

ZBIGNIEW JEDLIŃSKI, JOLANTA MAŚLIŃSKA  
Katedra Technologii Powłok Organicznych

O NOWYCH POLIMERACH NIENASYCONYCH ACETALI  
METYLO  $\alpha$ , D-GLIKOPIRANOZYDU

W ostatnich latach znaczne zainteresowania wzbudziły syntezy polimerów otrzymywanych na podstawie prostych cukrów. Syntezy monomerycznych acetalu metylo $\alpha$ , D-glikopiranozydu zdolnych do polimeryzacji opisaliśmy w poprzednich publikacjach [1, 2, 3].

Doświadczenia nad nienasyconymi acetalami metylo $\alpha$ , D-glikopiranozydu rozszerzyliśmy na aldehyd fenylopropargilowy oraz akroleinę - związki o dużej reaktywności. W wyniku bezpośredniej syntezy metylo $\alpha$ , D-glikopiranozydu z aldehydem fenylopropargilowym następowała polimeryzacja aldehydu. Z tych więc powodów acetal fenylopropargilowy otrzymaliśmy poprzez nieopisany dotychczas acetal $\alpha$ -bromocynamylideno metylo $\alpha$ , D-glikopiranozyd, a następnie odbromowodorowanie w łagodnych warunkach. Otrzymane acetale stanowią produkt przyłączenia równomolarnych ilości glikozydu i aldehydu o własnościach zestawionych w tabelicy 1.

Budowę otrzymanych acetalu udowodniliśmy otrzymując etery metylowe acetalu, które w wyniku reakcji z aldehydem benzoowym w obecności chlorku cynku ulegają przeacetalowaniu z wymianą reszty fenylopropargilidenu na benzylidenu, zgodnie z zasadą podaną przez Freudenbergą. W wyniku tej reakcji otrzymaliśmy znany 2,3-dimetylo-4,6-benzylideno $\alpha$ -metylo $\alpha$ , D-glikopiranozyd. Uzyskane wyniki dowodzą, że otrzymany acetal ma budowę 4,6-fenylopropargilideno-metylo $\alpha$ , D-glikopiranozydu, przy czym w toku syntezy nie ulega zmianie konfiguracja pierścienia piranozowego w glikozydzie.

Tablica 1

	Temp. topn.	Skręc. wi. ( $\alpha$ ) <sub>D</sub> <sup>25</sup>	% C				% H	
			obl.	otrż.	obl.	otrż.	obl.	otrż.
4,6 $\alpha$ -bromocynamylideno-metylo Dglikopiranozyd	112-4	+ 55,2	49,9	50,1	5,0	5,2		
2,3 dwuacetylo-4,6 $\alpha$ -bromocynamylideno metylo $\alpha$ , Dglikopiranozyd	124-6	+ 49,8	50,9	51,4	4,9	5,1		
2,3 dwubenzoiło 4,6 $\alpha$ -bromocynamylideno metylo $\alpha$ , Dglikopiranozyd	130-2	+ 58,1	60,5	60,4	4,6	4,8		
4,6 fenylpropargilideno metylo $\alpha$ , Dglikopiranozyd	202-3	+103,6	62,8	62,4	5,9	6,1		
2,3 dwumetylo 4,6 fenylpropargilideno metylo $\alpha$ , Dglikopiranozyd	119-21	+155,0	54,5	64,6	6,6	6,9		
2,3 dwuacetylo 4,6 fenylpropargilidenometylo $\alpha$ , Dglikopiranozyd	164-5	+ 68,4	61,5	61,2	5,7	6,0		
2,3 dwubenzoiło 4,6 fenylpropargilideno metylo $\alpha$ , Dglikopiranozyd	178-9	+ 79,0	70,1	70,1	5,1	5,3		

