

gefügt; die Temperatur der Flüssigkeit betrug anfangs 15—18°, nachher bis 50°. Nach Abkühlen wurde das abgeschiedene Zinn-Doppelsalz mit Kali zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt.

Der Äther-Rückstand wurde im Vakuum rektifiziert. Gelbes Öl vom Sdp.<sub>2-3</sub> 105° bis 107°; sein Acetyl-Derivat bildet aus Petroläther weiße Nadeln vom Schmp. 157—158°.

3.850 mg Sbst.: 6.710 mg CO<sub>2</sub>, 1.530 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ONBr. Ber. C 47.36, H 4.42. Gef. C 47.52, H 4.45.

#### 410. Eiichi Funakubo und Toji Matsui: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe, IV. Mitteil.: Bei Umsetzungen mit Triphenylchlormethan auftretende Nebenprodukte.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Der eine von uns (E. Funakubo)<sup>1)</sup> hat zwei Nebenprodukte, K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub>, bei der Triphenylmethyläther-Umlagerung durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf Isochavibetol und Isoeugenol in Pyridin-Lösung erhalten. Diese Nebenprodukte können nicht regelmäßig bei jedem Versuch erhalten werden. So z. B. wurden beim Isochavibetol in 15 Versuchen nur einmal, beim Isoeugenol in 10 Versuchen nur 2-mal Nebenprodukte in geringer Ausbeute, wie Tab. 1 zeigt, erhalten. Das erscheint uns sehr merkwürdig. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, haben die nicht ganz reinen Nebenprodukte (I) fast gleiche, die ganz reinen (II) völlig gleiche Schmelzpunkte.

Tabelle 1.

	Temp.		Ausbeute aus 17 g	Schmelzpunkt	
			Ausgangsmaterial	(I)	(II)
			g		
Isochavibetol ....	150 ± 5°	K <sub>1</sub>	2.3	79—81°	82—83°
Isoeugenol .....	150 ± 5°	K <sub>2</sub>	1.5	82—83.2°	82—82.5°
	145 ± 5°	K <sub>3</sub>	0.15	79—81.5°	82—82.5°

Hieraus und aus der Mischprobe erkennt man, daß K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> identisch sind. Als Beweis dafür, daß beide keine Derivate des Isochavibetols und Isoeugenols sind, können folgende Feststellungen dienen: 1) Mit Ferrichlorid-Lösung geben sie keine Farbreaktion, 2) sind sie neutral, 3) schmelzen sie bei der Mischprobe mit Isochavibetol (Schmp. 94—95°) bei 70—89°.

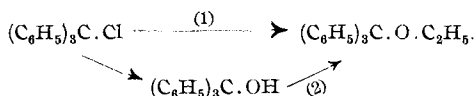
Beide Nebenprodukte sind halogenfrei und kommen immer mit Triphenylcarbinol zusammen vor. Durch fraktionierte Krystallisation in alkoholischer Lösung wird zuerst Triphenylcarbinol isoliert, dann erst das Nebenprodukt. Die Summenformel auf Grund der Elementaranalyse ist C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O. Es dürfte sich daher bei den Nebenprodukten K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> um Triphenylcarbinol-äthyläther handeln.

<sup>1)</sup> E. Funakubo u. T. Hirotsu, B. **69**, 2123 [1936].

Wir haben der Sicherheit halber Triphenylcarbinol-äthyläther nach einer anderen Methode, nämlich nach J. F. Norris und R. C. Young<sup>2)</sup>, dargestellt und durch Mischprobe festgestellt, daß dieser mit dem von uns gefundenen identisch ist. Ferner wurde unser Nebenprodukt durch Erhitzen in Triphenylmethan und Acetaldehyd zersetzt und letzterer durch Schiff'sches Reagens, Jodoform-Reaktion und 2.4-Dinitrophenylhydrazon-Bildung nachgewiesen. Es ist also bewiesen, daß die Nebenprodukte K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> wirklich Triphenylcarbinol-äthyläther sind. Sehr merkwürdig bleibt es aber, daß die Bildung des Äthyläthers in unseren Versuchen nicht regelmäßig eintritt. Über die Gründe wird in dieser Mitteilung berichtet.

Das Reaktionsgemisch von Isochavibetol und Triphenylchlormethan wurde 10—40 Stdn. erhitzt. Ein wenig Tritylchlorid blieb dabei unverändert und wurde beim nachfolgenden Eingießen in Eiswasser in Triphenylcarbinol verwandelt. Eine derartige Umwandlung hat schon A. Werner<sup>3)</sup> beobachtet, die Frage aber nicht weiter verfolgt, vor allem nicht das prozentuale Ausmaß der Umwandlung.

