5,6-Ungesättigte Amylose-Derivate

Š. BAUER und K. TIHLÁRIK

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, 809 33 Bratislava

Eingegangen am 24. April 1975

Herrn Professor Dr. Fritz Micheel zum 75. Geburtstag gewidmet

Durch eine direkte Halogenierung von 2,3-Di-*O*-acetylamylose mit *N*-Jodbernsteinsäureimid in Anwesenheit von Triphenylphosphinen gelang es 2,3-Di-*O*-acetyl-6-jod-6-desoxyamylose herzustellen. Der Substitutionsgrad (Jod) betrug 0,50.

Die Eliminierung des Jodwasserstoffes in methanolischer Lösung von Kaliumhydroxid führte zu 5,6-Amylosen; das Produkt enthielt 41,10% 6-Desoxy-glukose-5,6-en Einheiten.

By the direct halogenation of 2,3-di-*O*-acetylamylose with triphenylphosphine and *N*-iodosuccinimide was prepared 2,3-di-*O*-acetyl-6-iodo-6-deoxyamylose. The degree of substitution (iodine) was 0.50.

Elimination of hydrogen iodide in methanolic solution of potassium hydroxide afforded 5,6-amylosene contai ing 41.10% of 6-deoxy-glucose-5,6-en units.

Прямым способом галогенирования 2,3-ди-*O*-ацетиламилозы *N*-иодсукцинимидом в присутствии трифенилфосфина удалось приготовить 2,3-ди-*O*-ацетил-6-иод-6-дезоксиамилозу при степени замещения (иод) 0,50.

Элиминацией иодистого водорода из приведенного вещества в метаноловом растворе гидроокиси калия был получен 5,6-амилозен, содержающий 41,10% 6-дезокси-глюкоз-5,6-эн единиц.

Im Rahmen der Strukturuntersuchung und des Reaktivitätsstudiums von Polysaccharidderivaten widmeten wir unsere Aufmerksamkeit den ungesättigten Amylose-Derivaten.

In unserer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über die Modifizierung der heute schon klassischen Methode zur Herstellung von ungesättigten Cellulose-Derivaten *via* Tosylderivat, Jodderivat und Jodwasserstoffeliminierung nach *Kaverzneva* [2]. Die nach Kaverzneva hergestellten Substanzen sowie die Produkte, die mit einer ähnlichen Methode nach *Rogovin* hergestellt wurden [3], enthielten jedoch eine gewisse Menge von Schwefel, die auf die unerwünschte Tosylierung der sekundären Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Der Nachteil dieser Methode ist, daß ein geringer Prozentsatz ungesättigter Bindungen infolge der Nebenreaktionen während des Verlaufes der Reaktionsfolge entsteht.

Unterschiedlich von den erwähten Methoden wendeten wir [1] als Ausgangsverbindungen 2,3-Di-*O*-methylcellulose, 2,3-Di-*O*-benzylcellulose und 2,3-Di-*O*-carbanilylcellulose an. Die Tosylierung war dann selektiv, nur an freien primären Hydroxylgruppen C-6, und nach dem Austausch der Tosylgruppe gegen Jod und der Eliminierung von Jodwasserstoff enthielt das hergestellte Produkt keinen Schwefel und auch die Konkurrenzreaktion unter Bildung von 3,6-Anhydroringen [3] hat nicht stattgefunden.

Die Bemühung bei der Herstellung von ungesättigten Polysaccharidderivaten der Tosylierung auszuweichen, führte mehrere Autoren dazu, Nitroderivate der Polysaccharide als

Ausgangsstoffe und das vorwiegend bei der Cellulose anzuwenden; vorteilhaft ist bei diesem Vorgang, daß in weiterer Reaktionsfolge diese Gruppe leicht eliminiert werden kann [4]. Der Nachteil dieser Methode ist vielleicht die umständliche Arbeit mit hoch explosivem Material. Bei dieser Reaktion muß man auch mit einer Konkurrenzreaktion, und zwar mit gleichzeitiger Oxidation, in einem Ausmaß, das dem erreichten Nitrationsgrad entspricht, rechnen [5]. Die Herstellung von 5,6-ungesättigtem Derivate der Cellulose *via* Nitroderivat und das Studium der Reaktivität der gewonnenen Verbindung wurde von *Achwal* und *Deshpaude* beschrieben [6]. Die Pyrolyse von Benzyl-, bzw. Allylxantogenate der Cellulose unter Bildung von ungesättigten Derivaten bei einer Temperatur von über 160°C wurde von *Descotes*, *Faure* und *Martin* beschrieben [7].

