

Tensioactivos. XX. ω -Monoésteres grasos de ditioacetales de azúcares*

Por J. Fernández-Bolaños, M^a. J. Fernández Mesa y J.G. Fernández-Bolaños

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.
C/. Profesor García González, s/n. 41071 - Sevilla.

* Parte XIX: F. Zamora Mata y J. Fernández-Bolaños, *Grasas y Aceites* **40** (1989) 269-271.

RESUMEN

Tensioactivos. XX. ω -Monoésteres grasos de ditioacetales de azúcares.

Se describe la preparación de etilenditioacetales de la 5-*O*-lauroil(miristoil, palmitoil)-D-arabinosa, de la 6-*O*-lauroil-D-glucosa(D-galactosa) y de la 6-*O*-decanoil(lauroil)-D-manosa; y la preparación de dietilditioacetales de la 5-*O*-octanoil(decanoil, lauroil)-L-arabinosa. La síntesis de estos compuestos se ha realizado por monoesterificación de los ditioacetales de azúcares con los correspondientes cloruros de ácidos grasos en piridina.

PALABRAS-CLAVE: *Ditioacetal de azúcar — Ester graso — Tensioactivo noiónico.*

SUMMARY

Surfactants. XX. Fatty ω -monoesters of dithioacetals of sugars

The preparation of 5-*O*-lauroyl(myristoyl, palmitoyl)-D-arabinose ethylendithioacetals, 6-*O*-lauroyl-D-glucose(D-galactose) ethylendithioacetals and 6-*O*-decanoyl(lauroyl)-D-mannose ethylendithioacetals is reported. The preparation of 5-*O*-octanoyl(decanoyl, lauroyl)-L-arabinose diethylidithioacetals is also reported. These compounds were obtained by monoesterification of aldosedithioacetals with the corresponding fatty acid chlorides in pyridine.

KEY-WORDS: *Dithioacetal of sugar — Fatty ester — Non-ionic surface agent.*

1. INTRODUCCIÓN

En esta comunicación describimos la obtención de nuevos monoésteres grasos de ditioacetales de aldosas como continuación de nuestros trabajos sobre la síntesis de tensioactivos derivados de azúcares y polioles (Fernández-Bolaños *et al.*, 1986; 1987; 1988). Estos compuestos son de estructuras anfifílicas por reunir en su molécula una cadena grasa de naturaleza lipófila y una cadena poliólica de carácter hidrófilo. Al mismo tiempo estos compuestos son portadores de un grupo ditioacetal, muy versátil y de fácil transformación en otros grupos funcionales (Wander y Horton, 1976). La desmercaptopalmitización (Zinner *et al.*, 1957) y la desulfuración reductiva (Fernández-Bolaños y Guzmán, 1966) los pueden transformar en nuevos ésteres grasos de azúcares y polioles. Una monografía reciente sobre ésteres grasos de hidratos de carbono (Akoh y Swanson, 1994) pone de relieve las numerosas aplicaciones de estos compuestos y su interés científico y tecnológico.

Los antecedentes bibliográficos de estos compuestos son reducidos. Reinefeld y Korn (1968) han descrito el ditioacetal de la 6-*O*-lauroil-D-glucosa y un dilaurato de estructura indeterminada de este mismo ditioacetal. Nosotros en una comunicación anterior (Fernández-Bolaños *et al.*, 1983) hemos descrito el dietilditioacetal de la 6-*O*-lauroil(miristoil, palmitoil)-D-galactosa.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta comunicación describimos la obtención de etilenditioacetales de la 5-*O*-lauroil(miristoil, palmitoil)-D-arabinosa (**1-3**), de la 6-*O*-lauroil-D-glucosa (D-galactosa) (**4, 5**) y de la 6-*O*-decanoil(lauroil)-D-manosa (**6, 7**); y de dietilditioacetales de la 5-*O*-octanoil(decanoil, lauroil)-L-arabinosa (**9-11**). La síntesis de estos compuestos la hemos realizado por monoesterificación de los etilen(dietil)ditioacetales de las aldosas con los correspondientes cloruros de ácido en piridina. La estructura de los productos obtenidos se basa en la ω -monoesterificación preferente del hidroxilo terminal primario sobre los secundarios descritas en polioles y en ditioacetales de aldosas (Zinner *et al.*, 1957; Wander y Horton, 1976; Haines, 1976).

