

BILDUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN AUS D-GLUCOSE UND TOLUOL IN FLÜSSIGEM FLUORWASSERSTOFF ¹⁾

F. Micheel u. H. Sobitzkat

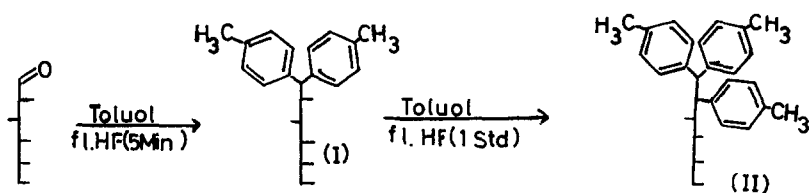
(Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.)

(Received in Germany 4 March 1970; received in UK for publication 23 March 1970)

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass aus D-Glucose und mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in flüssigem Fluorwasserstoff in elektro-philer Reaktion hochpolymere Kondensationsprodukte entstehen²⁾, die abwechselnd D-Sorbitreste und Reste des angewandten Kohlenwasserstoffs enthalten. Aus D-Glucose und Toluol (1:10) in wasserfreiem Fluorwasserstoff entsteht jedoch in guter Ausbeute ein Gemisch von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, aus dem zwei Verbindungstypen isoliert werden können, die nach zwei verschiedenen Reaktionswegen entstanden sind.

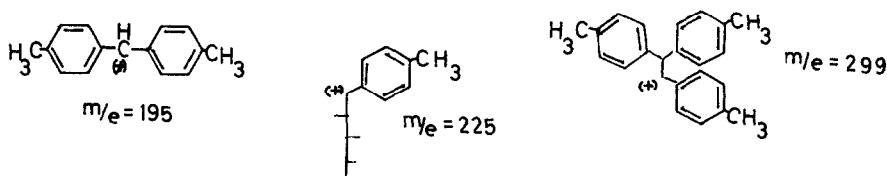
- 1) Unter Abspaltung des C-1-Atoms der D-Glucose, bewiesen durch Verwendung von D-Glucose-1-¹⁴C, entstehen Ditolyl- und Tritolylmethan (15 % d. Th.) und in geringen Mengen ein Gemisch von 2,6- und 2,7-Dimethylantracen.
- 2) Unter Eliminierung der Sauerstofffunktionen der D-Glucose und nachfolgender Spaltung der Zucker-C-Kette und Kondensation entsteht ein Gemisch optisch aktiver, aromatisch-alicyclischer Kohlenwasserstoffe.

Durch geeignete Änderung der Reaktionsbedingungen konnten Zwischenprodukte dieser Reaktionsfolge erhalten werden. Erster Reaktionsschritt ist die schnelle Bildung von 1.1-Di-p-tolyl-1-desoxy-D-sorbit (I)

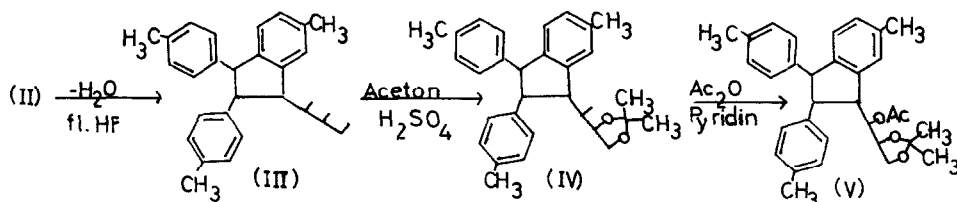


(I) Schmp. 155°; $[\alpha]_D^{18} = +38,2^\circ$ (c = 1,15, Methanol); Ausb. 70 % d. Th. (bezogen auf D-Glucose). Oxydation mit Na₂Cr₂O₇/Eisessig führt fast quantitativ zum 4,4'-Dimethylbenzophenon. Durch Kondensation eines weiteren p-Tolylrestes an das C-2-Atom der Zucker-C-Kette gelangt man zu einem Tri-p-tolyl-derivat (II). Schmp. 175°; $[\alpha]_D^{20} = -4,4^\circ$ (c = 0,85, Methanol); C₂₇H₃₂O₄ (420,2), ber. C 77,25 H 7,61 gef. 77,55 H 7,85 Mol.-Gew. 420 (MS)

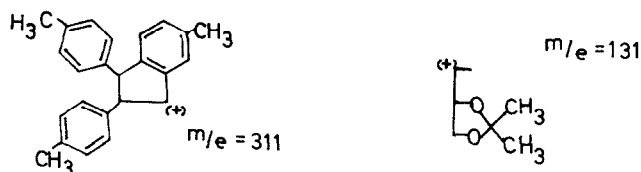
Ausb. ca. 1 % d. Th. (bezogen auf D-Glucose). Die für das Tri-p-tolyl-derivat aufgestellte Formel (II) wird durch das MS bestätigt. Der M^+ -Peak liegt bei $m/e = 420$. Mit hohen Intensitäten treten Peaks auf, die sich durch Spaltungsreaktionen zwischen den C-Atomen 1,2 und 2,3 der Zuckerkette ergeben: a) Spaltung zwischen C-Atom 1 und 2: $m/e=195$ (Basispeak) und $m/e = 225$; b) Spaltung zwischen C-Atom 2 und 3: $m/e=299$