Wir ließen Tritylchlorid und Wasser bei Zimmertemperatur aufeinander einwirken. Die durch besondere Versuche aufgestellte Mischschmelzpunktskurve zeigt das prozentuale Verhältnis von Tritylchlorid und entstehendem Tritylcarbinol je nach der Dauer der Einwirkung. So stellte das nach 48-stdg. Einwirkung erhaltene Produkt vom Schmp. 157—160° ein Gemisch dar von 15% Tritylchlorid und 85% Tritylcarbinol. Wie im Versuchsteil gezeigt wird, blieb ein Teil des Tritylchlorids beim Auswaschen mit 2-n. Alkalilauge unverändert. Das Reaktionsprodukt war also immer ein Gemisch von Tritylcarbinol und Tritylchlorid. Bei dessen Behandlung mit Alkohol entstand Triphenylcarbinol-äthyläther. Für die Bildung des Äthyläthers kommen daher die beiden folgenden Wege in Betracht:



Der Vorgang (1) ist schon lange bekannt aus den zahlreichen Untersuchungen von W. Hemilian<sup>4)</sup>, Friedel und Crafts<sup>5)</sup>, M. Gomberg<sup>6)</sup>, A. Baeyer<sup>7)</sup>, P. Pfeiffer<sup>8)</sup>, P. Schorigin<sup>9)</sup> und L. C. Anderson<sup>10)</sup>, die aber für unsere Fragestellung nicht ausreichen, da keine quantitativen Angaben vorliegen. Wir erhielten bei 1-stdg. Erwärmen von 1 g Tritylchlorid mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade 0.67 g Äthyläther. Die Ausbeute stieg in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge des Chlorwasserstoffs (es wurde bis zu 1% verwendet), bei 0.5% Chlorwasserstoff wurden 0.95 g Äthyläther isoliert. Falls mehr als 1% HCl zugesetzt wurde, erfolgte Zersetzung des Äthers in Triphenylmethan und Acetaldehyd. Erwärmete man nach (2) das Carbinol 2 Stdn. mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade, so erhielt man gar keinen Äthyläther. Fügte man aber dem Gemisch 2—3 Tropfen verd. Salzsäure zu, so ließ sich fast alles Carbinol in Äthyläther verwandeln. Behandelte man ferner ein Gemisch von 0.3 g Tritylcarbinol und 0.1 g Trityl-

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2580 [1924].

<sup>3)</sup> B. **44**, 873 [1911].

<sup>4)</sup> B. **7**, 1208 [1874].

<sup>5)</sup> Ann. Chim. [6] **1**, 502 [1884].

<sup>6)</sup> B. **35**, 1836 [1902].

<sup>7)</sup> B. **42**, 2625 [1909].

<sup>8)</sup> A. **383**, 124 [1911].

<sup>9)</sup> B. **59**, 2502 [1926].

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 211 [1928].

chlorid mit absol. Alkohol, so entstand ebenfalls Äthyläther in fast quantitativer Ausbeute. Unsere Versuche zeigen, daß Carbinol durch Alkohol allein nicht veräthert wird, wenn nicht etwas Chlorwasserstoff anwesend ist. Trityläther kann daher nach folgenden Gleichungen entstehen:



Der in Reaktion (1) abgespaltene Chlorwasserstoff wirkt in Reaktion (2) katalytisch.

Nach Otto Fischer<sup>11)</sup> geht die Malachitgrünbase mit Methanol leicht in den Methyläther über, und zwar ohne Chlorwasserstoff:



Dieser Fall kann aber mit unsrigem nicht verglichen werden, da die Malachitgrünbase zwei Dimethylamino-Gruppen besitzt.

Nachstehend seien die sich aus dem Gesagten ergebenden Gründe für die geringe Ausbeute und die schlechte Isolierbarkeit des Äthyläthers zusammengefaßt:

1) Nur das reaktionsfähige Tritylchlorid, nicht das Tritylcarbinol wird in den Äthyläther umgewandelt, dessen Ausbeute wahrscheinlich deshalb sehr gering ist, weil nur der Chlorid-Anteil reagiert, der beim Auswaschen mit Wasser und Alkalilauge unverändert bleibt. Wenn alles Tritylchlorid in Carbinol umgewandelt würde, könnte überhaupt kein Äthyläther isoliert werden.

2) Der bei unseren Versuchen benützte 95-proz. Alkohol anstatt absol. Alkohols und dessen 30—40 Min. währende Einwirkung sind ungünstige Vorbedingungen für die Bildung des Äthyläthers.

