

253. Eiichi Funakubo und Genichi Kawasaki: Über Anwendungsversuche des Campheröls, I. Mittel.: Diphenylmethyl-derivate des Isochavibetols (I).

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

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen weiß man schon lange, daß die Phenole und ihre Derivate mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyläther bilden können. Über die Umlagerung der Triphenylmethyl-Gruppe bei dem Helferichschen Verfahren wußte man aber bisher nichts, da die übliche Erhitzungsdauer dabei ziemlich kurz ist, z. B. 3 bis 5 Stdn., und da die angewandten Phenole keine Doppelbindung in der Seitenkette haben. Erhitzt man jedoch länger und wendet Phenole an, die eine Propenyl-Gruppe haben, wie Isochavibetol und Isoeugenol, so kann man eine Umlagerung der Triphenylmethyl-Gruppe beobachten. Die Umlagerung ist also wohl auf die Erhitzungsdauer und den Einfluß der Doppelbindung in der Seitenkette zurückzuführen. Darüber hat der eine von uns (E. F.) schon in der I.¹⁾ und II.²⁾ Mitteilung über die Einführung der Triphenylmethylgruppe berichtet.

Es erschien uns von Interesse, zu prüfen, ob für eine solche Umlagerung die Anwesenheit von drei Arylresten unbedingt erforderlich ist. Wir haben daher zuerst das Verhalten von Diphenylchlormethan gegen Isochavibetol untersucht, und unter Anwendung ähnlicher Verfahren, wie in der I. und II. Mitteilung beschrieben, erhielten wir durch Einwirkung von Diphenylchlormethan auf Isochavibetol in absol. Pyridin ohne Zusatzmittel die folgenden drei neuen Isochavibetolderivate:

Isochavibetol-diphenylmethyläther (I)

Schmp. 105—106°.

Diphenylmethyl-isochavibetol (II)

Schmp. 154.8—155.8°.

Diphenylmethyl-isochavibetol-diphenylmethyläther (III) Schmp. 160—161°.

Die Reaktion verlief aber hier nicht so vollständig wie mit Triphenylchlormethan. Eine beträchtliche Menge des Isochavibetols wurde unverändert wiedergewonnen. Trotzdem ver-

laufen die Ausbeutekurven (s. Abbild. 1) beim Isochavibetol-diphenylmethyläther (I) und Diphenylmethyl-isochavibetol (II) ähnlich wie bei den entsprechenden Triphenylmethyl-Derivaten²⁾. Aus den Kurven geht hervor, daß die Ausbeuten nach 20-stdg. Erhitzen bei beiden Produkten gleich sind und daß die Ausbeute an Äther I mit der Erhitzungsdauer schnell sinkt, diejenige an Verbindung II aber bis zum Maximum nach 50 Stdn. steigt. Es ist also sicher, daß die Umlagerung der Diphenyl-methyl-Gruppe in absol.

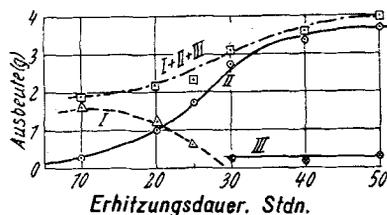


Abbildung 1. Ausb. aus 8.4 g Isochavibetol.

I. Isochavibetol-diphenylmethyläther

II. Diphenylmethyl-isochavibetol

III. Diphenylmethyl-isochavibetol-diphenylmethyläther.

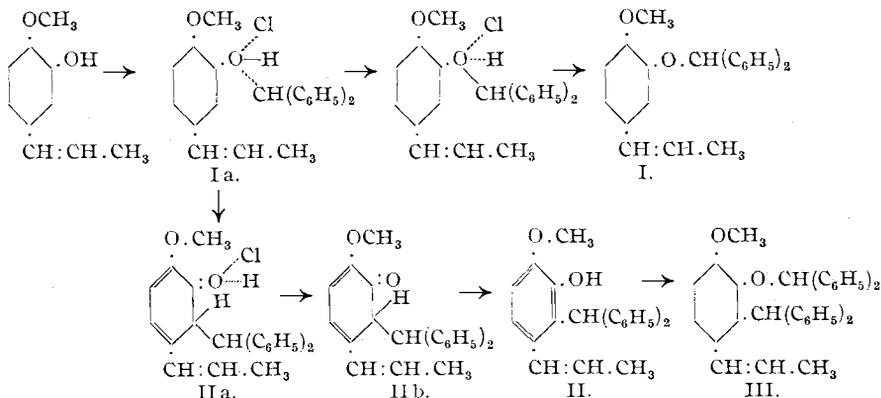
Pyridin-Lösg. ohne Zusatzmittel ebenso stattgefunden hat, wie diejenige der Triphenylmethyl-Gruppe.