La posición del éster graso en el extremo de la cadena poliólica se confirma al comparar los espectros de ¹H- y ¹³C-RMN del dietilditioacetal de la L-arabinosa **8** y su 5-*O*-octanoil derivado **9** (Tablas I y II), ya que los protones H-5 y H-5' aparecen 0.6 ppm más desanpantallados y el carbono C-5 aparece 2.5 ppm más desanpantallados en **9** que en **8**. Los protones metilénicos de los dos grupos SET aparecen para **8** y **9** formando una señal compleja analizable como la parte AB de dos sistemas ABX₃.

De las constantes de acoplamiento vecinales de los protones de las cadenas poliólicas de **8** y **9** se puede deducir (Horton y Wander, 1974; Blanc-Muesser *et al.*, 1980; Gallway *et al.*, 1990) que la conformación preferente de dichas cadenas en solución es la zigzag plana *P* (**12**) con participación de la conformación ₄G- (**13**) debido a la flexibilidad conformacional del extremo de las cadenas poliólicas. La presencia del éster graso no provoca una alteración apreciable de la conformación. Horton y Wander (1974) también encuentran la conformación *P* como conformación preferente del dietilacetal de la D-arabinosa, enantiomero de **8**, en CD₃OD a 100 MHz, aunque necesitan añadir

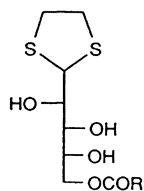
Tabla I
 Datos de $^1\text{H-RMN}$ (δ en ppm, J en Hz) de los compuestos 8 y 9 en CD_3OD .

Comp.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-5'	S-CH ₂ (H _A ,H _B) ^a	S-C-CH ₃
8	4.06d	3.85dd	3.98dd	3.69ddd	3.80dd	3.61dd	2.75, 2.67 2.74, 2.67	1.27t 1.26t
9	4.06d	3.86dd	4.01dd	3.88ddd	4.37dd	4.15dd	2.75, 2.69 2.74, 2.68	1.27t 1.26t
	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5'}$	$J_{4,5'}$	$J_{5,5'}$	$J_{A,B}$	$J_{A,X}$ $J_{B,X}$
8	9.2	1.5	8.5	3.3	6.0	11.2	12.5	7.4
9	9.3	1.5	8.9	2.6	6.1	11.5	12.5	7.4

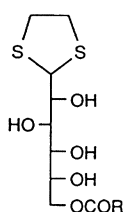
^aParte AB de un sistema ABX₃

Tabla II
 Datos de $^{13}\text{C-RMN}$ (δ en ppm) de los compuestos 8 y 9 en CD_3OD .

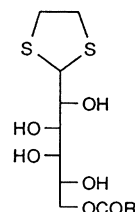
Comp.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	S-CH ₂	S-C-CH ₃
8	56.13	72.72	71.95	73.11	65.10	25.34(2C)	14.77 14.82
9	56.14	72.46	71.57	70.74	67.57	25.38 25.33	14.85 14.83



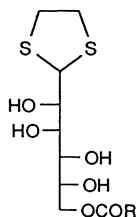
- 1 R = (CH₂)₁₀CH₃
 2 R = (CH₂)₁₂CH₃
 3 R = (CH₂)₁₄CH₃