3) Durch die Variierung der Konzentration des entstehenden Chlorwasserstoffs, durch die Erwärmungstemperatur und -dauer zersetzt sich der entstehende Äthyläther zu einer zähen Masse, die schwer krystallisiert.

Im Anschluß daran soll eine bestehende Unstimmigkeit zwischen den Befunden von J. van Alphen und P. Schorigin über die „Substanz vom Schmp. 81°“ aufgeklärt werden.

Im Jahre 1927 hatte J. van Alphen<sup>12)</sup> veröffentlicht, daß er durch Einwirkung von Tritylchlorid auf *p*-Kresol in Pyridin-Lösung eine „Substanz vom Schmp. 81°“ isoliert und durch Elementaranalyse gefunden habe, daß sie Trityl-*p*-tolyläther sei. Dagegen hat P. Schorigin<sup>13)</sup> schon 1926 aus Tritylchlorid und *o*-Kresol in Pyridin-Lösung Trityl-*o*-tolyläther dargestellt. Bei seinen Versuchen erhielt er nur einmal eine Substanz vom Schmp. 82—83°. Diese Substanz erkannte er als Triphenylcarbinol-äthyläther. In einer Veröffentlichung von 1927 glaubt Schorigin<sup>14)</sup>, daß die Alphensche „Substanz vom Schmp. 81°“ nichts anderes als Triphenylcarbinol-äthyläther sei. Darauf entgegnete van Alphen im Jahre 1928<sup>15)</sup>:

„Ich habe nun meine diesbezüglichen Versuche wiederholt und kann sie nur bestätigen. Wenn man 6 g *p*-Kresol und 10 g Tritylchlorid in 30 ccm trockenem Pyridin 7 Stdn. in einem Wasserbad erhitzt und weiter in gewohnter Weise aufarbeitet, bekommt man ein Öl, das bald erarrt, kein Chlor enthält und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 81° schmilzt.

<sup>11)</sup> B. **33**, 3356 [1900].

<sup>12)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 799 [1927].

<sup>13)</sup> B. **59**, 2506 [1926].

<sup>14)</sup> B. **60**, 2370 [1927].

<sup>15)</sup> B. **61**, 276 [1928].

I) Die Mischprobe mit Triphenylcarbinol-äthyläther (Schmp. 82°) schmilzt bei 68—69°. II) Der Äther vom Schmp. 81° wird durch Kochen mit Salzsäure zersetzt in Tritylcarbinol (Schmp. 162.5°) und *p*-Kresol, das überdestilliert und durch den Geruch, die Färbung mit Ferrichloridlösung und Trübung mit Bromwasser leicht zu erkennen ist. III) Erhitzt man den Äther mit dem halben Gewicht wasserfreiem gepulvertem  $ZnCl_2$   $\frac{1}{2}$  Stde. auf 180°, so bekommt man Triphenylmethan (Schmp. 92°). Beim Abdampfen einer Mutterlauge erhielt ich eine andere Form des Trityl-*p*-tolyläthers, die bei 95° schmolz. Die Form A (Schmp. 81°) krystallisierte in länglichen, rechteckigen Nadeln, B (Schmp. 95°) in Rauten. Löst man A in Alkohol und impfte mit B, so bekam man B und auch umgekehrt. Trityl-*p*-tolyläther ist also di- oder trimorph wie viele Äther und der von Schorigin beschriebene Äther vom Schmp. 114° ist vielleicht eine dritte Form, die ich aber bis jetzt nicht erhalten konnte.“

Schorigin<sup>14)</sup> erwiderte:

„In Anbetracht dieser widersprechenden Angaben haben wir den Trityl-*p*-tolyläther einer erneuten Untersuchung unterzogen, und zwar in einem anderen Laboratorium, damit die im früheren Arbeitsraum etwa noch vorhandenen Keime der Form vom Schmp. 114° die Gewinnung von niedriger schmelzenden Formen nicht verhindern könnten. Der Äther wurde nach beiden, oben erwähnten Verfahren, und zwar mit demselben Resultat, dargestellt; es entstand immer nur die Form von Schmp. 114°.“

Das war die letzte Äußerung. Die Frage ist seit 1928 ungelöst. Wer hatte recht?

