

95. Kurt Hess und Otto Littmann: Über ein Ditosyl-acetyl-jod-methylglucosid aus Tritosyl-stärke (VI.¹⁾ (vorläufig.) Mitteil. über Stärke).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 21. Februar 1934.)

Durch Spaltung der unlängst beschriebenen Ditosyl-jod-stärke²⁾ mit Bromwasserstoff war eine Brom-ditosyl-jod-glucose gewonnen worden, für die auf Grund einer in Anlehnung an bekannte Vorgänge erhaltenen Reihe von Umwandlungen, sowie der bisher angegebenen Konstitution der Stärke vorbehaltlich die Konstitution einer 1- α -Brom-2,3-ditosyl-4-acetyl-6-jod-glucose angenommen wurde. Die Spaltung der Tritosyl-stärke führte entsprechend zu einer Brom-tritosyl-acetyl-glucose (1- α -Brom-2,3,6-tritosyl-1-acetyl-glucose [?]). Wir haben versucht, den Jod-ditosyl-zucker mit dem Tritosyl-zucker durch weitere Umwandlungen in Zusammenhang zu bringen⁴⁾.

Auf Grund zahlreicher Analogie-Fälle in der modernen Zucker-Chemie und der bekannten Konstitutionsformel für Stärke war zu erwarten, daß durch Einwirkung von Jodnatrium auf das bereits von uns beschriebene 2,3,6-Tritosyl-4-acetyl- β -methylglucosid (?) (aus 1- α -Brom-2,3,6-tritosyl-4-acetyl-glucose) ein Jod-zucker (2,3-Ditosyl-4-acetyl-6-jod- β -methylglucosid [?]) entsteht, der mit dem β -Methylhexosid des Jod-zuckers aus der Jod-stärke identisch ist. Die Einwirkung der für den Umsatz einer Tosylgruppe berechneten⁵⁾ Menge Jodnatrium in Aceton-Lösung auf das Tritosyl- β -methylglucosid aus Tritosyl-stärke ergab indessen ein Monojod-ditosyl-acetyl- β -methylglucosid, das gemäß Tabelle 1 mit der entsprechenden Verbindung aus Ditosyl-jod-stärke nicht identisch ist. Die Ursache für die Isomerie der beiden Jod-zucker bleibt zunächst unbekannt (verschiedene Jodstellung?, verschiedene Brückenlage?).

Tabelle 1.

Jod-methyl-hexosid aus	Chloroform	Aceton	$[\alpha]_D^{20}$ Benzol	Schmp.
Ditosyl-jod-stärke	+ 10.62	+ 4.81	— 17.74	162—163°
Tritosyl-stärke	+ 13.16	— 8.59	— 16.18	129—130°

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Jodnatrium auf Tritosyl-acetyl-methylglucosid aus Tritosyl-stärke.

2.15 g Tritosyl-acetyl-methylglucosid wurden mit 0.46 g (berechnete Menge) Jodnatrium in 8 ccm absol. Aceton 25 Std. auf 125° im Rohr erhitzt. Nach dem Abnutschen des entstandenen Natriumtosylates (0.6 g, ber. für

¹⁾ V. Mitteil.: K. Hess, O. Littmann u. R. Pflieger, A. **507**, 55 [1933].

²⁾ K. Hess u. R. Pflieger, A. **507**, 48 [1933].

³⁾ Tosyl = *p*-Toluol-sulfonyl.

⁴⁾ Aus äußeren Gründen erfolgt die Veröffentlichung der Versuche, sowie auch die der nächstfolgenden Mitteilung vor Abschluß der Untersuchung.

⁵⁾ Bei Verwendung von größerem Überschuß an Natriumjodid (z. B. 4.7 Mole) entsteht gemäß der früheren Beobachtung (A. **507**, 59) ein jodreicher Körper (Ersatz mehrerer Tosylgruppen durch Jod).

eine Tosylgruppe 0.6 g) erfolgte die Aufarbeitung wie im Falle des Versuches mit überschüssigem Jodnatrium⁶⁾. Der Chloroform-Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen schied sich der Jod-zucker in derben Krystalldrusen ab. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, konstanter Schmp. 129–130°. Ausbeute etwa 0.5 g. Misch-Schmp. mit dem isomeren Jodid aus Ditosyl-jodstärke 120–140°. Die Substanz löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

7.158 mg Sbst.: 2.550 mg AgJ. — 10.770 mg Sbst.: 7.820 mg BaSO₄. — 4.634 mg Sbst.: 1.32 × 0.9759 ccm n/30-Na₂S₂O₃.

C₂₃H₂₇O₁₀J S₂ (654.28). Ber. J 19.40, S 9.80, OCH₃ 4.74.

Gef. „ 19.26, „ 9.97, „ 4.79.

$[\alpha]_D^{20} = (+0.14^0 \times 100) : (1 \times 1.064) = +13.16^0$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.17^0 \times 100) : (1 \times 1.051) = -16.18^0$ (Benzol),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.14^0 \times 100) : (1 \times 1.629) = -8.59^0$ (Aceton).

96. Harry Willstaedt und Gabriel Scheiber: Beiträge zur Kenntnis von *ortho*-Effekten, II. Mitteil.¹⁾: Beobachtungen in der Naphthalin-Reihe²⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Februar 1934.)

Von H. Willstaedt³⁾ ist gezeigt worden, daß bei der Addition von Brom an Zimtsäuren, die in einer oder zwei *ortho*-Stellungen durch Halogen substituiert sind, die Reaktions-Geschwindigkeit mit wachsender räumlicher Größe des *o*-Substituenten abnimmt. Es wurde diese Erscheinung als sterische Hinderung gedeutet⁴⁾. Die Fortführung dieser Untersuchungen sollte zunächst in der Richtung einer Erweiterung des experimentellen Materials erfolgen, und zwar sollten Naphthyl-acrylsäuren untersucht werden.

Die beiden möglichen Naphthyl-acrylsäuren sind bereits länger bekannt. Die β -[1-Naphthyl]-acrylsäure ist auch schon bromiert worden⁵⁾, doch liegen keine Angaben über die Reaktions-Geschwindigkeit vor. Nach unseren Versuchen reagiert die Säure mit Brom in Chloroform-Lösung

⁶⁾ vergl. A. 507, 59.

¹⁾ Als I. Mitteil. soll nachträglich die Arbeit B. 64, 2688 [1931] bezeichnet werden.

²⁾ Da äußere Umstände eine Fortsetzung unserer Zusammenarbeit vorläufig verhindern, sollen die bisher erhaltenen Resultate hier mitgeteilt werden.

³⁾ B. 64, 2688 [1931].

⁴⁾ In diesem Zusammenhang war in der ersten Mitteilung gesagt worden, die sterische Hinderung sei zuerst von V. Meyer beobachtet worden, eine auch in den Lehrbüchern der organischen Chemie verbreitete Angabe. Tatsächlich hat aber F. Kehrman (B. 21, 3315 [1888], 23, 130 [1890], 41, 4357 [1908]; Journ. prakt. Chem. [2] 40, 257 [1889]), diese Erscheinung als erster beobachtet (bei der Oximierung substituierter Chinone) und richtig gedeutet. Ich verdanke den Hinweis hierauf Hrn. Prof. Dr. H. Decker, dem ich dafür auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

H. Willstaedt.

⁵⁾ Brandis, B. 22, 2156 [1889].