

Isochavibetol-äthyläther-dibromid.

Wenn man die Bromierung von Isochavibetol-äthyläther in ätherischer Lösung und bei -5° bis $\sim 0^{\circ}$ durchführt und aus Petroläther umkrystallisiert, 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 Umkrystallisieren 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 krystallisierte.

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.

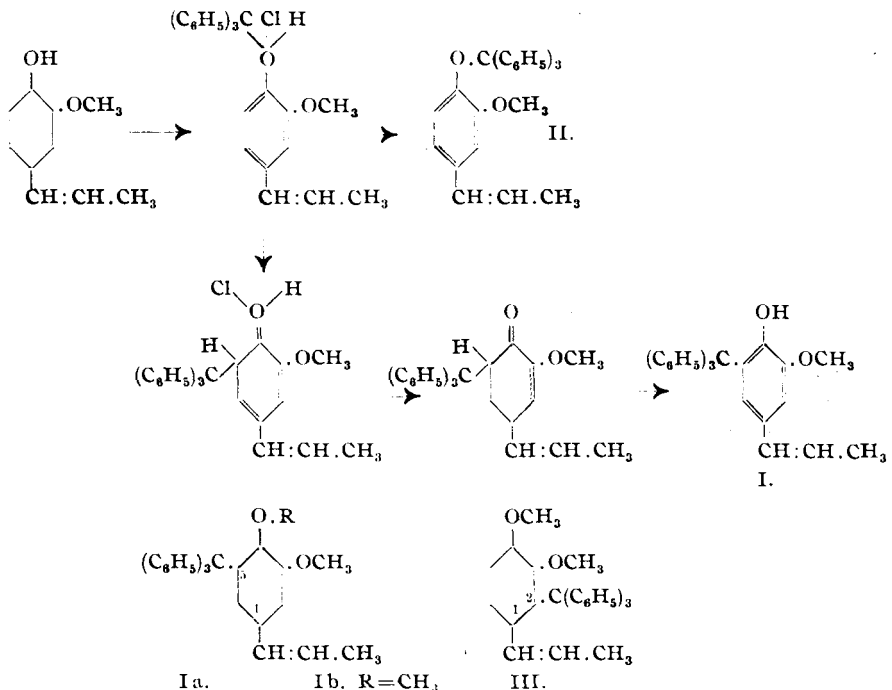
	Triphenylmethyl- isochavibetol ¹⁾	isoegenol.
Methyl-äther	168—169 ^o	137—138 ^o
Äthyl-äther	166—167 ^o	134—135.5 ^o
<i>n</i> -Propyl-äther	158—160 ^o	126—127.5 ^o
Isopropyl-äther	156—158 ^o	153—155 ^o
<i>n</i> -Butyl-äther	142—145 ^o	103—104 ^o
Isobutyl-äther	136—137 ^o	129.5—131 ^o
Isoamyl-äther	115—116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

¹⁾ B. 69, 2123 [1936].

Der Schmelzpunkt des Triphenylmethyläthers liegt am höchsten. Er wird durch Umlagerung der Triphenylmethyl-Gruppe erniedrigt. Eine weitere Herabsetzung tritt durch Acetylierung und noch mehr durch Alkylierung ein. Der Schmelzpunkt sinkt mit dem Größerwerden der Alkylgruppe. Diese Erscheinung kann man auch bei Triphenylmethyl-isochavibetol- und -isoeugenol-Derivaten beobachten.

Aus Isoeugenol kann man durch Einwirkung von Triphenyl-chlormethan in absol. Pyridin Isoeugenol-triphenylmethyläther (II) und Triphenylmethylisoeugenol (I) bekommen; die Ausbeuten sind von der Erhitzungsdauer abhängig; längeres Erhitzen erhöht die Ausbeute an I auf Kosten von II. Isoeugenol zeigt damit das gleiche Verhalten wie Isochavibetol, mit dem die Reaktion schon in der II. Mitteilung²⁾ beschrieben worden ist. Bei der Ähnlichkeit der Struktur muß der Mechanismus der Umlagerung derselbe sein.