Wir bekamen bei der Einwirkung von Tritylchlorid auf *p*-Kresol in Pyridin die Substanz vom Schmp. 81—82.5° in geringer Ausbeute (0.2 g aus 15 g Tritylchlorid) und nur dann, wenn 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Durch 10-stdg. Erhitzen auf dem Ölbad entstand ein zähes Harz anstatt der Substanz vom Schmp. 81—82.5°. In beiden Fällen entstanden selbstverständlich auch die Verbindung vom Schmp. 113—114° und Tritylcarbinol. Die Identität der Substanz vom Schmp. 81—82.5° mit unserem Nebenprodukt  $K_1$  wurde durch Mischprobe gesichert. Es ist wahrscheinlich Tritylcarbinol-äthyläther. Die oben beschriebene Unregelmäßigkeit der Bildung des Äthyläthers stimmt überein mit unserem Befund bei der Einwirkung von Tritylchlorid auf Isochavibetol und Isoeugenol. Van Alphen hatte die „Substanz vom Schmp. 81°“ immer bei Wasserbadtemperatur isoliert. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil des Tritylchlorids dabei immer unangegriffen bleibt und durch Umkrystallisation aus Alkohol Äthyläther liefert. Auch wenn die Alphensche „Substanz vom Schmp. 81°“ nicht Triphenylcarbinol-äthyläther wäre, sind seine Ausführungen<sup>15)</sup> von 1928 aus folgenden Gründen trotzdem kein schlüssiger Beweis für den Trityl-*p*-tolyläther.

1) Van Alphen hatte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 81° gefunden. Durch 7-stdige Einwirkung von Tritylchlorid auf *p*-Kresol im Wasserbade bleibt ein Teil des Tritylchlorids sicher unverändert, wie wir oben mehrmals erwähnt haben. Die Bildung des Äthyläthers wird aber durch Umkrystallisieren aus Alkohol sehr begünstigt. Leider hat van Alphen keine anderen Lösungsmittel benutzt.

2) Er erhitzte die Substanz vom Schmp. 81°  $\frac{1}{2}$  Stde. mit wasserfreiem gepulvertem Zinkchlorid auf 180° und erhielt Triphenylmethan (Schmp. 92°).

<sup>14)</sup> P. Schorigin u. J. Makaroff-Semlijanski, B. 61, 2519 [1928].

Nach Norris und Young<sup>2)</sup> zersetzt sich aber auch Triphenylcarbinol-äthyläther durch Erhitzen in Tritan und Acetaldehyd.



Sein Zersetzungsbeweis für Trityl-*p*-tolyläther ist also hinfällig.

3) Sein zweiter Beweis, der auf dem Kochen mit Salzsäure und der Zersetzung in Tritylcarbinol und *p*-Kresol beruht, erscheint uns unrichtig. Auch Tritylcarbinol-äthyläther wird durch Kochen mit Salzsäure zu Tritylcarbinol verseift.

Trityl-*p*-tolyläther, den wir nach dem Helferichschen Verfahren dargestellt haben, schmilzt bei 113—114°. Kocht man ihn mit 3-*n*. Salzsäure, so zersetzt er sich in Tritylcarbinol und *p*-Kresol, welch letzteres durch Färbung mit Ferrichlorid-Lösung leicht zu erkennen ist. Aus diesem Grunde können wir sagen, daß die Reaktion zwischen Tritylchlorid und *p*-Kresol in Pyridin-Lösung eine Substanz vom Schmp. 113—114° und nur sekundär eine vom Schmp. 81—82.5° ergibt. Letztere ist Triphenylcarbinol-äthyläther und nicht Trityl-*p*-tolyläther. Trityl-*p*-tolyläther hat einen Schmp. von 113—114°.

Schorigin<sup>14)</sup> schreibt: „Ich hatte das Helferichsche Verfahren ebenfalls geprüft, aber in diesem Falle erfolglos: darum habe ich den betreffenden Äther nach der Baeyerschen Methode dargestellt und ihn dabei mit guter Ausbeute in Form von bei 114° scharf schmelzenden Krystallen erhalten.“ Nach unserem Ergebnis liegt der Grund der Erfolglosigkeit darin, daß wegen der Mühsamkeit der Abtrennung des Trityl-*p*-tolyläthers von Tritylcarbinol und -äthyläther die Ausbeute bei Anwendung des Helferichschen Verfahrens ziemlich gering ist. Trotzdem haben wir nach dem Helferichschen Verfahren immer nur eine Form vom Schmp. 113—114° erhalten und nichts anderes. Es gibt also nur eine Form davon, nicht drei, wie van Alphen<sup>15)</sup> annahm. Wir glauben, daß van Alphen den Trityl-*p*-tolyläther niemals in Händen gehabt hat und daß die Alphensche „Substanz vom Schmp. 81°“ nichts anderes als Triphenylcarbinol-äthyläther ist, wie schon Schorigin sagte.

