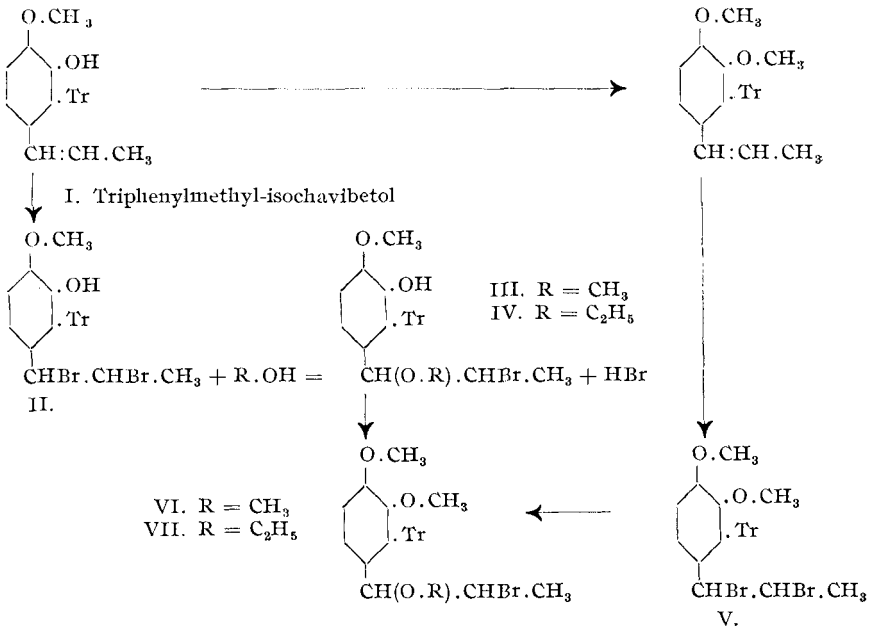


342. Eiichi Funakubo: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe, III. Mitteil.¹⁾: Die Beweglichkeit des Bromatoms im Triphenylmethyl-isochavibetol und in dessen Derivaten (I).

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

Bei der Untersuchung des Einflusses der Triphenylmethyl-Gruppe wurde gefunden, daß das Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid (II) durch einfaches Kochen mit Alkoholen in Alkoxy-triphenylmethyl-isochavibetol-monobromid umgewandelt wird. Vielfach wiederholte Versuche haben immer wieder gezeigt, daß eines der beiden Bromatome, wahrscheinlich das α -ständige, außerordentlich aktiver ist als das andere. Besäßen die beiden Bromatome die gleiche Reaktionsfähigkeit, so wäre zu erwarten, daß die Dibromide II und V bei der Behandlung mit Alkoholen sämtliches Brom der Seitenkette abspalten würden. Ist dagegen nur das α -ständige Bromatom besonders beweglich, dann dürfen die Alkohole das Isochavibetol-dibromid oder Isochavibetolmethyläther-dibromid gar nicht angreifen, aus dem Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid aber nur die Hälfte des Broms herausnehmen. Meine Versuche haben das letztere ergeben.



Kocht man Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid (II) mit Methanol, so erhält man nach wenigen Augenblicken α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (III). Bei Anwendung von Äthanol bildet sich α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (IV) in fast theoretischer Menge. Ein Austausch des β -ständigen

¹⁾ I., B. 69, 2123 [1936]; II., 70, 1981 [1937].

Bromatoms ist kaum nachzuweisen. Isochavibetol-dibromid und Isochavibetol-methyläther-dibromid werden bei gleicher Behandlung immer unverändert zurückerhalten.

Erwärmt man Triphenylmethyl-isochavibetolmethyläther-dibromid (V) mit Methanol oder Äthanol, so tritt die Alkoxy-Gruppe ebenfalls an die Stelle des α -Bromatoms, und es entstehen α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-methyläther (VI) oder α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-methyläther (VII) und Bromwasserstoff; VI und VII können auch durch Methylierung der Verbindungen III und IV dargestellt werden. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte sind auf Grund der Mischprobe identisch.

Daß nur Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid und seine Derivate imstande sind, das α -Bromatom gegen die Alkoxy-Gruppe leicht auszutauschen, ist überraschend.