Daß die Schmelzpunkte der Triphenylmethyl-isochavibetol-alkyläther höher sind als diejenigen der Triphenylmethylisoeugenol-alkyläther, rührt von der Lage der Triphenylmethyl-Gruppe her, die bei Isochavibetol-Derivaten in 2-Stellung, bei den Isoeugenol-Derivaten in 5-Stellung steht; vergl. z. B. III und Ib.



„Taniguchi Kōgiyō Shōrei Kai“ und Hr. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Koryo Yakuhin A.-G. in Kobe, haben in opferbereiter Weise die Durchführung unserer Untersuchungen ermöglicht. Wir sprechen ihnen unsern besten Dank aus.

²⁾ B. 70, 1981 [1937].

Beschreibung der Versuche.

Triphenylmethyl-isoeugenol-alkyläther.

2 g Triphenylmethyl-isoeugenol, in einer Lösung von 0.8 g Kaliumhydroxyd, 1 ccm Wasser und 5 ccm Methanol gelöst, werden mit 1.8—1.9 g Jodalkyl versetzt, 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht und dann in viel Wasser eingegossen, um das Jodkalium zu entfernen. Der Niederschlag wird nun ausgeäthert; der ätherische Extrakt wird mit 2-n. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird mehrmals aus Äthanol umkrystallisiert.

1) Methyläther. Schmp. 137—138°.

3.010 mg Sbst.: 9.444 mg CO₂, 1.794 mg H₂O.

C₃₀H₂₈O₂. Ber. C 85.67, H 6.72. Gef. C 85.57, H 6.67.

2) Äthyläther. Schmp. 134—135.5°.

3.359 mg Sbst.: 10.542 mg CO₂, 2.228 mg H₂O.

C₃₁H₃₀O₂. Ber. C 85.67, H 6.96. Gef. C 85.59, H 7.42.

3) *n*-Propyläther. Schmp. 126—127.5°.

3.395 mg Sbst.: 10.617 mg CO₂, 2.142 mg H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Ber. C 85.66, H 7.20. Gef. C 85.29, H 7.06.

4) Isopropyläther. Schmp. 153—155°.

4.029 mg Sbst.: 12.628 mg CO₂, 2.767 mg H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Ber. C 85.66, H 7.20. Gef. C 85.48, H 7.69.

5) *n*-Butyläther. Schmp. 103—104°.

3.634 mg Sbst.: 11.420 mg CO₂, 2.622 mg H₂O.

C₃₃H₃₄O₂. Ber. C 85.66, H 7.41. Gef. C 85.71, H 8.07.

6) Isobutyläther. Schmp. 129.5—131°.

3.006 mg Sbst.: 9.417 mg CO₂, 2.189 mg H₂O.

C₃₃H₃₄O₂. Ber. C 85.66, H 7.41. Gef. C 85.44, H 8.15.

7) Isoamyläther. Schmp. 97.5—98.5°.

4.068 mg Sbst.: 12.738 mg CO₂, 2.783 mg H₂O.

C₃₄H₃₆O₂. Ber. C 85.66, H 7.62. Gef. C 85.40, H 7.67.

Triphenylmethyl-isoeugenol-benzoat.

1.5 g Triphenylmethyl-isoeugenol werden in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur mit 3 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Nach 1½-stdg. Stehenlassen wird die Lösung vorsichtig in 200 g Eiswasser gegossen. Dabei fallen hellgelbe Krystalle aus, die 4-mal aus Aceton umkrystallisiert werden. Sie sind löslich in Benzol, heißem Aceton und Eisessig, ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Alkohol und Petroläther. Schmp. 216.5—217.5°. Ausb. etwa 2 g.

3.111, 2.680 mg Sbst.: 9.659, 8.335 mg CO₂, 1.622, 1.352 mg H₂O.

C₃₆H₃₀O₃. Ber. C 84.67, H 5.93. Gef. C 84.68, 84.82, H 5.83, 5.91.