

und das Filtrat nochmals im Vak. eingengt. Die konzentrierte Lösung wurde mit Pottasche stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Die Chloroform-Lösung wurde nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 im Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther digeriert. Beim Abdampfen der Äther-Lösung schieden sich Prismen aus, die ein blätterförmiges Pikrat vom Zers.-Pkt. 215° bildeten. Die Mischprobe mit Oxymatrinpikrat zersetzte sich ebenso bei 215° . Der in Äther schwer lösliche Rückstand wurde in Aceton gelöst, mit aktiver Kohle behandelt und eingengt. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden aus wasserfreiem Aceton umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. $162\text{--}163^\circ$ (Zers.). Die Mischprobe mit Oxymatrin schmolz bei $161\text{--}163^\circ$ (Zers.).

3.280 mg Sbst.: 7.665 mg CO_2 , 2.730 mg H_2O . — 3.990 mg Sbst.: 0.341 ccm N (16.5° , 761 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 63.8, H 9.2, N 9.9. Gef. C 63.73, H 9.31, N 10.14.

0.218 g Sbst. in 10 ccm Alkohol (1-dm-Rohr): $\alpha = +1.05^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: 48.02°.

Pikrat: Blättchen vom Zers.-Pkt. $215\text{--}216^\circ$. Die Mischprobe mit Oxymatrinpikrat zersetzte sich bei $215\text{--}216^\circ$.

3.565 mg Sbst.: 6.675 mg CO_2 , 1.870 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ON}_2, \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 51.1, H 5.5. Gef. C 51.06, H 5.46.

Gold-Doppelsalz: Prismen, Zers.-Pkt. $207\text{--}208^\circ$. Die Mischprobe mit dem Oxymatrin-Golddoppelsalz zersetzte sich bei $207\text{--}208^\circ$.

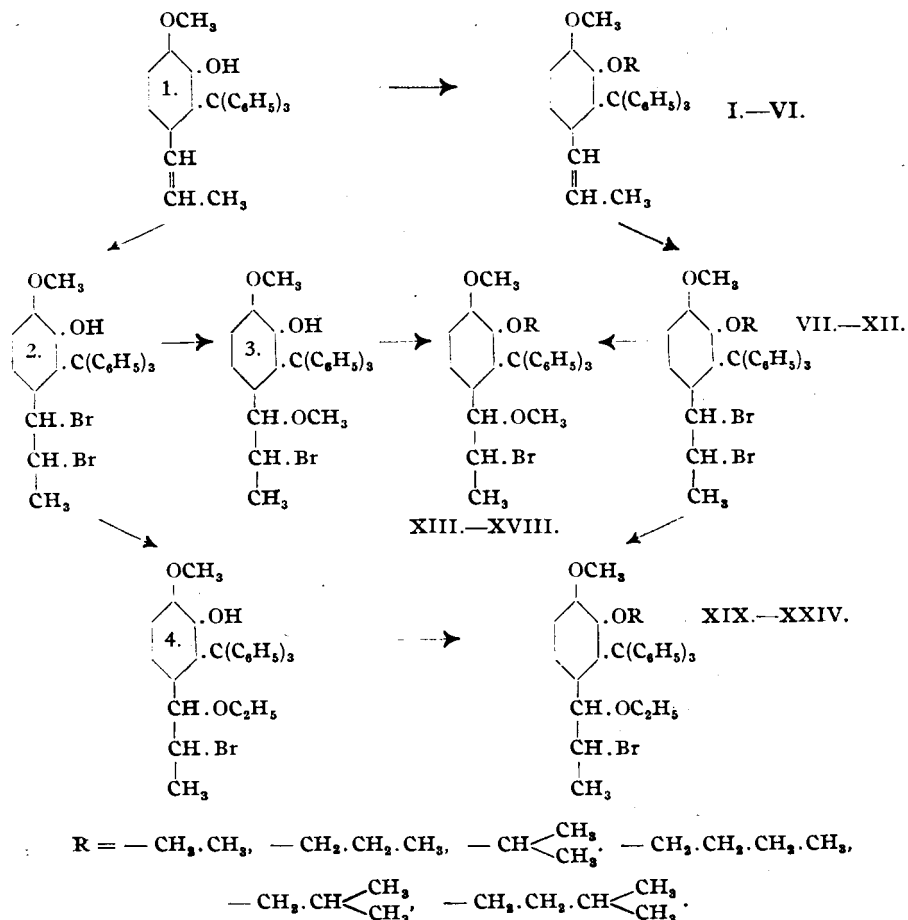
151. Eiichi Funakubo und Tōji Matsui: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe, V. Mittel.: Die Beweglichkeit des Bromatoms im Triphenylmethyl-isochavibetol und in dessen Derivaten (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]
(Eingegangen am 19. März 1938.)