Der Zersetzungspunkt der Bromverbindung II zeigt ein interessantes Verhalten. Das frische Bromid hat einen Zersetzungspunkt von 128° , der sich beim Umkrystallisieren aus Äther nicht ändert. Benutzt man jedoch Petroläther, so erhöht sich der Zersetzungspunkt auf 155° , ebenso durch Stehenlassen der Krystalle über Nacht. Der Prozeß ist nicht umkehrbar: der Zers.-Pkt. 155° läßt sich nicht wieder erniedrigen. Daraus ergibt sich, daß die Verschiedenheit der Zersetzungspunkte nicht auf der Art der Erhitzung oder Behandlung beruht, sondern wahrscheinlich darauf, daß eine stabile Form vom Zers.-Pkt. 155° und eine labile vom Zers.-Pkt. 128° existieren. Mit Alkoholen behandelt, ergibt das Bromid II vom Zers.-Pkt. 155° dieselben Derivate wie das Bromid II vom Zers.-Pkt. 128° .

Über diese Frage werde ich nach weiteren Untersuchungen berichten.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Koryo Yakuhin A.-G. in Kobe, für die Überlassung des Ausgangsmaterials meinen besten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid (II).

Eine Lösung von 1.6 g Triphenylmethyl-isochavibetol in 80 ccm Äther wird mit 0.8 g Brom in 10 ccm Äther tropfenweise versetzt. Das Gemisch wird 30 Min. bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit verd. Natriumbisulfitleauge und Wasser ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dem Abdampfrückstand zieht man das Dibromid mit Äther aus; nachher wird es aus wenig Äther umkrystallisiert. Schmp. 128° (Zers.). Ausbeute 2 g. Wenn man Petroläther als Lösungsmittel benutzt, so erhöht sich der Zers.-Pkt. auf 155° . Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton, Eisessig, Ligroin, löslich in Methanol, Äthanol und Petroläther.

4.659 mg Sbst.: 10.495 mg CO_2 , 2.100 mg H_2O . — 6.895 mg Sbst.: 4.566 mg AgBr.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 61.48, H 4.63, Br 28.24. Gef. C 61.44, H 5.04, Br 28.18.

α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (III).

Eine Lösung von 1 g Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid in 15 ccm Methanol wird etwa 15 Min. gekocht, worauf bald Krystallisation einsetzt. Nach einigem Stehenlassen wird abgesaugt, mit Methanol

gewaschen und noch einmal aus Methanol umkrystallisiert. Man erhält 0.8 g reines Monobromid vom Schmp. 184.5° (Zers.).

4.085 mg Sbst.: 10.42 mg CO₂, 2.070 mg H₂O. — 9.763 mg Sbst.: 3.510 mg AgBr.
C₃₀H₂₀O₃Br. Ber. C 69.62, H 5.65, Br 15.45. Gef. C 69.57, H 5.67, Br 15.30.

α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (IV).

0.5 g Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid werden in wenigen ccm absol. Äthanol etwa 30 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten krystallisiert das Monobromid bald aus, das aus Äthanol umgelöst wird. Schmp. 174° (Zers.).

4.046 mg Sbst.: 10.388 mg CO₂, 2.383 mg H₂O. — 4.980 mg Sbst.: 1.765 mg AgBr.
C₃₁H₃₁O₃Br. Ber. C 70.04, H 5.38, Br 15.04. Gef. C 70.04, H 6.39, Br 15.18.

Triphenylmethyl-isochavibetol-methyläther-dibromid (V).

2.3 g Methyläther werden in 250 ccm Äther gelöst und bei 15° mit überschüss. Brom in Äther versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Die ätherische Lösung wird mit Sulfitlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Rückstand aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 150.5—151° unter Gasentwicklung. Ausb. 2.6 g.

4.992 mg Sbst.: 11.35 mg CO₂, 2.35 mg H₂O. — 5.894 mg Sbst.: 3.816 mg AgBr.
C₃₀H₂₈O₂Br₂. Ber. C 62.07, H 4.87, Br 27.56. Gef. C 62.01, H 5.27, Br 27.55.

α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-methyläther (VI).

Triphenylmethyl-isochavibetol-methyläther-dibromid wird in Methanol aufgeschwemmt und auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln etwa 30 Min. gekocht, wobei bald alles in Lösung geht. Dann tritt Krystallisation ein. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Die mit Kältemischung gekühlte Mutterlauge scheidet langsam eine weitere Menge aus. Eine dritte Krystallisation läßt sich durch Aufarbeitung der Mutterlauge gewinnen. Schmp. 172—172.5° (Zers.).

3.840 mg Sbst.: 9.817 mg CO₂, 2.138 mg H₂O. — 5.827 mg Sbst.: 2.098 mg AgBr.
C₃₁H₃₁O₃Br. Ber. C 70.04, H 5.88, Br 15.04. Gef. C 69.72, H 6.23, Br 15.32.