Potwierdzenie słuszności budowy przypisanej powyższemu związkowi, uzyskaliśmy na podstawie badań widm absorpcji w podczerwieni. W widmie tym wyróżniają się silne pasmo w zakresie liczby falowej  $2245\text{ cm}^{-1}$ , wskazujące na obecność wiązania potrójnego w związku, pasma w zakresie  $1150\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$  dla układu C-O-C, pasmo w zakresie  $3550\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom grupy wodorotlenowej.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdziliśmy, że bezpośrednia synteza acetalu aldehydów o wiązaniu potrójnym zawodzi, można ją natomiast z powodzeniem stosować dla uzyskania acetalu zawierających chlorowec przy wiązaniu podwójnym, które poprzez odchlorowcowodorowanie w odpowiednich warunkach można przeprowadzić w acetal o wiązaniu potrójnym.

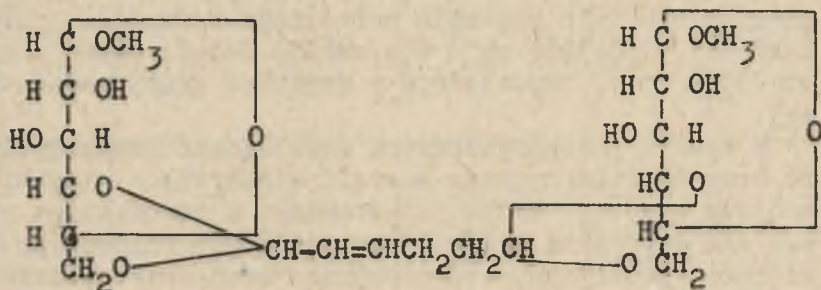
Z przeprowadzonych doświadczeń nad syntezą acetalu akroleiny i metylo  $\alpha, D$ -glikopiranozydu wynika, że częściowo polimeryzacja następuje już w trakcie syntezy monomery i zamiast monomerycznego acetalu otrzymaliśmy mieszaninę oligomerów, bądź też spolimeryzowanej akroleiny, co zależy od warunków prowadzenia reakcji, a zwłaszcza użytego katalizatora.

Okazało się, że użycie  $P_2O_5$  lub  $MgSO_4$  jako katalizatora prowadzi do polimeryzacji akroleiny, natomiast kwas p-toluenosulfonowy katalizuje proces acetalowania.

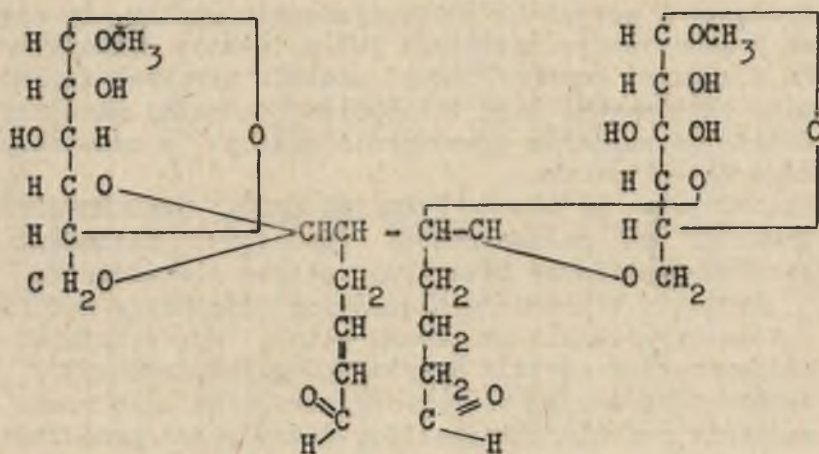
Produkty stanowiące mieszaninę oligomerów rozdzielono chromatograficznie na tlenku glinu, wyodrębniając trzy oligomeryczne acetale metylo  $\alpha, D$ -glikopiranozydu. W zależności od użytej do syntezy akroleiny oraz czasu prowadzenia reakcji otrzymaliśmy różny skład produktów. Oznaczono ciężary cząsteczkowe i skład elementarny otrzymanych oligomerów a ponadto określono zawartość wiązań podwójnych i grup karbonylowych co pozwoliło na ustalenie wzorów sumarycznych.

