

in o-Stellung zur Aminogruppe zeigt den in der organischen Chemie auf sterische Einflüsse zurückgeführten Orthoeffekt⁶. Auch im m-Toluidin zeigt sich noch der sterische Einfluß, da der Geschwindigkeitskoeffizient des m-Toluidins kleiner als der des p-Toluidins ist. Die beiden Effekte — elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe und sterische Hinderung — spiegeln sich auch in der Basenstärke der Toluidine wieder.

Wir behalten uns vor, von dem Gesichtspunkte vorliegender Theorie aus die allgemeine Basenkatalyse durch Amine zu studieren.

Zur Darstellung der 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose

(Kurze Mitteilung)

Von

O. Szaboles und V. Prey

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 18. November 1957)

Die Einführung von Halogen an Stelle der primären OH-Gruppe in ein Zuckermolekül hat sowohl präparative als auch analytische Bedeutung¹ in der Kohlehydratchemie.

Die Darstellung aus den entsprechenden Tosylaten erfolgt durch Umsetzung mit z. B. Kaliumfluorid in Methanol² oder Natriumjodid in Aceton¹ im Einschlußrohr. Dabei ist zu beobachten, daß die Tosylate mancher Zucker eine beträchtliche Reaktionsträgheit³ zeigen und die entsprechenden Jodverbindungen der Glucose bis jetzt überhaupt noch nicht dargestellt werden konnten.

Es gelang wohl^{1, 4, 5, 6}, verschieden substituierte 6-Jodglucosen zu gewinnen, es war aber nicht möglich, die 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose⁴ oder die Diisopropyliden-6-jodglucose¹ aus den entsprechenden Isopropyliden-6-tosylglucosen darzustellen.

Gerade diese Verbindungen sind aber für Synthesen und Konstitutionsermittlungen an Kohlehydraten äußerst wichtig, da der Isopropylidenrest leicht und elegant wieder entfernt werden kann, ohne daß das sonst sehr labile Zuckermolekül weiter verändert wird.

Für verschiedene Syntheserversuche in der Reihe der Uronsäuren wollten wir an Stelle der 6-Tosylglucose auch die 6-Jodglucose verwenden,

¹ J. W. Oldham und J. K. H. Rutherford, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 366 (1932).

² B. Helferich und M. Vock, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1807 (1941).

³ F. Reber und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **29**, 343 (1946).

⁴ D. J. Bell, E. Friedmann und S. Williamson, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 252.

⁵ H. Ohle und W. Mertens, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2176 (1935).

⁶ K. Freudenberg und K. Raschig, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1633 (1927).

weil wir uns davon einen rascheren und besseren Reaktionsverlauf versprachen. Wir arbeiteten daher die von *Bell* und *Friedmann*⁴ angegebenen Versuche zur Darstellung der 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose nach, erhielten aber so wie diese Autoren nur schwefel- und halogenfreie Produkte.

Da die 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose unserer Annahme nach sehr temperaturempfindlich ist, versuchten wir zuerst durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur und später durch Variation des Reaktionsmediums einen besseren Enderfolg zu erzielen. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß bei längerer Reaktionszeit die Lösung langsam sauer wurde. Wir vermuteten daher, daß Jodwasserstoff gebildet würde, der dann durch Nebenreaktionen die Bildung der angestrebten Verbindung unmöglich macht. Wir führten die weiteren Versuche so durch, daß wir den gebildeten Jodwasserstoff abfingen, und zwar arbeiteten wir entweder im Autoklaven in einem Silbereinsatz oder in einer gewöhnlichen Glasapparatur unter Rückfluß bei Gegenwart von Silberfitter oder Silberpulver.

Tatsächlich gelang es uns so, erstmalig die 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose präparativ aus der entsprechenden Tosylverbindung in reiner kristalliner Form mit 30% Ausbeute darzustellen.