Methylierung von α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol.

0.5 g Substanz werden in der eben ausreichenden Menge Methanol gelöst und mit 0.3 g Natriumhydroxyd und 3 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei 15° wird auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisiert α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-methyläther langsam aus; er wird aus Methanol umgelöst. Schmp. 171—171.5° (Zers.). Ausb. 0.35 g. Die Identität mit der durch Behandlung von V mit Methanol dargestellten Verbindung ergibt die Mischprobe.

α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-methyläther (VII).

Behandelt man Triphenylmethyl-isochavibetol-methyläther-dibromid (V) mit Äthanol genau so wie bei der entspr. Umsetzung mit

Methanol, so erhält man Verb. VII vom Schmp. 155—156° (Zers.) in fast theoretischer Menge. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol schmilzt sie bei 159—160° (Zers.). Erwärmt man 1 Stde., so erhält man ein ganz reines Produkt, aber mit ziemlich schlechter Ausbeute. Mit Triphenylmethyl-isochoavibetol-methyläther-dibromid (Schmp. 150—151°) ist der erhaltene Stoff nicht identisch: Mischschmp. 139—142° (Zers.).

4.901 mg Sbst.: 12.61 mg CO₂, 2.87 mg H₂O. — 5.596 mg Sbst.: 1.877 mg AgBr. C₃₂H₃₃O₃Br. Ber. C 70.43, H 6.10, Br 14.66. Gef. C 70.19, H 6.55, Br 14.27.

Der größte Teil der Analysen wurde von Hrn. Dr. T. Hirotani durchgeführt.

343. Hermann Friese und Eberhard Clotofski: Über die Sulfonierung des Lignins (IX. Mittel. über Lignin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. August 1937.)

Die Einführung der Sulfonsäure-Gruppe in das Lignin-Molekül kann einmal mittels Calciumbisulfitleuge erfolgen, ein Verfahren, das bekanntlich im Sulfitkochprozeß praktisch angewandt wird, zum anderen wird der Ligninanteil des Holzes aber auch durch Schwefelsäure im Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemisch sulfoniert. Es erhebt sich nun die Frage, ob der Eintritt der SO₃H-Gruppe immer an der gleichen Stelle des Moleküls erfolgt, oder ob je nach dem angestellten Versuch die schweflige Säure sich an eine ungesättigte Bindung addiert und die Schwefelsäure auf einen aromatischen Kern sulfurierend einwirkt.

Die aus der Sulfitablauge isolierte und vor kurzem beschriebene Ligninsulfonsäure¹⁾ besitzt auf C₅₅ 2 Sulfonsäuregruppen. Wird das Präparat nochmals mit Calciumbisulfid gekocht, so findet teilweise Verharzung sowie Bildung von freiem Schwefel während der Reaktion statt, eine weitere Aufnahme von schwefliger Säure läßt sich nicht mehr durchführen. Die aus dem Holz durch Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessig gewonnene Ligninsulfonsäure²⁾ hat dagegen bereits auf C₃₆ 2 SO₃H-Gruppen aufgenommen, die Einwirkung der Schwefelsäure verläuft also energischer.

Von Interesse war es nun, festzustellen, wie sich diese beiden Lignin-Derivate bei der weiteren Sulfonierung mit dem jeweils noch nicht angewandten Reagens verhalten würden. Wenn z. B. bei der Darstellung der Ligninsulfonsäure mittels Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessigs die Mineralsäure einen Benzolkern im Lignin sulfuriert hätte, so müßte bei der nachfolgenden Umsetzung mit schwefliger Säure eine weitere Schwefelaufnahme eintreten, da wohl anzunehmen ist, daß dieses Reagens nur unter Addition an eine ungesättigte Bindung wirksam ist. Bei der Umsetzung der Ligninsulfonsäure aus der Sulfitablauge mit Schwefelsäure könnte man auf alle Fälle noch eine geringe Schwefelaufnahme erwarten, die aber in dem Augenblick, wo diese Mineralsäure auf einen aromatischen Kern einwirkt, sehr erheblich werden müßte. Weiter war es wichtig, zu prüfen, ob das aus dem Nitro-Holz durch alkalische Verseifung gewonnene Nitro-lignin³⁾ ebenfalls

¹⁾ B. 70, 1072 [1937].

²⁾ B. 70, 1059 [1937].

³⁾ B. 70, 1463 [1937].