

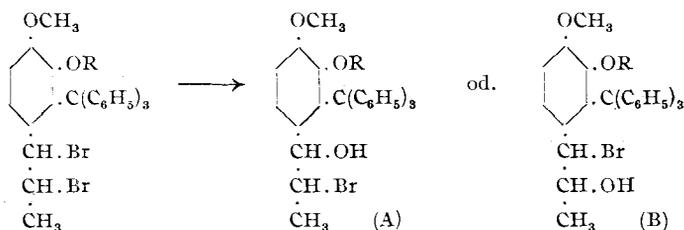
251. Eiichi Funakubo und Taneji Hirotani: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe, VII. Mitteil.: Die Beweglichkeit des Bromatoms in Triphenylmethyl-isochavibetol und in dessen Derivaten (III).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]
(Eingegangen am 11. Juli 1939.)

Auf Grund der Vergleiche des Beweglichkeitsgrades des Bromatoms in Trityl-isochavibetoldibromid und Isochavibetoldibromid hat es der eine von uns schon in der III. Mitteilung¹⁾ für wahrscheinlich gehalten, daß das aktive Bromatom in α -Stellung steht. Seitdem sind zahlreiche neue α -Alkoxy- β -brom-triphenylmethyl-dihydro-isochavibetole und ihre Alkyläther in unserem Laboratorium dargestellt worden, aber die Stellung des aktiven Bromatoms wurde noch nicht experimentell bewiesen. Diesem Zweck diene die vorliegende Untersuchung.

Bei einem Austausch des beweglichen Bromatoms im Trityl-isochavibetol-dibromid gegen die Hydroxylgruppe käme für die entstehende Substanz die Formel A oder B in Betracht.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnten wir durch die Liebermannsche Jodoform-Reaktion eine eindeutige Entscheidung herbeiführen. Trityl-isochavibetol-dibromid wurde nach P. Hoering²⁾ mit Aceton und Wasser auf dem Wasserbade behandelt. Dabei entstand ein gut kristallisierender Stoff von Zers.-Pkt. 185°, der auf Grund der Analyse sowie der Bestimmung der aktiven H-Atome nach Zerewitinoff das zu erwartende Hydroxyderivat war. Diese Verbindung gab bei der Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung kein Jodoform, was nur mit Formel A vereinbar ist.



- | | |
|--|---|
| I. R = —H | V. R = —CH(CH ₃).CH ₃ |
| II. R = —CH ₃ | VI. R = —CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₃ |
| III. R = —CH ₂ .CH ₃ | VII. R = —CH ₂ .CH(CH ₃).CH ₃ |
| IV. R = —CH ₂ .CH ₂ .CH ₃ | VIII. R = —CH ₂ .CH ₂ .CH(CH ₃).CH ₃ |

Ähnlich haben wir 7 Alkyläther des Trityl-isochavibetol-dibromids, nämlich Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl- und Isoamyl-äther, mit Aceton und Wasser behandelt. Die neu dargestellten Substitutionsprodukte besaßen 1 aktives H-Atom und ergaben kein Jodoform.

Damit ist bewiesen, daß das aktive Bromatom in α -Stellung in der Seitenkette steht.

¹⁾ Eiichi Funakubo, B. **70**, 1983 [1937].

²⁾ P. Hoering, B. **38**, 3469 [1905].

Hrn. T. Matsui danken wir für seine Mitarbeit bei dieser Frage. Auch „Taniguchi Kōgiyō Sōhrei Kai“ und Hrn. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Kōryō Yakuhin A.-G. in Kōbe, danken wir herzlichst dafür, daß sie uns die Durchführung unserer Untersuchung ermöglicht haben.

Beschreibung der Versuche.

1 g Trityl-isochavibetol-dibromid oder dessen Alkyläther wird mit Aceton und Wasser 30 Min. auf dem Wasserbade gekocht, wobei manchmal Krystallisation eintritt. Wegen des entstehenden Bromwasserstoffs wird die Lösung stark sauer. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisierte α -Oxy- β -brom-trityl-dihydro-isochavibetol oder dessen Alkyläther abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus Aceton umkrystallisiert. Die erhaltenen α -Oxy- β -brom-Derivate sind ebenfalls leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol, löslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Essigsäure, schwer löslich in Petroläther.

Folgende Tafel zeigt die Mengenverhältnisse für 1 g Trityl-isochavibetol-dibromid-Derivat.

	R	Aceton ccm	Wasser ccm	Ausb. g
I.	H	3.5	1.5	0.5
II.	CH ₃	20.0	6.0	0.6
III.	C ₂ H ₅	12.0	3.0	0.6
IV.	C ₃ H ₇ (n)	20.0	7.0	0.6
V.	C ₃ H ₇ (iso)	20.0	7.0	0.5
VI.	C ₄ H ₉ (n)	25.0	8.0	0.6
VII.	C ₄ H ₉ (iso)	25.0	7.0	0.3
VIII.	C ₅ H ₁₁ (iso)	15.0	5.0	0.8

I) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydro-isochavibetol: Aus 70-proz. Aceton umkrystallisiert. Tafeln vom Schmp. 187° (Zers.).

3.071 mg Sbst.: 7.873 mg CO₂, 1.600 mg H₂O. — 15.334 mg Sbst.: 5.555 mg AgBr. — 18.281 mg Sbst.: 1.49 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₂₉H₂₇O₃Br. Ber. C 69.20, H 5.40, Br 15.87, aktiv. H 0.40, H(Zahl) 2.
Gef. „ 69.62, „ 5.84, „ 15.42, „ 0.38, „ 1.87.

II) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydroisochavibetol-methyläther: Aus 70-proz. Aceton umkrystallisiert. Rhombische Tafeln. Schmp. 164° (Zers.).

3.271 mg Sbst.: 8.398 mg CO₂, 1.644 mg H₂O. — 9.352 mg Sbst.: 3.332 mg AgBr. — 22.160 mg Sbst.: 0.88 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₀H₂₉O₃Br. Ber. C 69.63, H 5.65, Br 15.44, aktiv. H 0.19, H(Zahl) 1.
Gef. „ 70.02, „ 5.62, „ 15.16, „ 0.18, „ 0.92.

III) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydroisochavibetol-äthyläther: Aus 80-proz. Aceton umkrystallisiert. Tafeln. Schmp. 164—165° (langsame Zers.).

2.818 mg Sbst.: 7.233 mg CO₂, 1.358 mg H₂O. — 7.671 mg Sbst.: 2.683 mg AgBr. — 22.899 mg Sbst.: 0.89 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₁H₃₁O₃Br. Ber. C 70.06, H 5.88, Br 15.04, aktiv. H 0.19, H(Zahl) 1.
Gef. „ 69.91, „ 5.39, „ 14.88, „ 0.18, „ 0.92.

IV) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydroisochavibetol-*n*-propyläther:
Aus 70-proz. Aceton umkrystallisiert. Tafeln. Schmp. 168—169° (langsame Zers.).

4.376 mg Sbst.: 11.275 mg CO₂, 2.464 mg H₂O. — 6.530 mg Sbst.: 2.228 mg AgBr. —
21.053 mg Sbst.: 0.85 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₂H₃₃O₃Br. Ber. C 70.06, H 6.10, Br 14.65, aktiv H 0.19, H(Zahl) 1.

Gef. „ 70.25, „ 6.30, „ 14.52, „ 0.18, „ 0.99.

V) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydroisovachibetol-isopropyläther:
Aus 70-proz. Aceton und nochmals aus 95-proz. Äthanol umkrystallisiert.
Säulen von Schmp. 159—160° (langsame Zers.).

4.024 mg Sbst.: 10.445 mg CO₂, 2.259 mg H₂O. — 6.986 mg Sbst.: 1.907 mg AgBr. —
22.390 mg Sbst.: 0.90 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₂H₃₃O₃Br. Ber. C 70.45, H 6.10, Br 14.65, aktiv H 0.19, H(Zahl) 1.

Gef. „ 70.45, „ 6.05, „ 14.32, „ 0.18, „ 0.98.

VI) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydroisochavibetol-*n*-butyläther:
Aus 75-proz. Aceton und nochmals aus 70-proz. Äthanol umkrystallisiert.
Schmp. 139—140°.

4.515 mg Sbst.: 11.705 mg CO₂, 2.485 mg H₂O. — 6.510 mg Sbst.: 2.049 mg AgBr. —
24.070 mg Sbst.: 0.89 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.83, H 6.31, Br 14.28, aktiv H 0.18, H(Zahl) 1.

Gef. „ 70.70, „ 6.16, „ 14.18, „ 0.17, „ 0.93.

VII) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydroisochavibetol-isobutyläther:
Aus 90-proz. Aceton umkrystallisiert. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens
aus Aceton schmolz der Stoff bei 124—127° unter Bildung einer weißen
Trübung und wurde bei 134—135° klar. Tafeln.

3.586 mg Sbst.: 9.285 mg CO₂, 2.005 mg H₂O. — 5.108 mg Sbst.: 1.694 mg AgBr. —
25.110 mg Sbst.: 0.88 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.83, H 6.31, Br 14.28, aktiv H 0.18, H(Zahl) 1.

Gef. „ 70.55, „ 6.21, „ 14.11, „ 0.18, „ 0.99.

Aus der Umkrystallisationsmutterlauge haben wir eine kleine Menge
säulenförmiger Krystalle bekommen, die bei 114° schmolzen (weiße Trübung)
und bei 124° klar wurden (unt. langsamer Zers.). Nach mehrmaliger Um-
krystallisation aus Äthanol zeigte sich kein scharfer Schmp.; die Analyse
ergab:

3.167 mg Sbst.: 8.242 mg CO₂, 1.820 mg H₂O. — 8.526 mg Sbst.: 2.819 mg AgBr.

C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.83, H 6.31, Br 14.28. Gef. C 70.98, H 6.43, Br 14.07.

Der verwendete Isobutyläther war vielleicht nicht einheitlich und ent-
hielt ein wenig *tert.*-Butyläther. Das erhaltene α -Oxy- β -brom-Derivat war
daher vielleicht ein Gemisch von Isobutyl- und ein wenig *tert.*-Butyläther.

VIII) α -Oxy- β -brom-trityl-dihydroisochavibetol-isoamyläther:
Schmp. 155—157° (langsame Zers.).

4.063 mg Sbst.: 10.643 mg CO₂, 2.487 mg H₂O. — 8.358 mg Sbst.: 2.663 mg AgBr. —
23.559 mg Sbst.: 0.88 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₄H₃₇O₃Br. Ber. C 71.19, H 6.50, Br 13.99, aktiv H 0.18, H(Zahl) 1.

Gef. „ 71.10, „ 6.85, „ 13.56, „ 0.17, „ 0.96.