¹⁾ E. Funakubo u. T. Hirotsuni, B. **69**, 2123 [1936].

²⁾ E. Funakubo, B. **70**, 1981 [1937].

Das Umlagerungsprodukt enthält eine Diphenylmethyl-Gruppe am Benzolkern und besitzt eine Hydroxyl-Gruppe, was aus dem Verhalten bei der Alkalischmelze (s. Versuchsteil), der Acetylierung, Verseifung und Methylierung hervorgeht. Wegen der sterischen Hinderung der Propenyl- und Methoxyl-Gruppen tritt wahrscheinlich die Diphenylmethyl-Gruppe in *o*-Stellung zum OH ein.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus schlagen wir folgende Erklärung vor:

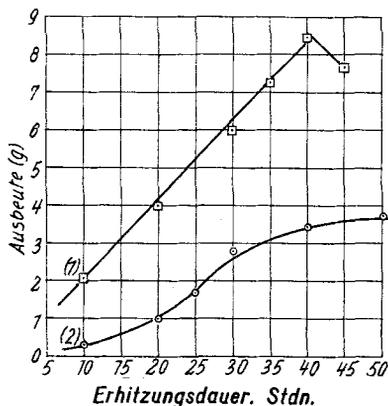


Werden Isochavibetol und Diphenylchlormethan in Pyridinlösung erhitzt, so entsteht zuerst das Oxoniumsalz (Ia). Bei kurzem Erhitzen wirkt Pyridin so, daß Chlorwasserstoff abgespalten wird unter Bildung von I. Bei längerem Erhitzen, also Zuführung großer Energiemengen, verläuft die Reaktion so, daß die Diphenylmethyl-Gruppe sich umlagert, bevor Chlorwasserstoff abgespalten wird, und so wird über IIb dann II gebildet.

Die Umlagerung der Diphenylmethyl-Gruppe haben P. Schorigin³⁾ u. J. van Alphen⁵⁾ schon beschrieben. Sie wurde aber durch Einwirkung von Benzhydrol auf Phenole in Eisessig-Schwefelsäure-Lösung oder Diphenylchlormethan auf Phenole in Anwesenheit von Chlorzink ausgeführt und nicht auf oben beschriebene Art.

Das Mengenverhältnis der Ausbeuten in beiden Fällen zeigt deutlich, wie schwer die Umlagerung der Diphenylmethyl-Gruppe gegenüber der der Triphenylmethyl-Gruppe vor sich geht (s. Abbild. 2).

Diese Unterschiede kommen von der Negativitätsdifferenz der Triphenylmethyl- und Diphenylmethyl-Gruppe.



Abbild. 2. Ausb. aus 8,4 g Isochavibetol

I. Triphenylmethyl-isochavibetol

II. Diphenylmethyl-isochavibetol

³⁾ B. 59, 2502 [1926].

⁴⁾ B. 61, 2516 [1928].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 799 [1927].

Ein dem Diphenylmethyl-isochavibetol-diphenylmethyläther (III) entsprechender Äther konnte beim Triphenylchlormethan nicht isoliert werden, wahrscheinlich wegen des größeren Gewichts und der größeren Raumerfüllung der Triphenylmethyl-Gruppe. Zugleich ist dies ein Beweis, daß die Triphenylmethyl- und Diphenylmethyl-Gruppe die *o*-Stellung zum Hydroxyl besetzen.