Der eine von uns (E. F.) hat schon in der III. Mitteilung¹⁾ beschrieben, daß die Triphenylmethyl-Gruppe im Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid ein Bromatom, das wahrscheinlich in α -Stellung in der Seitenkette steht, aktiviert und zu Austauschreaktion geeignet macht. Die gleiche Austauschreaktion kann man auch bei Triphenylmethyl-isochavibetol-alkyläthern feststellen, über die kurz berichtet werden soll. Die neu dargestellten Alkyläther, Äthyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-äther, nehmen sehr leicht die berechnete Menge Brom in Äther-Lösung bei Zimmertemperatur auf und liefern die entsprechenden Dibromide. Kocht man diese Bromide mit Alkohol auf dem Wasserbade, so scheiden sich bald Krystalle ab. Deren Elementaranalyse zeigt, daß ein Bromatom durch Alkoxyer ersetzt worden ist. Im Gegensatz dazu ist Isochavibetol-äthyläther-dibromid vom Schmp. 120.5° gegen Behandlung mit Alkohol in der Wärme beständig, und wenn man länger als 1 Stde. erwärmt, zersetzt sich ein Teil des Bromids zu einem schwer krystallisierbaren, dunklen, zähen Harz; eine Austauschreaktion, wie sie beim Triphenylmethyl-isochavibetol-alkylätherdibromid erfolgt, ist also kaum nachzuweisen. Das bedeutet, daß beide Bromatome im Isochavibetol-äthyläther-dibromid die gleiche Reaktionsfähigkeit haben und gegen Alkoxy-Gruppen nicht austauschbar

¹⁾ B. 70, 1983 [1937].

sind. Dieser Unterschied rührt von dem reaktionserleichternden Einfluß der Triphenylmethyl-Gruppe her, die in den Isochavibetolkern eingeführt wurde. Kocht man z. B. Triphenylmethyl-isochavibetol-alkyläther-dibromide (VII—XII) mit Methanol, so bilden sich α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-alkyläther (XIII—XVIII) und mit Äthanol α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-alkyläther (XIX bis XXIV). Verb. XIII ist identisch mit dem Äthylierungsprodukt von α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (3), und das α -Äthoxy- β -brom-Derivat XIX mit demjenigen von Verb. 4.



Diese Austauschreaktion findet also zweifellos in α -Stellung der Triphenylmethyl-isochavibetolalkyläther-dibromide statt, genau so wie beim Triphenylmethyl-isochavibetol-dibromid, und die Austauschbarkeit ist von der Größe der Alkyl-Gruppe unabhängig.

Kocht man α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-äthyläther (XIII) mit Äthanol, so tritt keine Veränderung ein. Ebenso verhält sich die α -Äthoxy-Verbindung XIX gegen Methanol. Es ist also sicher, daß weder die α -ständige Alkoxy-Gruppe, noch das β -ständige

Bromatom der α -Alkoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetol-alkyl-äther gegen die Alkoxy-Gruppe durch einfaches Erwärmen mit Alkohol austauschbar ist.

Zum Schluß möchten wir der „Taniguchi Kōgiyō Shōrei Kai“ und Hrn. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Koryo Yakuhin A.-G. in Kobe, für die Unterstützung unserer Arbeiten herzlich danken.

Beschreibung der Versuche.

Triphenylmethyl-isochavibetol-alkyläther.

Eine Lösung von 4 g Trityl-isochavibetol in alkoholischem Kali (1.6 g Ätzkali in 2 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol) wird mit 5.5—6 g Jodalkyl am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei bald alles klar in Lösung geht. Nach 1-stdg. Erwärmen wird mit Wasser versetzt; man gewinnt einen weißen zähen Niederschlag. Ohne zu filtrieren, wird ausgeäthert; der ätherische Extrakt wird mit wenig 2-n. Natronlauge und viel Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der krystallinische Rückstand wird 1—2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 4—5 g.

I. Äthyläther. Schmp. 166—167°.

2.829 mg Sbst.: 8.871 mg CO₂, 1.815 mg H₂O.

C₃₁H₃₀O₂. Ber. C 85.67, H 6.96. Gef. C 85.52, H 7.18.

II. *n*-Propyläther. Schmp. 158—160°.

3.65 mg Sbst.: 11.43 mg CO₂, 2.43 mg H₂O.

C₃₂H₃₄O₂. Ber. C 85.67, H 7.20. Gef. C 85.38, H 7.53.