Einige Autoren bemühten sich, durch direkte Halogenierung von Polysacchariden das Ziel zu erreichen. Die Anwendung von gewöhnlichen Halogenierungsmitteln, wie z. B. von Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid führten zu schwer definierbaren Produkten, die immer einen gewissen Grad von Degradation aufwiesen, wie das z. B. bei Stärke *Barham* und Mitarbeiter beschrieben [8].

Eine völlig neue Methode der direkten Halogenierung von Sacchariden wurde von *Hanessian* und Mitarbeiter veröffentlicht [9]. Bei ihrer Methode wurde als Halogenierungsmittel *N*-Brombernsteinsäureimid, bzw. *N*-Jodbernsteinsäureimid angewendet. Die Reaktion verläuft unter Anwesenheit von Triphenylphosphin im *N,N'*-Dimethylformamid als Lösungsmittel. Die Reaktion ist hoch selektiv, die primären Hydroxylgruppen reagieren bei verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen.

Wir versuchten diese Methode zur direkten Halogenierung der Amylose anzuwenden. Die Amylose, bzw. ihr 2,3-Di-*O*-acetylderivat haben wir als geeignetes Substrat wegen ihrer besseren Reaktionsfähigkeit im Vergleich mit Cellulose gewählt.

Die Anwendung von *N*-Jodbernsteinsäureimid war erfolgreich. Unter den Bedingungen von einer 12stündigen Reaktionszeit, bei 40°C und einem Molarverhältnis von 2,3-Di-*O*-acetylamylose Triphenylphosphin *N*-Jodbernsteinsäureimid 1 3 3, wurde ein Substitutionsgrad $D.S._{Jod} = 0{,}25$ erreicht. Eine weitere Erhöhung dieses Verhältnisses auf 1 : 5 : 5 hat zum Substitutionsgrad $D.S._{Jod} = 0{,}50$ geführt. Ein noch höherer Wert dieses Verhältnisses hat den Substitutionsgrad nicht mehr günstig beeinflußt. Auf Grund dieser Befunde ist in dem experimentellen Teil der Versuch unter optimalen Bedingungen beschrieben. Als Lösungsmittel haben wir wieder *N,N'*-Dimethylformamid angewendet. Die Reaktion verlief gut bei 40°C und unter kräftigem Rühren. Eine wichtige Voraussetzung bei dieser Reaktion ist, daß das Ausgangsprodukt unmittelbar vor der Reaktion aus dem Pyridin mit Methanol gefällt wurde.

Die Isolierung des Produktes wurde mit Hinsicht auf den Charakter der Bestandteile des Reaktionsgemisches auf folgende Weise modifiziert:

1. Das Reaktionsgemisch wird nach Beendigung der Reaktion abgekühlt und unter weiterer Kühlung sorgfältig mit Wasser verdünnt und gegen Wasser dialysiert. Das Dialysat wird dann im Vacuum bis zur Trockensubstanz eingeengt, im Aceton gelöst und mit Wasser gefällt.

2. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und nach Zugabe von Methanol und einer kleinen Menge von *n*-Butanol im Vacuum bis zur Trockensubstanz eingeengt. Nach der Zugabe von Methanol wird das Produkt gut durchgerührt, abgesaugt und mit wasserfreiem Methanol bis zur negativen Reaktion des Filtrats am Triphenylphosphin gewaschen.

Beide Methoden erwiesen sich als schonende und der Unterschied im Substitutionsgrad beider Produkte war gering.