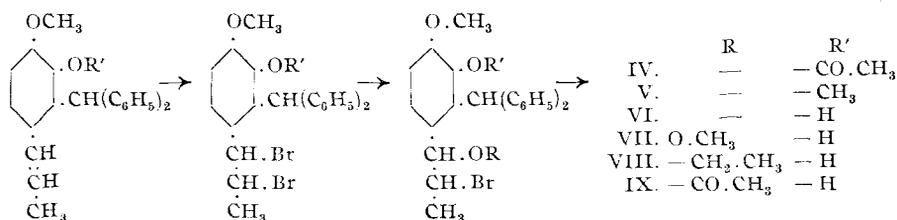
Diphenylmethyl-isochavibetol nimmt sehr leicht die berechnete Menge Brom in Äther-Lösung bei Zimmertemperatur auf und liefert das entsprechende Dibromid (Schmp. 160—160.5°, Br 32.60%).

Kocht man dieses Dibromid mit Methanol, so erhält man sehr leicht eine Verbindung vom Schmp. 161—165° (Br 18.25, 17.99%). Mit Äthanol entsteht ein Stoff vom Schmp. 124.2—126.2° (Br 17.46%). Ferner kann man eine Verbindung vom Schmp. 153.7—154.8° (Br 16.53, 16.50%) durch Einwirkung von Eisessig auf dem Wasserbade während nur 10—20 Min. bekommen. Sie haben die Zusammensetzung C₂₄H₂₅O₃Br (Br 18.11%), C₂₅H₂₇O₃Br (Br 17.55%) und C₂₅H₂₅O₄Br (Br 17.03%).

Der reaktionserleichternde Einfluß der Diphenylmethyl-Gruppe macht ein Bromatom sehr beweglich, und dieses kann dann, ähnlich wie es der eine von uns in der III. Mitteilung für die Triphenylmethyl-Gruppe beschrieben hat, gegen eine Alkoxy- oder Acetoxy-Gruppe ausgetauscht werden.

In gleicher Weise, wie in der VII. Mitteilung für die entsprechende Triphenylmethylverbindung beschrieben, konnten wir zeigen, daß das aktive Bromatom die α -Stellung einnimmt.

Frl. Kazu Torii danken wir an dieser Stelle für ihre Bromanalyse. Isochavibetol wurde von Hrn. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Kōryō Yakuhin A.-G. in Kōbe, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Für die großzügige Unterstützung, welche unsere Untersuchung ermöglichte, sagen wir „Taniguchi Kōgiyo Shōrei-Kai“ unseren verbindlichsten Dank.



Beschreibung der Versuche.

8.4 g Isochavibetol werden mit 9.2 g Diphenylchlormethan in wasserfreiem Pyridin unter Feuchtigkeitsabschluß 5—50 Stdn. am Rückflußkühler auf 150° auf dem Ölbad erhitzt und dann in Eiswasser eingegossen; man erhält ein dunkelrotes Harz, das zur Entfernung von Pyridin mehrmals mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen wird. Dieses Harz wird in Äther gelöst, der Ätherextrakt mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und mit verd. Natronlauge geschüttelt. Man erhält drei Schichten; eine ätherische Lösung, eine dunkelrote zähe Masse (Mittelschicht) und eine Natronlauge-schicht.

Diese drei Schichten werden sofort abgetrennt und wie folgt behandelt.

Ätherische Lösung.

Die ätherische Lösung wird nochmals mit Natronlauge, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol oder Petroläther gekocht, filtriert und mit demselben Lösungsmittel ausgewaschen; man erhält dann weiße Krystalle von Isochavibetol-diphenylmethyläther (I). Nach Umkrystallisieren aus Methanol bekommt man weiße Nadelchen vom Schmp. 105—106°.

3.3105 mg Sbst.: 9.49 mg CO₂, 1.96 mg H₂O.

C₂₃H₂₂O₂. Ber. C 83.59, H 6.72. Gef. C 83.33, H 7.01.

Erhitzt man die Pyridinlösung länger als 25 Stdn., so erhält man Diphenylmethyl-isochavibetol-diphenylmethyläther (III) anstatt I. Bei 25-stdg. Erhitzen entsteht ein Gemisch von I und III.

Diphenylmethyl-isochavibetol-diphenylmethyläther (III).

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol oder Petroläther schmilzt er bei 160—161°. Nadeln.

3.043, 3.081 mg Sbst.: 9.71, 9.82 mg CO₂, 1.85, 1.85 mg H₂O.