III. Isopropyläther. Schmp. 156—158°.

4.183 mg Sbst.: 13.20 mg CO₂, 2.84 mg H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Ber. C 85.67, H 7.20. Gef. C 86.05, H 7.60.

IV. *n*-Butyläther. Schmp. 142—145°.

5.223 mg Sbst.: 16.39 mg CO₂, 3.71 mg H₂O.

C₃₃H₃₄O₂. Ber. C 85.67, H 7.41. Gef. C 85.58, H 7.96.

V. Isobutyläther. Schmp. 136—137°.

3.483 mg Sbst.: 10.91 mg CO₂, 2.42 mg H₂O.

C₃₃H₃₄O₂. Ber. C 85.67, H 7.41. Gef. C 85.45, H 7.77.

VI. Isoamyläther. Schmp. 115—116°.

5.113 mg Sbst.: 16.11 mg CO₂, 3.74 mg H₂O.

C₃₄H₃₆O₂. Ber. C 85.66, H 7.62. Gef. C 85.93, H 8.17.

Triphenylmethyl-isochavibetol-alkyläther-dibromid.

Eine Lösung von 2.5 g Trityl-isochavibetol-alkyläther in 260 ccm Äther wird mit 0.9—1.1 g Brom in 10 ccm Äther bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise versetzt. Nach 30 Min. langem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die Lösung mit verd. Bisulfitlauge und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Abdampfrückstand wird mit Petroläther gewaschen und aus Äther oder Petroläther umkrystallisiert. Ausb. theoretisch.

VII. Äthylätherdibromid. Schmp. 141.5—142° (langsame Gasentwicklung).

3.112, 4.608 mg Sbst.: 7.133, 10.645 mg CO₂, 1.516, 2.064 mg H₂O. —

6.15 mg Sbst.: 3.893 mg AgBr.

C₃₁H₃₀O₂Br₂. Ber. C 62.77, H 5.09, Br 26.90.

Gef. „ 62.51, 63.01, „ 5.45, 5.01, „ 26.94.

VIII. *n*-Propylätherdibromid. Schmp. 133—135° (langsame Gasentwicklung).

3.644 mg Sbst.: 8.48 mg CO₂, 1.97 mg H₂O. — 9.645 mg Sbst.: 5.999 mg AgBr. C₃₂H₃₂O₂Br₂. Ber. C 63.15, H 5.26, Br 26.32. Gef. C 63.42, H 6.04, Br 26.47.

IX. Isopropylätherdibromid. Schmp. 141—143° (langsame Gasentwicklung).

3.213 mg Sbst.: 7.39 mg CO₂, 1.66 mg H₂O. — 7.320 mg Sbst.: 4.484 mg AgBr. C₃₂H₃₂O₂Br₂. Ber. C 63.15, H 5.26, Br 26.32. Gef. C 62.74, H 5.77, Br 26.07.

X. *n*-Butylätherdibromid. Schmp. 127—128° (langsame Gasentwicklung).

3.990 mg Sbst.: 9.290 mg CO₂, 1.904 mg H₂O. — 6.202 mg Sbst.: 3.690 mg AgBr. C₃₅H₃₄O₂Br₂. Ber. C 63.65, H 5.46, Br 25.74. Gef. C 63.50, H 5.34, Br 25.32.

XI. Isobutylätherdibromid. Schmp. 122—123° (langsame Gasentwicklung).

5.40 mg Sbst.: 12.575 mg CO₂, 2.85 mg H₂O. — 10.732 mg Sbst.: 6.411 mg AgBr. C₃₃H₃₄O₂Br₂. Ber. C 63.65, H 5.46, Br 25.74. Gef. C 63.51, H 5.88, Br 25.42.

XII. Isoamylätherdibromid. Schmp. 102—103° (langsame Gasentwicklung).

5.684 mg Sbst.: 13.43 mg CO₂, 3.11 mg H₂O. — 9.724 mg Sbst.: 5.703 mg AgBr. C₃₄H₃₆O₂Br₂. Ber. C 64.15, H 5.66, Br 25.16. Gef. C 64.56, H 6.10, Br 24.96.

α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-alkyläther.

0.5 g Triphenylmethyl-isochavibetolalkyläther-dibromid werden mit wenig Methanol etwa 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, worauf bald Krystallisation einsetzt. Falls nichts auskrystallisiert, muß man über Nacht stehen lassen. Das auskrystallisierte Monobromid wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und einmal aus Methanol umkrystallisiert.

Behandelt man das so erhaltene Monobromid in gleicher Weise mit Äthanol, so wird es unverändert zurückerhalten.