Die Eliminierung des Jodwasserstoffes aus der 2,3-Di-*O*-acetyl-6-jod-6-desoxyamylose

wurde in wasserfreier Lösung von 10% Kaliumhydroxid im Methanol durchgeführt. Unter diesen Bedingungen hat auch eine quantitative Deacetylierung dieser Verbindung stattgefunden.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindung, 2,3-Di-*O*-acetylamylose wurde aus einer Amylose, die aus Kartoffelstärke (České škrobárny, Brno-Dornych) durch Fraktionierung gewonnen wurde, nach [10] *via* Tritylierung, Acetylierung und Enttritylierung hergestellt.

Unmittelbar vor der Reaktion wurde diese 2,3-Di-*O*-acetylamylose aus dem Pyridin mit Methanol gefällt. Der Substitutionsgrad dieses Stoffes war $D.S._{acetyl} = 1{,}95$.

Die Jodbestimmung der Produkte wurde mit einer modifizierten Methode nach Schöniger [1], ähnlich wie die Bestimmung der Doppelbindungen durch Bromaddition nach [1] durchgeführt.

2,3-Di-O-acetyl-6-jod-6-desoxyamylose (I)

Zu einer Lösung von 2,5 g 2,3-Di-*O*-acetylamylose (10 mMol) und 11,5 g *N*-Jodbernsteinsäureimid (50 mMol) in 60 ml *N,N'*-Dimethylformamid wurde binnen 15 Minuten 13,1 g Triphenylphosphin (50 mMol) hinzugefügt. Bei einer Temperatur von 40°C wurde das Reaktionsgemisch 12 Stunden hindurch kräftig gerührt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, 20 ml Methanol und 20 ml *n*-Butanol hinzugegeben und im Vacuum bis zur Trockensubstanz eingeengt. Das Produkt wurde in 100 ml Methanol suspendiert, gut durchgerührt und abgesaugt und mit Methanol bis zu negativer Reaktion am Triphenylphosphin (keine Trübung nach Zugabe von Wasser zur Probe des Filtrats) gewaschen. Das Produkt wurde im Aceton gelöst und mit Wasser gefällt, abgesaugt und bei 60°C im Vacuum getrocknet.

Es wurde 2,9 g (*I*) gewonnen (76% d. Th.); I_2 (gefunden) = 17,8%, was einem Substitutionsgrad von $D.S._{I_2} = 0{,}50$ entspricht.

5,6-Amylosen (II)

Es wurde 2 g (*I*) bei Zimmertemperatur 48 Stunden in 100 ml 10% Kaliumhydroxid in wasserfreiem Methanol stehengelassen. Nach Absaugen und Auswaschen des Produktes mit wasserfreiem Methanol bis zur neutralen Reaktion wurde 0,51 g (*II*) gewonnen (66% d. Th.). Das Produkt enthielt kein Jod und wies keine Acetylgruppen aus.

Der Prozentanteil der 6-Desoxy-glukose-5,6-en Einheiten im Produkt wurde nach [1] bestimmt und betrug 41,10%.

Literatur

1. Bauer, Š. und Tihlárik, K., *Carbohyd. Res.* ***15***, 418 (1970).
2. Kaverzneva, E. D., Ivanov, V. I. und Salova, A. S., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* ***1949***, 369.
3. Sletkin, L. S., Poljakov, A. I. und Rogovin, Z. A., *Vysokomol. Soedin.* ***7***, 199 (1965).
4. Achwal, W. B., *Indian J. Technol.* ***8***, 235 (1968).
5. Murray, G. E. und Purves, C. B., *J. Amer. Chem. Soc.* ***62***, 3194 (1940).
6. Achwal, W. B. und Deshpaude, S. D., *Curr. Sci.* ***38***, 425 (1969).
7. Descotes, G., Faure, A. und Martin J. C., *Bull. Soc. Chim. Fr.* ***12***, 4590 (1971).
8. Barham, H. N., Stickley, E. S. und Caldwell, M. J., *J. Amer. Chem. Soc.* ***68***, 1018 (1946).
9. Hanessian, S., Pompipom, M. M. und Lavallee, P., *Carbohyd. Res.* ***24***, 45 (1972).
10. Whistler, R. L. und Hirase, S., *J. Org. Chem.* ***26***, 4600 (1961).

Übersetzt von K. Tihlárik