,7-Stellung. $[\alpha]_D^{25}$: +112,5° (c=0,82; Pyridin) $(C_{18}H_{18}O_6)_n$ Ber. C 65,44 H 5,49; Gef. C 65,55 H 6,05.

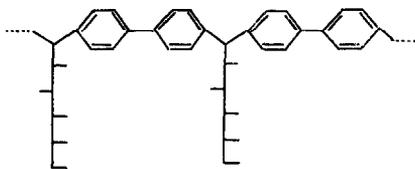
Penta-acetat: (löslich in Chloroform) $(C_{28}H_{28}O_{11})_n$ Ber. C 62,22 H 5,25 COCH₃ 39,8; Gef. C 63,17 H 5,23 COCH₃ 37,0.

Mol.-Gew. $1,25 \cdot 10^6$ (gemessen nach der Lichtstreuungsmethode in Chloroform)



IV

Ein Polymeres mit ähnlichen Eigenschaften wie IV entsteht aus Diphenyl und *o*-Glucose (V). Hier dürfte die Verknüpfung über die 4,4'-Stellung erfolgen. $[\alpha]_D^{20}$: +35,1° (c=0,52; Pyridin) $(C_{18}H_{20}O_5)_n$ Ber. C 68,34 H 6,37; Gef. C 67,18 H 6,88. Penta-acetat: (löslich in Chloroform) $(C_{28}H_{30}O_{10})_n$ Ber. C 63,87 H 5,74 COCH₃ 40,7; Gef. C 64,38 H 5,83 COCH₃ 39,3. Mol.-Gew. $2,5 \cdot 10^6$ (gemessen nach der Lichtstreuungsmethode in Chloroform)



V

Literatur

1. F. Micheel u. L. Rensmann, Makromolek.Chem. 65, 26 (1963)
2. A.H. Haines u. F. Micheel, Makromolek.Chem. 80, 74 (1964)