C₃₆H₃₂O₂. Ber. C 87.02, H 6.45. Gef. C 87.02, 86.92, H 6.75, 6.66.

Die Alkali-Schicht.

Die natronalkalische Lösung, die die dritte Schicht bildet, wird mit dem Waschkalkali der ätherischen Schicht vermischt und mit Salzsäure angesäuert; man bekommt einen Niederschlag, der gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkrystallisiert wird. Schmp. 94—95°. Mischschmp. mit Isochavibetol (Schmp. 95°): 94—95.5°. Es handelt sich daher sicher um Ausgangsmaterial.

Die Mittelschicht.

Die dunkelrote zähe Masse wird sofort mit Salzsäure angesäuert; man gewinnt einen weißen, krystallinischen Niederschlag. Ohne zu filtrieren wird ausgeäthert, gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das Ausgeschiedene bildet nach 2-maligen Umkrystallisieren aus Methanol oder Äthanol farblose Nadeln von Schmp. 154.8—155.8°.

4.974, 3.769, 3.145, 3.140 mg Sbst.: 15.29, 11.52, 9.63, 9.60 mg CO₂, 2.86, 2.16, 1.99, 1.98 mg H₂O. — 11.404 mg Sbst.: 0.752 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₂₃H₂₂O₂. Ber. C 83.59,

H 6.72,

aktiv. H 0.31,

H (Zahl) 1.

Gef. „, 83.82, 83.4, 83.47, 83.39, „, 6.43, 6.4, 7.02, 6.99, aktiv. H 0.30,

H (Zahl) 0.97.

Diphenylmethyl-isochavibetol-acetat (IV).

1 g Diphenylmethyl-isochavibetol wird in 3 g Essigsäureanhydrid gelöst, mit 1 g Natiumacetat versetzt, 30 Min. erhitzt und in Eiswasser gegossen. Das Ausgeschiedene erstarrt sofort und bildet nach 1-maligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 122.7—123.2° (unkorr.). Ausb. 0.9 g.

4.323 mg Sbst.: 12.76 mg CO₂, 2.38 mg H₂O.

C₂₅H₂₄O₃. Ber. C 80.60, H 6.50. Gef. C 80.86, H 6.16.

Verseifung des Acetates: Diphenylmethyl-isochavibetol-acetat wird in alkohol. Kalilauge gelöst und 30 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne Krystalle vom Schmp. 153—155°. Die Identität mit Diphenylmethyl-isochavibetol wird durch Mischprobe sichergestellt.

Diphenylmethyl-isochavibetol-methyläther (V).

1 g Diphenylmethyl-isochavibetol wird in 60 ccm Methanol und 1 g Natriumhydroxyd in 4 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 5 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Min. Stehenlassen bei Zimmertemperatur werden 100 ccm Wasser hinzugefügt und auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten krystallisiert Diphenylmethyl-isochavibetol-methyläther aus, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Schmp. 115.5—116.5°.

4.465 mg Sbst.: 13.62 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.

C₂₄H₂₄O₂. Ber. C 83.68, H 7.03. Gef. C 83.55, H 6.54.

Diphenylmethyl-isochavibetol-dibromid (VI).

Eine Lösung von 1.7 g Diphenylmethyl-isochavibetol in 80 ccm Äther wird mit 0.8 g Brom in 10 ccm Äther tropfenweise versetzt. Das Gemisch wird 30 Min. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, mit verd. Natriumbisulfitleuge und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dem Abdampfrückstand entzieht man das Dibromid mit Äther, nachher wird es aus wenig Äther umkrystallisiert. Schmp. 160—160.5°. Ausb. 1.7 g.

8.114 mg Sbst.: 6.25 mg AgBr. — 19.701 mg Sbst.: 0.20 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₂₃H₂₂O₂Br₂. Ber. Br 32.60, aktiv. H 0.21, H (Zahl) 1.

Gef. „ 32.76, „ 0.20, „ 0.98.

α-Methoxy-β-brom-diphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (VII).

Diphenylmethyl-isochavibetol-dibromid wird in wenig Methanol etwa 10—20 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten krystallisiert die α-Methoxy-β-brom-Verbindung aus, die aus Methanol durch Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 161—165°.