XIII. α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-äthyläther. Schmp. 161—162° (Gasentwicklung).

3.870 mg Sbst.: 9.954 mg CO₂, 2.092 mg H₂O. — 12.382 mg Sbst.: 4.196 mg AgBr. C₃₂H₃₃O₃Br. Ber. C 70.45, H 6.05, Br 14.65. Gef. C 70.15, H 6.05, Br 14.42.

XIV. α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-*n*-propyläther. Schmp. 154—155° (langsame Gasentwicklung).

3.625 mg Sbst.: 9.442 mg CO₂, 2.132 mg H₂O. — 3.682 mg Sbst.: 1.313 mg AgBr. C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.84, H 6.26, Br 14.31. Gef. C 71.04, H 6.58, Br 14.10.

XV. α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-isopropyläther. Schmp. 159—160° (langsame Gasentwicklung).

3.450 mg Sbst.: 8.933 mg CO₂, 1.982 mg H₂O. — 4.162 mg Sbst.: 1.371 mg AgBr. C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.84, H 6.26, Br 14.31. Gef. C 70.62, H 6.43, Br 14.02.

XVI. α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-*n*-butyläther. Schmp. 146—148° (langsame Gasentwicklung).

3.125 mg Sbst.: 8.172 mg CO₂, 1.845 mg H₂O. — 5.665 mg Sbst.: 1.894 mg AgBr. C₃₄H₃₇O₃Br. Ber. C 71.20, H 6.45, Br 13.96. Gef. C 71.04, H 6.58, Br 14.22.

XVII. α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-isobutyläther. Schmp. 153—154° (langsame Gasentwicklung).

2.877 mg Sbst.: 7.59 mg CO₂, 1.71 mg H₂O. — 8.003 mg Sbst.: 2.557 mg AgBr. C₃₄H₃₇O₃Br. Ber. C 71.20, H 6.45, Br 13.96. Gef. C 71.25, H 6.60, Br 13.60.

XVIII. α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-isoamyläther. Schmp. 147—148^o (langsame Gasentwicklung).

3.11 mg Sbst. 8.10 mg CO₂, 1.76 mg H₂O. — 9.508 mg Sbst.: 2.996 mg AgBr.
C₃₅H₃₉O₃Br. Ber. C 71.55, H 6.64, Br 13.63. Gef. C 71.07, H 6.33, Br 13.41.

α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-alkyläther.

Das Dibromid wird mit wenig Äthanol etwa 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisiert das α -Äthoxy- β -brom-Derivat bald aus, das aus wenig Äthanol umkrystallisiert wird. Krystallisiert man es aus Methanol um, so verändert es sich nicht. Es ist also wahrscheinlich, daß die α -ständige Äthoxyl-Gruppe nicht gegen die Methoxyl-Gruppe austauschbar ist.

XIX. α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-äthyläther. Schmp. 152^o (langsame Gasentwicklung).

4.875 mg Sbst.: 12.620 mg CO₂, 2.873 mg H₂O. — 10.970 mg Sbst.: 3.720 mg AgBr.
C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.85, H 6.26, Br 14.29. Gef. C 70.59, H 6.59, Br 14.43.

XX. α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-*n*-propyläther. Schmp. 144—145^o (langsame Gasentwicklung).

4.660 mg Sbst.: 12.110 mg CO₂, 2.350 mg H₂O. — 8.123 mg Sbst.: 2.632 mg AgBr.
C₃₄H₃₇O₃Br. Ber. C 71.20, H 6.45, Br 13.96. Gef. C 71.07, H 6.62, Br 13.80.

XXI. α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-isopropyläther. Schmp. 150—151^o (langsame Gasentwicklung).

3.255 mg Sbst.: 8.475 mg CO₂, 1.969 mg H₂O. — 6.018 mg Sbst.: 1.912 mg AgBr.
C₃₄H₃₇O₃Br. Ber. C 71.20, H 6.45, Br 13.96. Gef. C 71.01, H 6.77, Br 13.52.

XXII. α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-*n*-butyläther. Schmp. 136—138^o (langsame Gasentwicklung).

3.530 mg Sbst.: 9.226 mg CO₂, 2.195 mg H₂O. — 9.516 mg Sbst.: 3.069 mg AgBr.
C₃₅H₃₉O₃Br. Ber. C 71.55, H 6.64, Br 13.63. Gef. C 71.30, H 6.96, Br 13.73.

XXIII. α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-isobutyläther. Schmp. 144—145^o (langsame Gasentwicklung).

3.293 mg Sbst.: 8.690 mg CO₂, 2.17 mg H₂O. — 8.290 mg Sbst.: 2.671 mg AgBr.
C₃₅H₃₉O₃Br. Ber. C 71.55, H 6.64, Br 13.63. Gef. C 71.93, H 7.25, Br 13.71.

