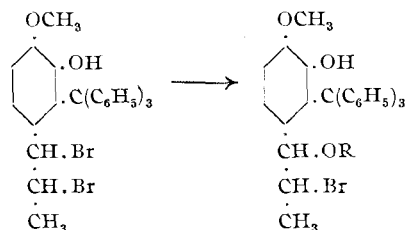


252. Eiichi Funakubo und Taneji Hirotsani: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe, VIII. Mitteil.: Die Beweglichkeit des Bromatoms im Triphenylmethyl-isochavibetol und in dessen Derivaten (IV).

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

Bezüglich der Beweglichkeit des Bromatoms hat der eine von uns (E. F.) in der III.¹⁾ und V.²⁾ Mitteilung berichtet, daß man das Trityl-isochavibetoldibromid durch Erwärmen mit Äthanol oder Methanol auf dem Wasserbade leicht in das α -Äthoxy- oder α -Methoxy-monobromid überführen kann.

Es erschien uns notwendig, zu prüfen, ob auch α -Alkoxy-monobromide durch Behandlung mit höheren Alkoholen dargestellt werden können. Wir erwärmten Triphenylmethyl-isochavibetoldibromid mit *n*-Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl-, *tert*-Butyl-, *n*-Amyl-, Isoamyl und *n*-Hexylalkohol auf dem Wasserbade. Alle diese 8 Alkohole lieferten mit ähnlichem Erfolg die entsprechenden α -Alkoxy-monobromide. Der Leichtigkeitsgrad, mit dem sich α -Alkoxy-monobromid bildet, hängt in gewissem Grade vom Molekulargewicht und dem Verzweigungsgrad ab.



- I. R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
 II. R = $-\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$
 III. R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
 IV. R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$
 V. = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 VI. R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
 VII. R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$
 VIII. R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$

So liefert *tert*-Butylalkohol das entsprechende α -Alkoxy-monobromid sehr leicht, *n*-Butylalkohol etwas schwerer, mit *n*-Hexylalkohol bildet es sich erst nach mehreren Monaten. Wahrscheinlich behindert der entstehende Bromwasserstoff die Krystallisation stark, was aus den Versuchen mit Kaliumcarbonat deutlich wird.

Alle diese α -Alkoxy- β -monobromide sind leicht löslich in Äthanol, Methanol und Benzol und unlöslich in Petroläther.

Behandelt man sie in gleicher Weise mit Methanol oder Äthanol, so werden sie unverändert zurückerhalten. Es ist also sicher, daß weder die α -ständige Alkoxy-Gruppe, noch das β -ständige Bromatom gegen die Alkoxy-Gruppe austauschbar ist.

Hrn. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Kōryō Yakuhin A.-G. in Kōbe, danken wir für die Bereitstellung von Ausgangsmaterial.

Beschreibung der Versuche.

α -Alkoxy- β -brom-trityl-dihydro-isochavibetol: Eine Lösung von 1 g Triphenylmethyl-isochavibetoldibromid in Alkohol wird etwa 3 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, worauf bald Krystallisation einsetzt. Falls nichts auskrystallisiert, muß stark gekühlt werden.

Das auskrystallisierte Monobromid wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus dem entsprechenden Alkohol umkrystallisiert.

¹⁾ E. Funakubo, B. 70, 1983 [1937].

²⁾ E. Funakubo u. T. Matsui, B. 71, 942 [1938].

I) α -*n*-Propyloxy- β -brom-Derivat: Tafeln. Schmp. 160—161° (langsame Zers.).

3.330 mg Sbst.: 8.630 mg CO₂, 1.844 mg H₂O. — 13.445 mg Sbst.: 4.546 mg AgBr. C₃₂H₃₃O₃Br. Ber. C 70.45, H 6.10, Br 14.65. Gef. C 70.68, H 6.20, Br 14.39.

II) α -Isopropyloxy- β -brom-Derivat: Sehr leicht auskrystallisierend. Säulen vom Schmp. 159—160° (langsame Zers.).

3.419 mg Sbst.: 8.853 mg CO₂, 1.808 mg H₂O. — 15.211 mg Sbst.: 5.245 mg AgBr. C₃₂H₃₃O₃Br. Ber. C 70.45, H 6.10, Br 14.65. Gef. C 70.62, H 5.92, Br 14.67.