Für ihre großzügige Unterstützung, welche unsere Untersuchung ermöglichte, sagen wir „Taniguchi Kōgiyo Shōrei-Kai“ und Hrn. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Koryo Yakuhin A.-G. in Kobe, an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

### Beschreibung der Versuche.

I) Nebenprodukte K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub>: Die Schmelzpunkte der bei der Darstellung von Trityl-isochavibetol und -isoeugenol gewinnbaren Nebenprodukte K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> variieren immer; sie zeigen z. B. 140—175° oder 154—162°. Letzterer ist dem des ungereinigten Tritylcarbinols ähnlich. Durch fraktionierte Krystallisation aus 95-proz. Alkohol scheidet sich Tritylcarbinol (Schmp. 158—159°) zuerst aus. Die Abdampfrückstände der Mutterlauge schmelzen bei 99—152°. Man erwärmt sie mit viel Petroläther, um das Tritylcarbinol zu entfernen. Der unlösliche Rückstand bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol schöne farblose Krystalle vom Schmp. 79—81.5°. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, haben K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> ähnliche Schmelzpunkte, sind aber nicht analysenrein. Sie zeigen trotzdem

bei der Mischprobe keine Schmelzpunkts-Depression. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol schmelzen sie bei 82—82.5°.

4.560 mg Sbst.: 14.64 mg CO<sub>2</sub>, 2.894 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 87.44, H 6.99. Gef. C 87.56, H 7.10.

Mischschmp. mit Isochavibetol (Schmp. 94—95°): 70—89°.

Die Mischprobe mit dem nach Norris und Young dargestellten Tritylcarbinol-äthyläther zeigt keine Schmelzpunkts-Depression. Zur Zersetzung erhitzt man K<sub>1</sub> langsam und leitet das entwickelte Gas in mit Kältemischung gekühlten Alkohol. Die alkohol. Lösung färbt Schiff'sches Reagens rot und gibt die Jodoform-Reaktion. Versetzt man mit einer alkohol. Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin, so scheiden sich orangefarbene Krystalle aus. Sie schmelzen nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 143—144° unter Zers. Wahrscheinlich liegt Acetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon vor. Das Destillat besteht aus einem Gemisch von Triphenylmethan und Tritylcarbinol-äthyläther. Aus den oben erwähnten Gründen sind also K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> Tritylcarbinol-äthyläther.

II) Veränderung des Tritylchlorids durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur: 5 g Tritylchlorid wurden mit 50 ccm Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach bestimmten Zeiten entnahm man Proben zur Schmelzpunkts-Bestimmung und Halogen-Prüfung.

Tabelle 2.

Einwirkungsdauer in Stdn.	Sinter-Pkt. <sup>o</sup>	Schmp. <sup>o</sup>	Halogen
2	99	100—117	+
6	100	117—145	+
8	101	130—150	+
24	100	148—157	+
48	100	157—160	+

Nach 24 Stdn. reagierte das Wasser sauer; man ersetzte es durch frisches und schüttelte weitere 24 Stdn. Wie Tab. 2 zeigt, erhöhte sich der Schmp. des Tritylchlorids auf 157—160°, das Gemisch enthielt aber immer noch Halogen. Das prozentuale Verhältnis, das aus der von uns aufgestellten Mischschmelzpunktskurve (Fig. 1) erhalten wurde, zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.

Einwirkungsdauer in Stdn.	Tritylchlorid		Tritylcarbinol	
	%		%	
2	80		20	
6	60		40	
8	50		50	
24	30		70	
48	15		85	

15% Tritylchlorid sind also nach 48-stdg. Einwirkung von Wasser bei Zimmertemperatur unangegriffen geblieben.

III) Veränderung des Tritylchlorids durch Auswaschen mit 2-n. Natronlauge: 4 g ungereinigtes Tritylchlorid vom Schmp. 148—157° (ein Gemisch von 30% Tritylchlorid und 70% Tritylcarbinol) aus Vers. II) wurden in 100 ccm Äther gelöst und 2-mal mit je 100 ccm 2-n. Natronlauge im Scheidetrichter je 30 Min. unter häufigem Schütteln gewaschen, dann noch 2-mal mit Wasser. Der Abdampfrückstand schmolz bei 160—163°

(Sintern bei 156°) und zeigte auch Halogen-Reaktion. Aus der Mischschmelzpunktskurve erkennt man, daß 10% des Chlorids bei dieser Behandlung intakt geblieben sind.