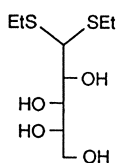
- 4 R = (CH₂)₁₀CH₃



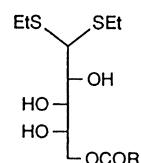
- 5 R = (CH₂)₁₀CH₃



- 6 R = (CH₂)₈CH₃
 7 R = (CH₂)₁₀CH₃



8

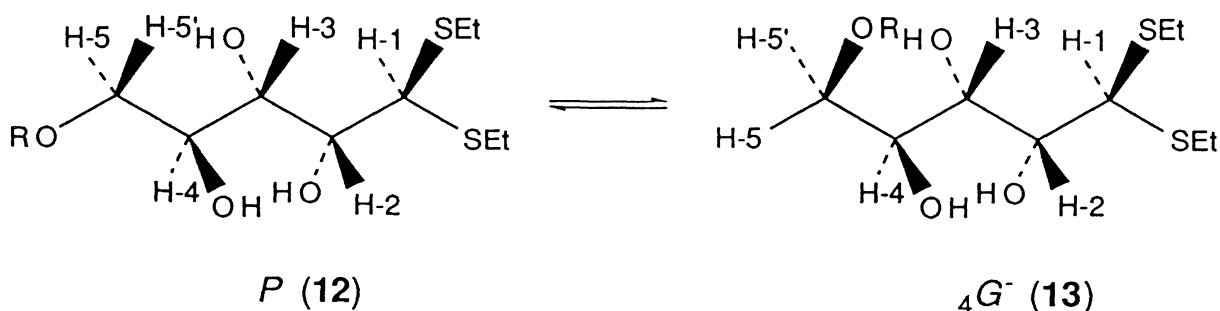


- 9 R = (CH₂)₆CH₃
 10 R = (CH₂)₈CH₃
 11 R = (CH₂)₁₀CH₃

cantidades crecientes de reactivo desplazante $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ para resolver el espectro. Las constantes de acoplamiento encontradas por Horton y Wander son similares a las de **8** a pesar de la presencia del lantánido.

La asignación de las señales de los espectros de ^{13}C -RMN de **8** y **9** se realizó mediante espectros 2D de corre-

lación heteronuclear. El espectro de **8** en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ había sido previamente descrito (Schnarr *et al.*, 1979; Bock y Pedersen, 1983), aunque la asignación no era inequívoca. Las señales correspondientes a los carbonos de la cadena grasa se asignaron utilizando reglas de aditividad (Pretsch *et al.*, 1980).



3. PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión están sin corregir. Las rotaciones ópticas se midieron en un polarímetro Perkin-Elmer 241. Los espectros de IR (discos de KBr) se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 299. Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se registraron en un Bruker AMX-500 a 500 y 125.8 MHz respectivamente, en CD_3OD (referencia interna TMS). Las c.c.f se realizaron sobre Sílica Gel HF_{254} (Merck) usando como eluyente CH_2Cl_2 -MeOH (9:1), la detección se llevó a cabo mediante calentamiento con ácido sulfúrico metanólico.

Etilenditioacetales de la 5-O-lauroil(miristoil, palmitoil)-D-arabinosa (1-3).- El etilenditioacetal de la D-arabinosa (1g, 4.42 mmol) se disuelve en piridina (5 mL), se enfría a -10° y se le añade gota a gota cloruro de ácido graso (láurico, mirístico, palmítico) (5.31 mmol). La mezcla se deja a dicha temperatura 30 min y en la nevera 12h. Se añaden unas gotas de agua para hidrolizar el exceso de haluro de acilo, se deja a la temperatura ambiente 30 min, se vierte sobre una solución acuosa de ácido acético al 10%, se deja estar 1h y se filtra. El producto aislado se deja sobre agua (80 mL) en la nevera una noche, se filtra y seca sobre P_2O_5 . El sólido obtenido se trata con hexano (20 mL) a ebullición, con el fin de eliminar los diésteres, y se filtra. El producto insoluble se recrystaliza de etanol (5 mL).

Compuesto 1.- Rendimiento: 430 mg (29%). P.f. $105-106^\circ$, R_F 0.44, $[\alpha]_D^{25} +7^\circ$ (c 1.0, piridina). IR: 3430, 3340 (OH), 1710 (éster) y 1470 (δCH_2) cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{S}_2$: C, 55.85; H, 8.88; S, 15.69. Encontrado: C, 55.22; H, 8.61; S, 15.02.

Compuesto 2.- Rendimiento: 250 mg (13%). P.f. $104-108^\circ$, R_F 0.49, $[\alpha]_D^{25} +7^\circ$ (c 1.0, piridina). IR: 3420, 3320 (OH), 1710 (éster) y 1470 (δCH_2) cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{S}_2$: C, 57.56; H, 9.23; S, 14.68. Encontrado: C, 57.93; H, 9.21; S, 14.51.

Compuesto 3.- Rendimiento: 180 mg (17%). P.f. $109-111^\circ$, R_F 0.59, $[\alpha]_D^{25} +5^\circ$ (c 1.0, piridina). IR: 3420, 3320 (OH), 1710 (éster) y 1470 (δCH_2) cm^{-1} . Análisis calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{S}_2$: C, 59.44; H, 9.54. Encontrado: C, 60.16; H, 10.06.

