

Diss. ETH Nr. 13133

**Acetylenosaccharide:  
Synthese und Charakterisierung von  
Celluloseanalogen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels  
Doktor der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

**Tanja Verena Bohner**

Dipl. Ing. EHICS  
geboren am 21. März 1970  
aus Deutschland

angenommen auf Antrag von:  
Professor Dr. A.T. Vasella  
Professor Dr. F. Diederich

Zürich 1999

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung des hexadecameren Acetylenosaccharides **221**.

Die binomiale Synthese von **221** ging aus vom orthogonal *C*-geschützten Dialkynylmonosaccharid **93**. Dieses Monomere, das die Acetylenchutzgruppen [Dimethyl(oxy)propyl]dimethylsilyl und Trimethylsilyl trägt, führte zu höheren Ausbeuten als das vergleichbare Monomere **120** mit den Trimethylsilyl- und Trimethylgermyl-Schutzgruppen. Das monomere Dialkin **93** wurde aus Laevoglucosan in sechs Stufen und in 39% Ausbeute hergestellt und durch orthogonale *C*-Desilylierung und Brominierung in die Monomeren **96**, **106**, **108**, **111** und **112** übergeführt. Optimierung der Bedingungen ihrer Kreuzkupplung zum Dimeren **115** zeigte, dass die Kupplung des propargylischen Bromalkinylethers **111** in höheren Ausbeuten verläuft als die Kupplung des homopropargylischen Bromalkinylethers **112**. Wiederholtes *C*-Desilylieren, Bromieren und Kreuzkuppeln lieferte das Octamere **143**. Da das Acetylenooctamere **143** mit 16 freien Hydroxylgruppen nicht mehr in organischen Lösungsmitteln (ausgenommen DMSO) löslich war, wurde der Einfluss von Hydroxylschutzgruppen auf die Kreuzkupplung und Löslichkeit der oligomeren Acetylenosaccharide untersucht. Das methoxymethylierte und triisopropylsilylierte Hexadecamere **203**, das in 12 Schritten aus dem Dimeren **190** hergestellt wurde, ist in einer Reihe von Lösungsmitteln gut löslich. Die Abspaltung der *O*- und *C*-Schutzgruppen von **203** ergab in vier Stufen und einer Ausbeute von 76% das Hexadecamere **221**.

Das ungeschützte Hexadecamere **221** ist in DMSO löslich und zeigt keine Assoziation. Diese Beobachtung bestätigt die zentrale Rolle der intramolekularen C(3)OH...OC(5') Wasserstoffbrücke bei der Assoziation von Cellulosemolekülen.

Die chiroptischen und spektroskopischen Eigenschaften des geschützten Octameren **199** und des geschützten Hexadecameren **203** bzw. des ungeschützten Octameren **218** und des ungeschützten Hexadecameren **221** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Gemäss der IUPAC-Definition eines Polymeren besitzen die Hexadecamere **203** und **221** die Eigenschaften der entsprechenden Acetylenopolymere.

Hochaufgelöste elektronenmikroskopische (HREM) Aufnahmen nanokristalliner Bereiche von **203** und **221** auf kohlenstoffummantelten Kupfernetzchen zeigten parallel angeordnete Ketten. Die stäbchenartige Struktur der Acetylenosaccharide steht im Einklang mit Molekularberechnungen (MM3).

Die ungeschützten Acetylenosaccharide sind weitgehend amorphe Pulver. Um besser kristallisierende Verbindungen zu erhalten, wurden die Monomere **96** und **108** mit p-Nitrophenyljodid zu den arylierten Monomeren **225** und **222** gekuppelt. Die pNO<sub>2</sub>Ph-Gruppe führte zu geringeren Dimerisierungsausbeuten, hatte aber keinen Einfluss auf die Kristallinität der Acetylenosaccharide.

Das geschützte verzweigte Acetyleno-Trisaccharid **242** wurde in 56% Ausbeute aus dem Dibromalken **241** und dem Alkin **240** hergestellt und vollständig zum Minicluster **252** hydriert, bei dem zwei der drei miteinander verknüpften Saccharideinheiten identisch sind.

## Summary

This thesis describes the synthesis and characterization of the hexadecameric acetylenosaccharide **221**.

The binomial synthesis of **221** begins with the orthogonally *C*-protected dialkynylmonosaccharide **93**. This monomer carries *C*-[dimethyl(oxy)propyl]dimethylsilyl and *C*-trimethylsilyl protecting groups and gave higher yields than the similar monomer **120**, possessing *C*-trimethylsilyl and *C*-trimethylgermyl protecting groups. The monomeric dialkyne **93** was prepared from levoglucosan in six steps and 39% yield and was transformed into the monomers **96**, **106**, **108**, **111**, and **112** by orthogonal *C*-desilylation and bromination. Optimization of the conditions for their cross-coupling to the dimer **115** showed that coupling of the propargylic bromoalkynylether **111** leads to higher yields than coupling of the homopropargylic bromoalkynylether **112**. Repeated *C*-desilylation, bromination and cross-coupling gave the octamer **143**. The acetylenooctamer **143** (16 hydroxyl groups) was no longer soluble in organic solvents except DMSO. Hence, the influence of hydroxyl protecting groups on the cross-coupling and solubility of the oligomeric acetylenosaccharides was investigated. The methoxymethylated and triisopropylsilylated hexadecamer **203** that was prepared in 12 steps from the dimer **190** is readily soluble in a variety of solvents. The cleavage of the *O*- and *C*-protecting groups of **203** led in four steps and a yield of 76% to the hexadecamer **221**.

The unprotected hexadecamer **221** is soluble in DMSO and shows no sign of association. This observation confirms the central role of the intra-

molecular C(3)OH...OC(5') hydrogen bond for the association of cellulose molecules.

The chiroptical and spectroscopic properties of the protected octamer **199** and hexadecamer **203**, and of the unprotected octamer **218** and hexadecamer **221**, respectively, differ only slightly. According to the IUPAC-definition of polymers the hexadecamers **203** and **221** possess the properties of the corresponding acetylenopolymers.

High Resolution Electron Microscopy (HREM) images of nanocrystalline domains of **203** and **221** on carbon-coated copper grids showed (parallel or antiparallel) aligned chains. The rod-like structure of the acetylenosaccharides is confirmed by molecular calculations (MM3).

The unprotected acetylenosaccharides are mainly amorphous powders. To obtain more highly crystalline compounds, the monomers **96** and **108** were coupled with p-nitrophenyliodide to the arylated monomers **225** and **222**. The pNO<sub>2</sub>Ph-group decreased the yields of the dimerisation but had no influence on the crystallinity of the acetylenosaccharides.

The protected branched acetyleno-trisaccharide **242** was prepared in 56% yield from the dibromoalkene **241** and the alkyne **240** and completely hydrogenated to the minicluster **252**. Two of the three monomer units of this cluster are identical.