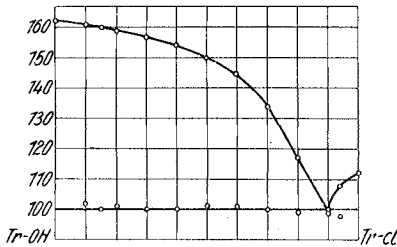


Fig. 1. Mischschmelzpunkts-Kurven von Triphenylchlormethan und Triphenylcarbinol.

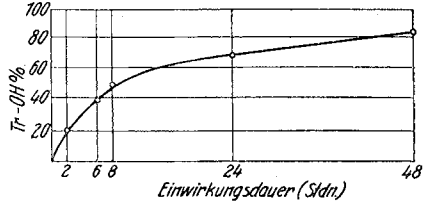


Fig. 2. Bildungskurve von Triphenylcarbinol aus Triphenylchlormethan mit Wasser.

IV) Behandlung von Tritylchlorid mit absol. Alkohol: 1 g Tritylchlorid wurde mit 50 ccm absol. Alkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit absol. Alkohol gewaschen und daraus umkrystallisiert.

Tabelle 4.

Chlorwasserstoff zugesezt in %	Tritylcarbinol-äthyläther	
	Schmp. °	Ausbeute in g
0	81—83.5	0.67
0.5	80—82.5	0.95
31.5	71—84	0.62

Im dritten Versuch jedoch, bei dem 31.5% Chlorwasserstoff zugesezt wurden, konnte Acetaldehyd aus dem abdestillierten Alkohol und Wasch-Alkohol durch Jodoform-Reaktion und die Färbung mit Schiff'schem Reagens nachgewiesen werden.

V) Zersetzung von Tritylcarbinol-äthyläther mit Salzsäure: 0.4 g Äthyläther (Schmp. 81—82°) wurden mit 15 ccm absol. Alkohol, der einen bestimmten Prozentsatz HCl enthielt, wie Tab. 5 zeigt, versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur in dicht verkorkter Flasche stehengelassen. Nachher wurde das Gemisch 8—12 Sek. auf dem Wasserbade erwärmt und abgedampft. Der Rückstand hatte verschiedene Schmelzpunkte, wie Tab. 5 zeigt.

Tabelle 5.

	Chlorwasserstoff zugesezt in %	Ausbeute in g	Sinter-Pkt. °	Schmp. °
1)	34.4	0.3	120	137—145
2)	24.5	0.3	94	131—136
3)	13.2	0.15	60	76—110
4)	6.8	0.1	53	61—70
5)	3.4	0.2	54	67—75
6)	1.6	0.25	64	68—76
7)	0.85	0.35	65	70—77
8)	0.43	0.4	68	75—80
9)	0.21	0.4	74	79—82
10)	0.10	0.4	76	81—82.5

Krystallisierte man Produkt 1) vom Schmp. 137—145° aus Petroläther um, so bekam man 0.05 g Tritylcarbinol (Schmp. 160—162°) und eine Spur Tritan. Der Rückstand war ein schwer zu reinigendes Gemisch.

Durch gleiche Behandlung wurden 0.15 g Äthyläther (Schmp. 80—83°), 0.02 g Carbinol (Schmp. 159—162°) und ein Gemisch vom Schmp. 67—92° aus 0.4 g Produkt 8) vom Schmp. 75—80° erhalten.

Aus den Produkten 3), 4), 5) und 6) bekam man nur sehr schwer Krystalle und nach Umkrystallisieren aus Petroläther eine Spur Tritan.

VI) Behandlung von Tritylcarbinol mit absol. Alkohol: a) 0.3 g Tritylcarbinol und 15 ccm absol. Alkohol wurden 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten krystallisierte das Carbinol unverändert aus. Nach 2-stdg. Erwärmen bekam man ziemlich unreines Carbinol vom Schmp. 153—159°.

b) 0.15 g Tritylcarbinol und 8 ccm absol. Alkohol wurden mit 2 Tropfen verd. Salzsäure (1:3) versetzt und 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhielt daraus 0.1 g Äthyläther vom Schmp. 76—82° und wenig eines Gemisches von Carbinol und Äthyläther vom Schmp. 70—107°.

c) 1 g Carbinol und 15 ccm absol. Alkohol wurden mit 2 Tropfen verd. HCl 2 Stdn. erwärmt, 0.8 g ganz reiner Äthyläther vom Schmp. 82—83° wurden isoliert.

d) 0.3 g Carbinol und 0.1 g Tritylchlorid wurden mit 15 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten bekam man 0.2 g ganz reinen Äthyläther vom Schmp. 80—81.5° und 0.2 g ziemlich unreinen Äther vom Schmp. 73.5—77°.

e) 0.2 g Carbinol und 7 ccm absol. Alkohol, der eine bestimmte Menge HCl enthielt, wie Tab. 6 zeigt, wurden bei Zimmertemperatur 24 Stdn. stehen gelassen und dann etwa 10 Sek. auf dem Wasserbade erwärmt. Die ausgeschiedenen Krystalle hatten die folgenden Schmelzpunkte:

Tabelle 6.