Etilenditioacetal de la 6-O-lauroil-D-glucosa (4).- Se obtiene a partir del etilenditioacetal de la D-glucosa (0.5 g) por esterificación con cloruro de lauroilo en piridina de manera análoga a la descrita en el apartado anterior. El sólido obtenido después del tratamiento con hexano se trata con agua a ebullición (5 mL), se filtra, seca y crystaliza de etanol. Rendimiento: 65 mg (8%). P.f. $96-100^\circ$, R_F 0.43, $[\alpha]_D^{25} -2^\circ$ (c 1.0, piridina). Análisis calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}_2$: C, 54.76; H, 8.73; S, 14.62. Encontrado: C, 55.00; H, 8.95; S, 14.65.

Etilenditioacetal de la 6-O-lauroil-D-galactosa (5).- Se obtiene a partir del etilenditioacetal de la D-galactosa (2 g) por esterificación con cloruro de lauroilo en piridina procediendo de manera análoga a la indicada anteriormente. La eliminación de los diésteres se realiza por tratamiento con hexano (35 mL) calentando a ebullición. El sólido obtenido se trata con agua (20 mL) a ebullición para eliminar el producto de partida, se enfría, filtra y seca. Se recrystaliza de etanol (40 mL) y finalmente de acetona (40 mL). Rendimiento: 310 mg (9%). P.f. $158-162^\circ$, R_F 0.36, $[\alpha]_D^{25} -13^\circ$ (c 1.0, piridina). Análisis calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}_2$: C, 54.76; H, 8.73. Encontrado: C, 54.57; H, 8.76.

Etilenditioacetal de la 6-O-decanoil(lauroil)-D-manosa (6,7).- Se obtienen a partir del etilenditioacetal de la D-manosa (4 g) por esterificación con el cloruro del ácido decanoico (lauroico) de manera similar a la ya descrita. El aislamiento se realiza por precipitación en ácido acético al 10%, tratamiento con agua (40 mL) a ebullición y posteriormente con hexano en caliente (20 mL). El producto sólido se crystaliza en etanol.

Compuesto 6.- Rendimiento: 500 mg (8%). P.f. $128-130^\circ$, R_F 0.44, $[\alpha]_D^{25} -3^\circ$ (c 1.0, piridina). Análisis calculado

para $C_{18}H_{34}O_6S_2$: C, 52.65; H, 8.35; S, 15.65. Encontrado: C, 52.70; H, 8.65; S, 15.59.

Compuesto 7.- Rendimiento: 1 g (15%). P.f. 132-134°, R_F 0.61, $[\alpha]_D^{25}$ -2° (c 1.0, piridina). Análisis calculado para $C_{20}H_{38}O_6S_2$: C, 54.76; H, 8.73. Encontrado: C, 54.87; H, 8.65.

Dietilditioacetales de la 5-O-octanoil(decanoil,lauroil)-L-arabinosa (9-11).- Se obtienen a partir del dietilditioacetal de la L-arabinosa (3 g) por esterificación con los cloruros de los ácidos octanoico, decanoico y laurico en piridina de manera análoga a las anteriormente descritas. El producto aislado por precipitación en ácido acético al 10% se seca, se trata con hexano a ebullición y se filtra en caliente para eliminar el producto de partida sin reaccionar. El filtrado se concentra y deja enfriar para facilitar la precipitación de los ésteres grasos. La operación se repite si es necesario y el producto se cristaliza en hexano.

Compuesto 9.- Rendimiento: 1.62 g (36%). P.f. 62-64°, R_F 0.60, $[\alpha]_D^{21}$ -6° (c 1.0, piridina). ¹H-RMN: señales mostradas en Tabla I y las correspondientes al éster graso a δ 2.37 (2H, t, CH₂- α , J 7.4 Hz), 1.63 (2H, m, CH₂- β), 1.63 (8H, m, 4 CH₂), 0.89 (3H, m, CH₃). ¹³C-RMN: Tabla II y el éster graso a δ C-1' 175.80; C-2' 35.04; C-3' 26.01; C-4', C-5' 30.17, 30.09; C-6' 32.82; C-7' 23.65; C-8' 14.41. Análisis calculado para $C_{17}H_{34}O_5S_2$: C, 53.37; H, 8.96; S, 16.76. Encontrado: C, 53.67; H, 9.05; S, 16.61.

