

Lösung des Salzes angesäuert, so tritt augenblicklich Zersetzung unter Entfärbung der Lösung ein. Ich habe nun beobachtet, daß die auch in alkalischen Lösungen eintretende langsame Zersetzung des Kaliumnitrosodisulfonats von dem Alkaligehalt der Lösung abhängig ist und um so rascher vor sich geht, je größer der Gehalt der Lösung an Natriumhydroxyd ist. Werden z. B. 3 g des Salzes in 120 ccm 8.7-n. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so tritt schon nach 1 Stde. 40 Min. vollkommene Entfärbung der tief blauvioletten Lösung ein, während Lösungen des Salzes in verd. Natronlauge tagelang haltbar sind. Die Beständigkeit der Lösung des Kaliumnitrosodisulfonats in verschiedenen konzentrierten Natronlauge zeigt folgende Tabelle, in der die erste Reihe die Normalität der angewandten Natronlauge, die zweite Reihe die Anzahl Tage, die bis zum Eintritt der vollständigen Entfärbung der Lösung vergehen, angibt:

0.1-n.	0.2-n.	0.4-n.	0.8-n.	5-n.	8.7-n.	16.5-n.
23	14	10	7	0.87	0.07	0.02

Die Versuche sind dabei in der Weise ausgeführt worden, daß immer 6 g Salz in 240 ccm Lauge aufgelöst wurden. Wurde das Salz in Wasser gelöst, dem nur so viel Natronlauge zugesetzt worden war, daß die Wasserstoffionenkonzentration einem  $p_H$  von 8.5 entsprach, so war die Lösung schon nach 19 Stdn. vollkommen entfärbt. Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die mit wachsendem Gehalt an Natriumhydroxyd zunehmende Beständigkeit der Lösung des Kaliumnitrosodisulfonats ein Maximum durchläuft, das bei einer Laugenkonzentration von 0.1-n. schon erreicht oder überschritten ist.

### 341. Eiichi Funakubo: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe (II. Mittel.).

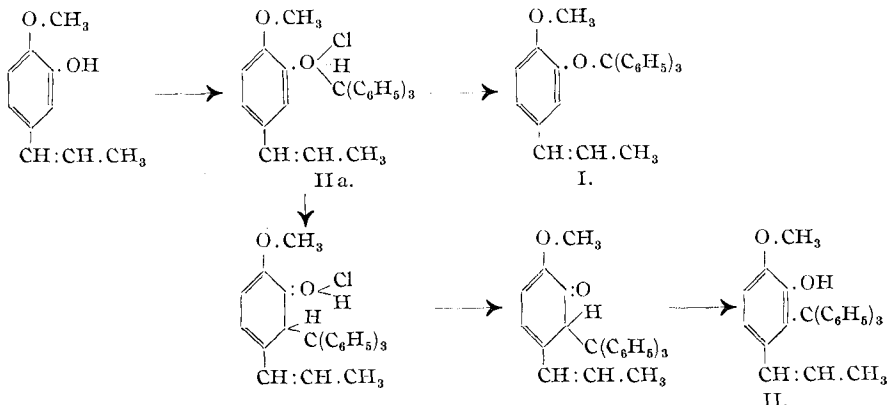
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]  
(Eingegangen am 18. August 1937.)

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> war berichtet worden, daß man aus Isochavibetol durch Einwirkung von Triphenylchlormethan in absol. Pyridin Isochavibetol-triphenylmethyl-äther (I) und Triphenylmethyl-isochavibetol (II) bekommen kann. Zur Erklärung der Reaktion möchte ich folgendes anführen.

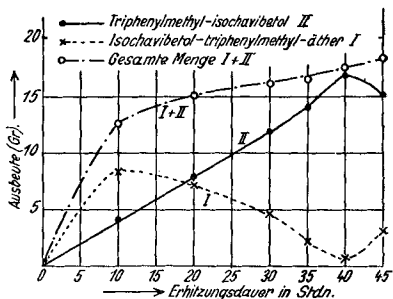
Isochavibetol wird nach Zusatz von Triphenylchlormethan etwa 1 Stde. erhitzt, wodurch das Oxoniumsalz IIa entsteht. Durch längeres Erhitzen erhält man einerseits Isochavibetol-triphenylmethyl-äther (I), andererseits sein Umlagerungsprodukt II. Die Ausbeute an dem Äther I hat nach 10-stdg. Erhitzen ein Maximum erreicht und fällt dann wieder langsam ab. Die Ausbeute an dem Umlagerungsprodukt II erreicht ihren Höhepunkt erst nach 40 Stdn. (s. Abbild.). Aus den Kurven geht hervor, daß die Ausbeuten, also auch die Reaktionsgeschwindigkeiten, nach 18-stdg. Erhitzen bei beiden Produkten gleich sind und daß die Ausbeute an Verb. II bis zum Maximum

<sup>1)</sup> B. 69, 2123 [1936].

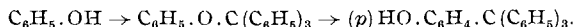
nach 40 Stdn. mit der Erhitzungsdauer wächst, die Umlagerung also von der zugeführten Energiemenge abhängig ist.



Erhitzungs- dauer	Ausb. aus 16.7 g Isochavibetol	
	I.	II.
Stdn.	g	g
10	8.5	4.2
20	7.1	8.0
30	4.8	12.0
35	2.2	14.5
40	0.7	16.9
45	3.2	15.3



Eine derartige Umlagerung wurde bisher noch nicht beschrieben. Zwar hat J. van Alphen<sup>2)</sup> aus Triphenylmethyl-phenyl-äther mit Hilfe von Zinkchlorid bei 160° [*p*-Oxy-phenyl]-triphenyl-methan erhalten:



Und P. Schorigin<sup>3)</sup> stellte aus *o*-Kresol mit Natrium bei 100° *o*-Tolyl-triphenylmethyläther und das entspr. Kryptophenol, (*o*)HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, her.

Es ist auch schon lange bekannt, daß man durch die Helferichsche Methode aus Alkoholen und Phenolen nur die entspr. Äther erhält, nicht jedoch Umlagerungsprodukte, der oben beschriebenen Art. Diese überraschende Tatsache ist auf das lange Erhitzen und den Einfluß der Doppelbindung in der Seitenkette zurückzuführen.

In der I. Mitteilung wurde die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Triphenylmethyl-isochavibetol beschrieben<sup>4)</sup>, wobei ein amorpher Stoff vom Schmp. 93—96° erhalten worden war. Auf Grund der dort mitgeteilten Analysen des entspr. Diacetats und Dimethyläthers ist dieser Stoff mit 1.2-Dioxy-3-triphenylmethyl-4-propyl-benzol identisch.

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **1927**, 46, 799.

<sup>3)</sup> B. **59**, 2502 [1926].

<sup>4)</sup> B. **69**, 2126 [1936].