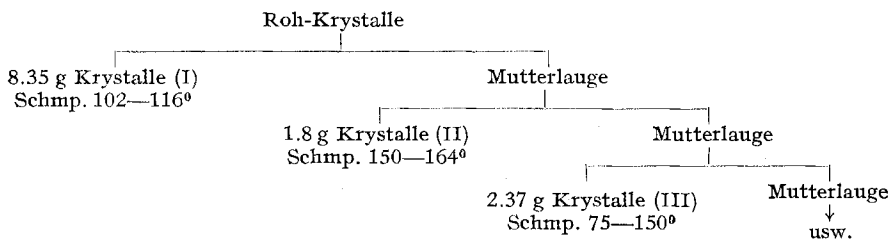
	Chlorwasserstoff zugesetzt in %	Ausbeute in g	Sinter-Pkt. °	Schmp. °
1)	34.3	0.2	69	80—107
2)	24.5	0.15	75	84—96
3)	13.2	0.1	79	91—96
4)	6.8	0.1	117	150—156
5)	3.4	0.1	140	150—157
6)	1.7	0.1	147	155—161.5
7)	0.85	0.1	152	159—162
8)	0.43	0.2	75	120—152
9)	0.21	0.2	72	75—140
10)	0.10	0.2	72	74—131

Bis Produkt 6), dem 1.7% HCl zugesetzt wurde, enthielt das Gemisch Tritan neben Äthyläther; von 7) bis 10) war es ein Gemisch von Äthyläther und Carbinol.

VII) Trityl-*p*-tolyläther. a) Darstellung bei Wasserbad-Temperatur: 6 g *p*-Kresol wurden mit 15 g Tritylchlorid in 30 ccm absol. Pyridin unter Feuchtigkeitsabschluß 5 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und dann in Eiswasser gegossen; man erhielt ein dunkel-



braunes Harz, das mehrmals mit Wasser ausgewaschen und ausgeäthert wurde. Der ätherische Extrakt wurde mit 2-*n*. Alkalilauge, 10-proz. HCl, Claisenscher Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde in 95-proz. Alkohol gelöst und durch fraktionierte Umkrystallisation wie folgt aufgeteilt:



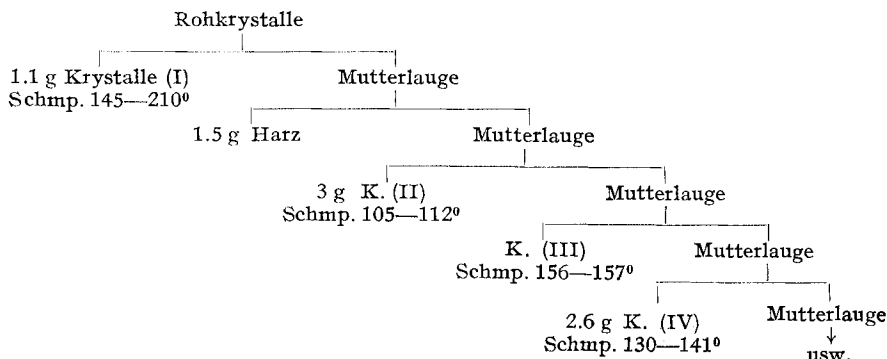
Aus 8.35 g Krystallen (I) vom Schmp. 102—116° wurden durch Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol 1.7 g lange Nadeln vom Schmp. 114° isoliert. Mischschmp. mit Tritylchlorid: 95—105°, mit Äthyläther (Schmp. 81—82.5°): 71—84°.

Kochte man sie mit 3-*n*. HCl, so gingen sie unter Trübung der Salzsäure in ein gelbes Harz über, das mit Petroläther extrahiert wurde. Mit Wasser und Ferrichloridlösung versetzt, trat die eigentümliche Färbung von *p*-Kresol ein. Der Abdampfrückstand lieferte Tritylcarbinol.

Wahrscheinlich ist die Substanz vom Schmp. 114° Trityl-*p*-tolyläther. Aus Krystallen (II) vom Schmp. 150—164° erhielt man durch Umkrystallisieren mit Alkohol nur Tritylcarbinol.