Compuesto 10.- Rendimiento: 0.68 g (14%). P.f. 57-59°. R_F 0.70, $[\alpha]_D^{21}$ -3° (c 1.0, piridina). Análisis calculado para $C_{19}H_{38}O_5S_2$: C, 55.57; H, 9.33; S, 15.62. Encontrado: C, 55.85; H, 9.55; S, 15.49.

Compuesto 11.- Rendimiento: 1.34 g (25%). P.f. 55-56°, R_F 0.60, $[\alpha]_D^{21}$ -3° (c 1.0, piridina). Análisis calculado para $C_{21}H_{42}O_5S_2$: C, 57.50; H, 9.65; S, 14.62. Encontrado: C, 57.80; H, 9.70; S, 14.60.

BIBLIOGRAFIA

Akoh, C.C. y Swanson, B.G. (1994).- "Carbohydrate Polyesters as Fat Substitutes".- M. Dekker, Inc., New York.

- Blanc-Muesser, M., Defaye, J. y Horton, D. (1980).- "Conformations in solution of the stereoisomeric, peracetylated aldohexose dimethylacetals and diethyldithioacetals".- Carbohydr. Res. **87**, 71-86.
- Bock, K. y Pedersen, C. (1983).- "Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of monosaccharides".- Advan. Carbohydr. Chem. Biochem. **41**, 27-66.
- Fernández-Bolaños, J. y Guzmán, R. (1966).- "Mercaptales de azúcares. X. Síntesis de 1,6-dideoxi-galactitol".- An. Quím. **62-B**, 1065-1068.
- Fernández-Bolaños, J., Guzmán, R. y Fernández-Bolaños Guzmán, J. (1983).- "Ditioacetales de azúcares. XVII. Derivados de la 6-O-lauroil(miristoil, palmitoil)-D-galactosa".- An. Quím. **79-C**, 238-239.
- Fernández-Bolaños, J., Iglesias Guerra, F., Gómez Herrera, C. y Lluich Colomer, M.J. (1986).- "Synthesis of special surfactants. VIII. Synthesis of 3-O-acyl-D-xylopyranoses, 5-O-acyl-D-xylofuranoses and 3,5-di-O-acyl-D-xylofuranoses".- Tenside, Surfactants Detergents **23**, 145-149.
- Fernández-Bolaños, J., Iglesias Guerra, F. y Gómez Herrera, C. (1987).- "Synthesis of special surfactants XII. Synthesis of 2-O-acyl-D-xylopyranoses".- Tenside, Surfactants, Detergents **24**, 164-166.
- Fernández-Bolaños, J., Maya Castilla, I. y Fernández-Bolaños Guzmán, J. (1988).- "Synthesis of sodium 2-acylamino-2,6-dideoxy-D-glucopyranose-6-sulphonates".- Carbohydr. Res. **173**, 33-40.
- Gallwey, F.B., Hawkes, J.E., Haycock, P., Lewis, D. (1990).- "¹H-NMR spectra and conformations of propane-1,2-diol, meso and racemic butane-2,3-diols, and some alditols in non aqueous media".- J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, 1979-1985.
- Haines, A.H. (1976).- "Relative reactivities of hydroxyl groups in carbohydrates".- Advan. Carbohydr. Chem. Biochem. **33**, 11-109.
- Horton, D. y Wander, J.D. (1974).- "Conformation of acyclic derivatives of sugars. XI. Conformations of D-aldopentoses diethyl and diphenyldithioacetals in solution".- J. Org. Chem. **39**, 1859-1863.
- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W. (1980).- "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos".- Alhambra, Madrid.
- Reinefeld, E. y Korn, H.-F. (1968).- "Selective acylation of glucose. Preparation of surfaceactive D-glucose 6-fatty acid esters".- Die Stärke **20**, 182-189.
- Schnarr, G.W., Vyas, D.M. y Szarek, W.A. (1979).- "¹³C-NMR spectra of acyclic carbohydrate derivatives: alditols, 1,2-bis(phenylhydrazones), and dithioacetals".- J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1**, 496-503.
- Wander, J.D. y Horton, D. (1976).- "Dithioacetals of sugars".- Advan. Carbohydr. Chem. Biochem. **32**, 15-123.
- Zinner, H., Wessely, K., Bock, W., Rieckhoff, K., Strandt, F. y Nimmich, W. (1957).- "Benzoate und p-nitrobenzoate von aldosen und aldose-mercaptalen".- Chem. Ber. **90**, 500-515.

Recibido: Junio 1995

Aceptado: Agosto 1995