Auch bei bis zu 30 Min. langem Erwärmen erhält man die gleiche Substanz.

III) α -*n*-Butyloxy- β -brom-Derivat: Ziemlich schwer auskrystallisierend. Feine Säulchen. Schmp. 145—146° (langsame Zers.).

4.682 mg Sbst.: 12.149 mg CO₂, 2.594 mg H₂O. — 13.417 mg Sbst.: 4.465 mg AgBr. C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.83, H 6.31, Br 14.28. Gef. C 70.78, H 6.21, Br 14.26.

IV) α -Isobutyloxy- β -brom-Derivat: Leichter auskrystallisierend als das α -*n*-Butyloxy- β -brom-Derivat. Nadeln vom Schmp. 160° (langsame Zers.).

3.843 mg Sbst.: 9.973 mg CO₂, 2.155 mg H₂O. — 13.753 mg Sbst.: 4.628 mg AgBr. C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.83, H 6.31, Br 14.28. Gef. C 70.78, H 6.42, Br 14.32.

V) α -*tert.*-Butyloxy- β -brom-Derivat: Sehr leicht auskrystallisierende Säulen. Schmp. 179—180° (Zers.).

4.252 mg Sbst.: 11.032 mg CO₂, 2.332 mg H₂O. — 14.160 mg Sbst.: 4.754 mg AgBr. C₃₃H₃₅O₃Br. Ber. C 70.83, H 6.31, Br 14.28. Gef. C 70.75, H 6.14, Br 14.29.

VI) α -*n*-Amyloxy- β -brom-Derivat: Schwer auskrystallisierende Säulen. Schmp. 159—160°.

3.104 mg Sbst.: 8.104 mg CO₂, 1.777 mg H₂O. — 15.329 mg Sbst.: 5.038 mg AgBr. C₃₄H₃₇O₃Br. Ber. C 71.19, H 6.50, Br 13.93. Gef. C 71.22, H 6.41, Br 13.99.

VII) α -Isoamyloxy- β -brom-Derivat: Schwer auskrystallisierende feine Nadelchen vom Schmp. 116° (man muß über Nacht stehen lassen).

3.418 mg Sbst.: 8.914 mg CO₂, 2.055 mg H₂O. — 13.636 mg Sbst.: 4.309 mg AgBr. C₃₄H₃₇O₃Br. Ber. C 71.19, H 6.50, Br 13.93. Gef. C 71.13, H 6.73, Br 13.48.

VIII) α -*n*-Hexyloxy- β -brom-Derivat: Behandelt man das Dibromid mit *n*-Hexylalkohol wie oben beschrieben, so krystallisiert nichts aus. Nach Versetzen mit 10 ccm Petroläther bemerkt man erst nach einer Woche wenige Krystalle am Gefäßboden. Nach mehreren Monaten ist fast alles auskrystallisiert. Ziemlich schwierig aus Methanol umkrystallisierbare Säulen. Schmp. 135—137°.

3.284 mg Sbst.: 8.607 mg CO₂, 2.013 mg H₂O. — 12.538 mg Sbst.: 3.954 mg AgBr. C₃₅H₃₈O₃Br. Ber. C 71.57, H 6.69, Br 13.60. Gef. C 71.48, H 6.86, Br 13.42.

Ein schneller auskrystallisierendes Präparat erhält man nach folgender Vorschrift: Die schon auf dem Wasserbade erwärmte *n*-Hexylalkohol-Lösung des Dibromids versetzt man mit pulverisiertem wasserfreiem Kaliumcarbonat, um frei werdenden Bromwasserstoff zu neutralisieren, und äthert aus, nachdem das überschüssige Kaliumcarbonat und das entstandene Bromkali in viel Wasser gelöst worden ist. Der Ätherextrakt wird mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und abgedampft. Die zurückgebliebene hellgelbe Alkohollösung wird zunächst mit wenig Petroläther versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag ist sehr wenig, nach einer Woche aber fast alles auskrystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus Methanol: Schmp. 135—137°. Der Misch-Schmp. mit oben beschriebenem Präparat ist nicht erniedrigt.