2.37 g Krystalle (III) vom Schmp. 75—150° wurden in 95-proz. Alkohol gelöst und mehrmals fraktioniert umkrystallisiert. Man bekam nur 0.2 g Äthyläther. Die Identität mit Tritylcarbinol-äthyläther wurde durch Mischprobe mit dem nach Norris und Young dargestellten Präparat und den Zersetzungsversuch in Tritan und Acetaldehyd gesichert. Die Stoffe fallen in folgender Reihenfolge aus: Trityl-*p*-tolyläther; Tritylcarbinol, Äthyläther.

b) Darstellung bei Ölbad-Temperatur: Ein Gemisch von *p*-Kresol und Tritylchlorid in Pyridinlösung wurde 10 Stdn. im Ölbad erhitzt. Die weitere Verarbeitung war im allgemeinen die gleiche wie die oben beschriebene.



1.9 g Trityl-*p*-tolyläther vom Schmp. 113—114° wurden aus 3 g K. (II) vom Schmp. 105—112° nach Umkrystallisieren mit Alkohol isoliert. K. (III) war Tritylcarbinol. Man löste K. (I), Harz und K. (IV) in einem andern Lösungsmittel als Alkohol, und zwar wurden K. (I) in 7, Harz in 7, K. (IV) in 9 Teile geteilt. Ein vorsichtiger Versuch, Äthyläther zu isolieren, war erfolglos.

#### 411. Ernst Späth und Johann Bruck: Über ein neues Alkaloid aus den Mezcal buttons (XVIII. Mitteil. über Kakteen-Alkaloide).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 12. November 1937.)

Seit 40 Jahren haben die Alkaloide der Mezcal buttons das Interesse der Chemiker und Physiologen in hohem Maße in Anspruch genommen, da insbesondere das Mezcalin (I) durch seine Fähigkeit, Farbvisionen hervorzurufen, eine einzigartige Einwirkung auf den Organismus besitzt. Die Indianer von Nord- und Mittelamerika schätzen die Droge seit alters ungemein, da sie ihr neben zahlreichen anderen Wirkungen eine belebende Kraft zuschreiben, die auch von weißen Forschern, z. B. von A. V. Frič, bestätigt wird. Aus der Verehrung, die den Mezcal buttons, in den indianischen Sprachen vorwiegend Peyote genannt, in der Mythologie der Indianer von jeher zukam, hat sich in letzter Zeit, etwa seit 20 Jahren, eine wohlorganisierte, viele Zehntausende von Mitgliedern zählende Peyote-Kirche entwickelt. Allein die nördlich des Rio Grande del Sul ansässigen Stämme haben einen Peyoteverbrauch für rituelle Zwecke, den R. E. Schultes<sup>1)</sup> auf mindestens 5 Millionen Stück im Jahre schätzt.

Neben diesen ethnologisch und religionshistorisch ungemein bedeutungsvollen Umständen ist für den Chemiker die Peyotepflanze deshalb interessant, weil im Laufe der Zeit darin 8 Alkaloide aufgefunden worden sind, von denen 4 (Mezcalin, Anhalonin, Lophophorin und Anhalinin) nichtphenolisch sind, während die übrigen (Anhalamin, Anhalonidin, Pellotin und Anhalidin) Phenolbasen vorstellen. Alle diese Basen sind in ihrer Konstitution miteinander nahe verwandt, was für die Frage der Entstehung von Alkaloiden überhaupt im Pflanzenorganismus von höchstem Interesse ist.

Im Anschluß an unsere Untersuchungen<sup>2)</sup> haben wir endlich eine ausreichende Menge tadelloser Mezcal buttons, die ja ein nicht ganz leicht erhältlicher Handelsartikel sind, beschaffen können. Wie wir schon kürzlich vermutet haben<sup>3)</sup>, müssen bei Anwendung größerer Drogenmengen in frischem Zustand neben den bekannten Alkaloiden der Peyote-Kaktee noch viele andere, verwandte Basen erwartet und gefunden werden. Wir haben zunächst festzustellen, daß die Ausbeute an Alkaloiden, von denen wir vorläufig nur die Nichtphenolbasen betrachten wollen, etwa 10-mal größer ist, als sie bei der alten Droge, mit der E. Späth und F. Becke<sup>3)</sup> sich begnügen mußten, war.

Die Isolierung eines neuen Alkaloides, seine Konstitutionsermittlung und Synthese bilden den Inhalt der vorliegenden Abhandlung.

<sup>1)</sup> Botanical Museum Leaflets Harvard Univ. **4**, 129 [1937].

<sup>2)</sup> XVII. Mitteil.: B. **69**, 755 [1936].

<sup>3)</sup> Zusammenfassende Arbeit: Monatsh. Chem. **66**, 327 [1935].