Experimenteller Teil

I. Darstellung von 1,2-Isopropylidenglucose

Es wurde im wesentlichen nach *Mehltretter*⁷ gearbeitet, nur konnte durch Einführung einer Essigesterextraktion bei der Isolierung des Endproduktes die Literatúrausbeute von 55 auf 72% erhöht werden.

II. Darstellung von 1,2-Isopropyliden-6-tosylglucose

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung und Kombination von Vorschriften nach *Blindenbacher* und *Reichstein*⁸ und *Ohle* und *Dickhäuser*⁹, wodurch eine wesentliche Vereinfachung der Methodik erreicht wurde.

100 g 1,2-Isopropylidenglucose werden in 500 ccm absolutem Pyridin und 300 ccm alkoholfreiem Chloroform bei 20° C gelöst und unter Vibrorührung eine Lösung von 90 g Tosylchlorid in 200 ccm Chloroform unter Kühlung dazutropfen gelassen. Die homogene Lösung wird 24 Stdn. bei 20° C vibriert. Nach dieser Zeit wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abdestilliert, wobei die Temperatur nicht über 40° C steigen darf.

Der Rückstand wird in 1000 ccm Benzol aufgenommen und mit Wasser, verdünnter HCl, Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen, bis alles Pyridin entfernt ist. Dann wird die Benzollösung kurz über CaCl₂ getrocknet, filtriert

⁷ C. L. *Mehltretter*, B. H. *Alexander*, R. L. *Mellies* und C. E. *Rist*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2424 (1951).

⁸ F. *Blindenbacher* und T. *Reichstein*, Helv. Chim. Acta **31**, 1669 (1948).

⁹ H. *Ohle* und E. *Dickhäuser*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2593 (1925).

und im Vakuum eingedampft. Nach Versetzen mit Petroläther kristallisiert die 1,2-Isopropyliden-6-tosylglucose im Kühlschrank rein aus.

Ausbeute 105 g (62% d. Th.). Schmp. 108° C. $[\alpha]_D^{20} = 9,2^\circ$ (Chloroform).

III. Darstellung von 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose

20 g 1,2-Isopropyliden-6-tosylglucose werden in 200 ccm Aceton gelöst und mit 10 g feingepulvertem KJ im Silbereinsatz des Vibroautoklaven 24 Stdn. bei 60° C reagieren gelassen. Nach Abdampfen des Acetons im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform-Wasser aufgenommen und die organische Schicht mit Wasser gewaschen. Von dem sich ausscheidenden AgJ wird abfiltriert und die Chloroformphase mit CaCl_2 getrocknet.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Äther-Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute 5,3 g (30% d. Th.). Schmp. 95 bis 96° C. $[\alpha]_D^{20} = 20,2^\circ$ (Chloroform).

Analyse: Ber. C 32,8, H 4,35, J 38,5. Gef. C 33,1, H 4,84, J 38,3.

Man kann auch in einem Schliff-Sulfierkolben mit Vibrorührer, Rückflußkühler und Thermometer unter den oben angegebenen Bedingungen arbeiten, wenn man dem Reaktionsgemisch ungefähr 6 g Silberfitter zusetzt. Die dabei erreichte Ausbeute ist eine ähnliche wie oben angegeben. Verlängerung der Reaktionszeit gibt eher schlechtere Ausbeuten.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes schlossen wir die Substanz nach *Wurzschnitt* auf¹⁰. Anstatt die Jodbestimmung wie üblich gravimetrisch durchzuführen, versuchten wir volumetrisch zu arbeiten.

Dies gelang uns durch eine Abänderung der *Arbeitsvorschrift* von *Kainz* und *Resch*¹¹ zur Bestimmung von Brom und Chlor. Man kann annehmen, daß die bei der Jodbestimmung möglichen Fehlerquellen sich hauptsächlich aus der Reaktion von NaJ und NaJO_3 im sauren Milieu durch dabei freierwerdendes Jod ergeben.