9.854 mg Sbst.: 4.23 mg AgBr. — 16.75 mg Sbst.: 0.91 ccm CH₄ (0°, 160 mm).

C₂₄H₂₅O₃Br. Ber. Br 18.11, aktiv. H 0.23, H (Zahl) 1.

Gef. „ 18.25, „ 0.24, „ 1.08.

α-Äthoxy-β-brom-diphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (VIII).

Behandelt man Diphenylmethyl-isochavibetol-dibromid mit Äthanol genau so wie bei der entspr. Umsetzung mit Methanol, so erhält man α-Äthoxy-β-brom-diphenylmethyl-dihydro-isochavibetol in guter Ausbeute. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol schmilzt es bei 124.2—126.2°.

8.711 mg Sbst.: 3.57 mg AgBr. — 15.064 mg Sbst.: 0.77 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₂₅H₂₇O₃Br. Ber. Br 17.55, aktiv. H 0.22, H (Zahl) 1.

Gef. „ 17.46, „ 0.23, „ 1.04.

α -Acetoxy- β -brom-diphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (IX).

Diphenylmethyl-isochavibetol-dibromid wird in wenig Eisessig etwa 20 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert das Acetoxy-monobromid bald aus, das aus Äther umkristallisiert wird. Schmp. 153.7—154.8° (Zers.).

15.860, 11.360 mg Sbst.: 6.16, 4.41 mg AgBr. — 15.411 mg Sbst.: 0.75 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C ₂₅ H ₂₅ O ₄ Br.	Ber. Br 17.03,	aktiv. H 0.22,	H (Zahl) 1.
	Gef. „ 16.53, 16.50,	„ 0.22,	„ 1.02.

Alkalischemelzen.

0.5 g Diphenylmethyl-isochavibetol (Schmp. 154—155°) werden in Alkohol gelöst, mit 4 g Kaliumhydroxyd und 6 ccm Wasser versetzt, 20 Min. auf 200—238° erhitzt und nach dem Erkalten mit viel Wasser behandelt. Nach gutem Auswaschen wird die unlösliche Substanz auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und nochmals mit Wasser gewaschen, dann wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 153—155°. Ausb. 0.4 g.

Die Mischprobe mit Diphenylmethyl-isochavibetol zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Es handelt sich daher wahrscheinlich um Ausgangsmaterial.

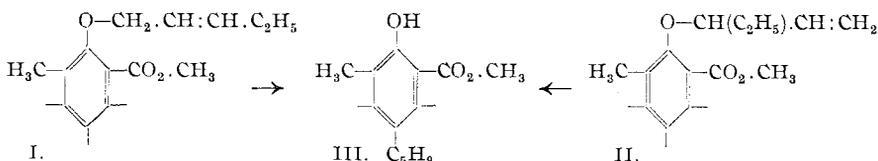
254. Otto Mumm und Jürgen Diederichsen: Versuche zur Theorie der Allyl-Umlagerung (III. Mitteil.*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli 1939.)

In unserer vorigen Mitteilung über die Theorie der Allyl-Umlagerung*) hatten wir den Nachweis erbracht, daß bei der Umlagerung eines Phenylallyl-äthers in das isomere *p*-Allyl-phenol der wandernde Rest nach der Umlagerung keineswegs immer, wie bis dahin angenommen worden war, mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden zu sein braucht, wie vorher. Ebenso wie bei der Wanderung des ungesättigten Restes in die *o*-Stellung regelmäßig, erfolgt in bestimmten Fällen vielmehr auch hier ein „Umklappen“.

Umlagerungsversuche mit dem *o*-Kresotinsäure-methylester- γ -äthylallyl-äther (I) und dem damit isomeren α -äthylallyl-äther (II) hatten uns nämlich ein und dasselbe *p*-Äthylallyl-phenol, den 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallylbenzoesäure-methylester (III) geliefert.



Die Annahme eines intermediären Zerfalls in freie Radikale, wofür wir gute Gründe beigebracht hatten, macht diesen Reaktionsverlauf verständlich,

*) II. Mitteil.: O. Mumm, H. Hornhardt u. J. Diederichsen, B. 72, 100 [1939].