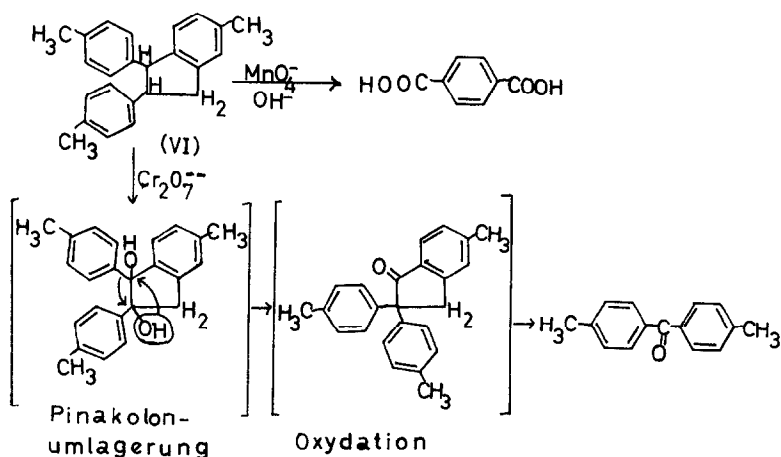
Die geringe Ausbeute von (II) ergibt sich daraus, daß II sich schnell unter Wasserabspaltung in (III) umwandelt.



(III) nicht kristallin; $[\alpha]_D^{20} = -108,0^\circ$ ($c = 0,93$, Benzol); $C_{27}H_{30}O_3$ (402,2) ber. C 80,59 H 7,46 gef. C 81,38 H 7,80 Mol.-Gew. 420 (osmometrisch, Methanol) Ausb. 10 % d. Th. (bezogen auf D-Glucose). (III) bildet mit Aceton/ H_2SO_4 ein kristallines Isopropylidenderivat (IV) Schmp. 131° ; $[\alpha]_D^{20} = -102,5^\circ$ ($c = 1,005$, Benzol; $C_{30}H_{34}O_3$ (442,2) ber. C 81,45 H 7,69 gef. C 82,71 H 7,94 Mol.-Gew. 442 (MS) Ausb. 65 % d. Th. Das MS ist von dem von (II) völlig verschieden und zeigt mit dem Basispeak $m/e = 311$ und einem Peak bei $m/e = 131$, daß das Molekül zwischen den C-Atomen 3 und 4 der Zuckerkette gespalten wurde.



(IV) gibt kein Trityl-Derivat: O-Isopropylidenrest an den Hydroxylen 5 und 6 der Zuckerkette. Mit Acetanhydrid-Pyridin entsteht ein kristallines Monoacetat (V). Schmp. 122° ; $[\alpha]_D^{20} = +4,9^{\circ}$ ($c = 1.01$, Benzol); $C_{32}H_{36}O_4$ (484,2) ber. C 79,54 H 7,43 gef. C 79,75 H 7,60 Mol.-Gew. 505 (osmometrisch, Benzol) Ausb. 60 % d. Th. Ausgehend von (I), (II) oder (III) erhält man durch weitere Reaktion mit Toluol in HF das gleiche Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das man auch aus D-Glucose und Toluol unmittelbar bei längerer Einwirkung bekommt. Darin fehlen jedoch Di- und Tritolylmethan, die nach einem anderen Reaktions-Mechanismus entstehen. Durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel wird eine optisch aktive Kohlenwasserstoff-Fraktion gewonnen (VI); leicht löslich in hydrophoben Lösungsmitteln. Sie zeigt in Lösung (Benzol, Petroläther u.a.) blaue Fluoreszenz. $[\alpha]_D^{20} = -44^{\circ}$ ($c = 1$, Benzol); gef. C 92,04-92,75 H 7,15-7,97 Mol.-Gew. 312-360 (osmometrisch, Benzol); Bruttoformel $C_{24}H_{24}$ ber. C 92,30 H 7,60; (VI) enthält keine aliphatischen Doppelbindungen (stabil gegen Brom oder Permanganat). Bei Verwendung von D-Glucose- $U-^{14}C$ werden im Kohlenwasserstoff 50,7-51,8% der Aktivität der angewandten D-Glucose gefunden. (VI) enthält also neben drei Tolyresten drei C-Atome aus der D-Glucose. Oxydation: mit alkalischer $KMnO_4$ -Lösung erhält man ca. 90 Gew.-prozent Terephthalsäure im Oxydationsprodukt; mit Eisessig/ $Na_2Cr_2O_7$ -Lösung erhält man ca. 10 Gew.-prozent 4,4'-Dimethylbenzophenon im Oxydationsprodukt. Der Kohlenwasserstoff konnte nicht gaschromatographisch gereinigt werden, da er sich beim Erhitzen auf ca. 150° (unter N_2 , 5 Stdn) polymerisiert. Mittleres Molgewicht sodann 740. Aus den experimentellen Ergebnissen kann folgende Formel (VI) vorgeschlagen werden:



- 1) z.T. vorgetragen: Carbohydrate Discussion Group, Newcastle upon Tyne,
April 1968 und
Kohlenwissenschaftliches Symposium, Prag, Mai 1968.
- 2) F. Micheel u. L. Rensmann, Makromolek. Chem. 65, 26 (1963)
A. H. Haines u. F. Micheel, Makromolek. Chem. 80, 74 (1964)
F. Micheel u. H. Licht, Makromolek. Chem. 103, 91 (1967)
F. Micheel u. G. Schulzendorff, Diss. Univ. Münster/Westf. 1967
F. Micheel u. H. Gausepohl, Diss. Univ. Münster/Westf. 1968
F. Micheel, Festschrift Prof. Dr.h.c. Staatssekretär Leo Brandt,
S. 105-115, Köln 1968 (Westdeutscher Verlag)