XXIV. α -Äthoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol-isoamyläther. Schmp. 138.5—139^o (langsame Gasentwicklung).

4.564 mg Sbst.: 11.59 mg CO₂, 2.74 mg H₂O. — 6.983 mg Sbst.: 2.137 mg AgBr.
C₃₆H₄₁O₃Br. Ber. C 71.88, H 6.82, Br 13.31. Gef. C 71.42, H 6.74, Br 13.02.

Äthylierung von α -Methoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydroisochavibetol (3).

Nach 1-stdg. Erwärmen wird ein Gemisch von 0.1 g Verb. 3 (Schmp. 185—186^o), 0.5 g Ätzkali, 2 ccm Wasser und 1 g Jodalkyl in 3 ccm Alkohol mit Wasser versetzt und ausgeäthert; der ätherische Auszug wird mit Bisulfitlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der ölige Rückstand, mit Alkohol verrieben, erstarrt bald krystallinisch; darauf wird er 1-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 161.5—162.5^o. Der Mischschmp. mit der durch Behandlung von Verb. VII mit Methanol erhaltenen Substanz ist 161.5—162.5^o. Beide sind also identisch.

Isochavibetol-äthyläther-dibromid.

Wenn man die Bromierung von Isochavibetol-äthyläther in ätherischer Lösung und bei -5° bis $\sim 0^{\circ}$ durchführt und aus Petroläther umkristallisiert, erfolgt sie mit guter Ausbeute. Schmp. $120-120.5^{\circ}$.

0.0081 g Sbst. in 0.0978 g Campher: $\Delta = 9.5^{\circ}$. — 12.547 mg Sbst.: 13.318 mg AgBr. $C_{12}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Mol.-Gew. 352, Br 45.41. Gef. Mol.-Gew. 346, Br 45.18.

a) Behandlung mit Methanol: Eine Lösung von 0.5 g Dibromid vom Schmp. 120.5° in 30 ccm Methanol wurde 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und abgedampft. Der Rückstand schmolz nach 1-maligem Umkristallisieren aus Petroläther, für sich oder mit dem Ausgangsstoff gemischt, bei 120.5° .

b) Behandlung mit Äthanol: Behandelte man es genauso 1 Stde. mit Äthanol, so wurden 0.35 g des Ausgangsstoffes von Schmp. 120.5° zurück-erhalten; der Rest zersetzte sich zu einem dunklen, zähen Harz, das sehr schwer kristallisierte.

Ein Teil der Brom-Analysen wurde von Frl. Kiku Murata ausgeführt.

152. Eiichi Funakubo und Sizuo Hasegawa: Über die Einführung der Triphenylmethylgruppe, VI. Mittel.: Einige Derivate des Triphenylmethyl-isoegenols.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]
(Eingegangen am 19. März 1938.)

Triphenylmethyl-isoegenol, ein Umlagerungsprodukt des Isoegenol-triphenylmethyläthers, hat der eine von uns (E. F.) durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf Isoegenol in Pyridin-Lösung dargestellt¹⁾. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe beweist die Bildung des Monoacetats vom Schmp. 150° , welches wieder zum Ausgangsmaterial verseift werden kann. Wir haben ferner dessen Benzoat und 7 Äther, nämlich Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl- und Isoamyl-äther, dargestellt und auf Grund ihrer Elementaranalyse für sie die Struktur Ia gesichert.

Die Tafeln 1 und 2 sollen das gleichsinnige Verhalten der Schmelzpunkte dieser Äther zeigen.

Tafel 1.

	Triphenylmethyläther	Umlagerungsprodukt	Acetat
Isochavibetol-	207—209 ^o	184—185 ^o	175.5—176 ^o
Isoegenol-	211—212.5 ^o	208—209 ^o	150—150.5 ^o

Tafel 2.

	Triphenylmethyl- isochavibetol ¹⁾	isoegenol.
Methyl-äther	168—169 ^o	137—138 ^o
Äthyl-äther	166—167 ^o	134—135.5 ^o
<i>n</i> -Propyl-äther	158—160 ^o	126—127.5 ^o
Isopropyl-äther	156—158 ^o	153—155 ^o
<i>n</i> -Butyl-äther	142—145 ^o	103—104 ^o
Isobutyl-äther	136—137 ^o	129.5—131 ^o
Isoamyl-äther	115—116 ^o	97.5—98.5 ^o

¹⁾ B. 69, 2123 [1936].