W celu ustalenia budowy otrzymanych acetalu, związki zestryfikowano bezwodnikiem kwasu octowego lub chlorkiem benzoilu, otrzymując dwupodstawne pochodne, co świadczy o obecności dwóch wolnych grup wodorotlenowych. Pochodne octanowe poddano działaniu 1% alk. HCl odszczepiając grupę acetalową, a następnie zestryfikowano chlor

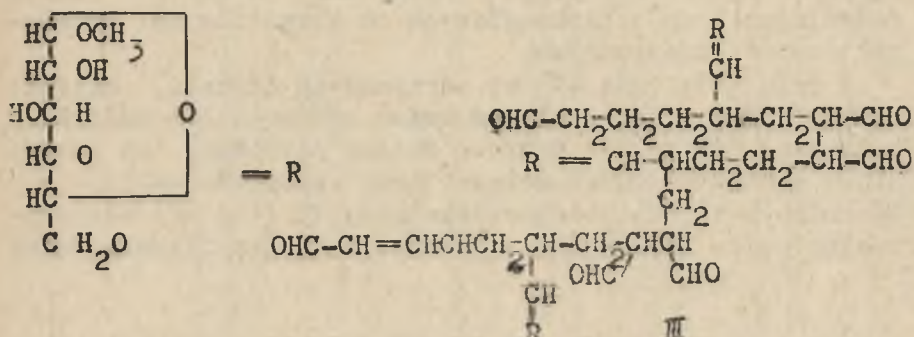
kiem tritylu. Otrzymano w ten sposób znany 2,3 dwuacetylo 6-tritylo, metylo $\alpha$ , D-glikopiranozyd, co świadczy w



I.



II



Rys. 4

III

sposób jednoznaczny, że są to związki z grupami acetylowymi przy węglu 4 i 6 i wolnymi grupami OH przy węglu 2,3.

Uzyskane wyniki pozwalają na ustalenie prawdopodobnej budowy otrzymanych oligomerycznych acetalu, które można by przedstawić przypuszczalnie wzorami podanymi na rys. 1.

Jak wynika z przedstawionych wzorów związek I jest liniowym dimerem akroleiny, którego dwie grupy karbonylowe zostały zacetalowane glikozydem, związek II jest połączeniem 4 merów akroleiny z 2 cząsteczkami glikozydu oraz związek III - połączeniem 9 merów akroleiny z 3 cząsteczkami glikozydu. Próby hydrolizy otrzymanych oligomerycznych acetalu w środowisku 1% HCl w temp. 60°C prowadziły w każdym przypadku do wyodrębnienia metylo-, D-glikopiranozydu oraz mieszaniny związków zawierającej grupy aldehydowe. Mieszaninę związków o charakterze aldehydów identyfikowano na drodze reakcji z dinedonem oraz 2,4 dwunitrofenylohydrazyną.

Ponadto oligomeryczne acetale akroleiny poddaliśmy analizie spektrofotometrycznej w podczerwieni. Krzywe pochłaniania w podczerwieni wykazują pasmo położone w zakresie liczby falowej 1722-1692  $\text{cm}^{-1}$ , wskazujące na obecność grupy karbonylowej w związkach II, III. Nie ma natomiast pasma w tym zakresie w widmie związku I. W wszystkich związkach występują pasma położone w zakresie liczb falowych 1660  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla związków etylenowych, pasmo w zakresie 3450  $\text{cm}^{-1}$  charakterystyczne dla grup wodorotlenowych.

- [1] Jedliński Z., Maślińska J.: Roczn. Chem., 36, 1057 (1962).
- [2] Jedliński Z., Maślińska J.: Tetrahedron 19, 1171 (1963).
- [3] Jedliński Z., Maślińska J.: Roczn. Chem. 38 nr 6 (1964).