Wir setzten daher im Gegensatz zu *Kainz* und *Resch* der alkalischen Aufschlußlösung vor dem Ansäuern überschüssige Silbernitratlösung zu.

Durchführung der Jodbestimmung

Die zu bestimmende Substanz wird direkt in die Nickelbombe eingewogen und nach Versetzen mit 2 bis 3 Tropfen Glykol mit körnigem Na_2O_2 überschichtet. Die Bombe wird dann schnell verschlossen und 1 Min. lang erwärmt.

Nach dem Abschrecken mit Wasser wird der Tiegel in einen großen Titrierkolben gegeben und einige Min. zum Kochen erhitzt. Nach dem Entfernen des Tiegels wird mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Na_2SO_3 -Lösung versetzt und einige Min. gekocht.

Sodann wird *abgekühlt*, mit einem Spatel Harnstoff versetzt und zur noch *alkalischen Lösung* n/30- AgNO_3 -Lösung im Überschuß zugegeben.

¹⁰ B. *Wurzschnitt*, Mikrochem. **36/37**, 769 (1950).

¹¹ G. *Kainz* und A. *Resch*, Mikrochem. **39**, 292 (1952).

Darauf wird schnell nach Zugabe von Phenolphthalein mit konz. HNO_3 sauer gemacht und einige Min. bis zur vollständigen Vertreibung von SO_2 gekocht. Das Abfiltrieren des Silberjodidniederschlages ist in diesem Falle unnötig.

Nach dem Abkühlen wird mit Stärkelösung und Jodlösung versetzt und sodann mit einer n/30-KJ-Lösung titriert. Der Endpunkt der Titration wird durch mehrmaliges Titrieren mit n/30- AgNO_3 - und n/30-KJ-Lösung ermittelt. Auch Titration nach *Mohr* führt zu guten Analysenwerten.

Testanalysen ergaben bei Halbmikroeinwaagen Analysenwerte, die auf $\pm 1\%$ übereinstimmten.

2,4,6-Triphenylphenoxy, ein wirksamer Polymerisationsinhibitor

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und A. Schindler

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. Dezember 1957)

Ein neues, verhältnismäßig stabiles Sauerstoffradikal, 2,4,6-Triphenylphenoxy (TPP), das in Lösung mit dem Dimeren (Di-TPP) im meßbaren Gleichgewicht steht, haben *Dimroth* und Mitarbeiter¹ durch Oxydation des 2,4,6-Triphenylphenols dargestellt. Dieses Radikal schien uns besonders im Zusammenhang mit den Problemen, die wir in früheren Arbeiten über die Polymerisationsverzögerung durch Chinone angetroffen hatten, einer Untersuchung seines Verhaltens bei der Polymerisation ungesättigter Verbindungen wert zu sein².

Wir berichten hier über das Ergebnis einiger orientierender Versuche mit *Styrol* und *Acrylnitril*.

1. *Styrol* wurden je $1 \cdot 10^{-3}$ Mole Azoisobuttersäurenitril (AIBN) und Di-TPP pro Mol *Styrol* zugesetzt. Es bildet sich eine violettgefärbte Lösung. Bei einer Reaktionstemperatur von 50° ist die durch das Radikal verursachte Färbung nach höchstens 15 Min. verschwunden. Während dieser Zeit wird kein durch Methanol fällbares Polymeres gebildet. Praktisch mit derselben Geschwindigkeit wird aber das TPP auch ohne Zusatz von AIBN umgesetzt. Es treten also so rasche Reaktionen (Addition an die Doppelbindung, vielleicht auch Substitution des Benzolkernes) zwischen *Styrol* und TPP auf, daß demgegenüber der Verbrauch durch die Polymerisation nicht ins Gewicht fällt.

¹ *K. Dimroth, F. Kalk, G. Neubauer*, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957).

² Herrn Prof. Dr. *K. Dimroth* danken wir bestens für die freundliche Überlassung einer Probe des reinen festen Di-TPP.