

Base bildet ein farbloses Öl von nicht unangenehmem Geruch und siedet bei 96°/15 mm.

0.1388 g Sbst.: 0.3945 g CO<sub>2</sub>, 0.1808 g H<sub>2</sub>O. — 0.1759 g Sbst.: 11.1 ccm N<sub>2</sub> (20°, 761 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 77.74, H 14.70, N 7.56.

Gef. „ 77.5, „ 14.6, „ 7.4.

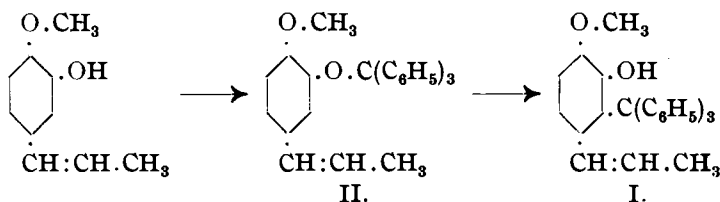
Das Hydrochlorid bildet Nadeln vom Schmp. 186—187°.

Das Jodmethylat krystallisiert aus Essigester in feinen Blättchen vom Schmp. 242°<sup>20)</sup>.

### 389. Eiichi Funakubo und Taneji Hirotani: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]  
(Eingegangen am 5. August 1936.)

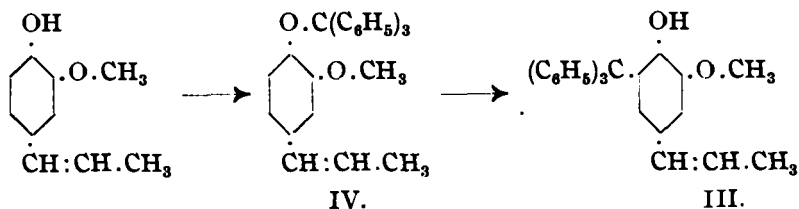
Bei der Umsetzung von Isochavibetol mit Triphenylmethylchlorid in Pyridin-Lösung nach dem Helferichschen Verfahren erhält man zwei Hauptprodukte und ein Nebenprodukt (K<sub>1</sub>). Das eine der Hauptprodukte wird aus Methanol, Benzol und Eisessig umkrystallisiert und durch Acetylierung und Verseifung gereinigt. Auf Grund der Analysen hat es die Zusammensetzung C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> und besitzt eine phenolische Hydroxyl-, eine Methoxylgruppe und in der Seitenkette eine Doppelbindung. Diese Substanz liefert ein Acetat, einen Methyläther, ein Benzoat und ein Phenyl-urethan. Nach diesen Ergebnissen ist ihre Struktur als Triphenylmethyl-isochavibetol gesichert; dieses enthält eine Tritylgruppe am Benzolkern, was aus dem Verhalten bei der Alkalischmelze (s. Versuchsteil) hervorgeht. Das andere Hauptprodukt besitzt eine Methoxylgruppe und eine Doppelbindung in der Seitenkette, aber keine phenolische Hydroxylgruppe, da es kein Acetat und keinen Methyläther gibt. Es hat die gleiche Zusammensetzung wie das andere Hauptprodukt und ist Isochavibetol-triphenylmethyläther. Das Ergebnis der 14—42-stdg. Umsetzung bei 140—160° zeigt, daß die Ausbeute an Triphenylmethyl-isochavibetol mit der Erwärmdauer steigt, diejenige an Isochavibetol-trityläther aber sinkt. Die Ausbeute an Trityl-isochavibetol beträgt etwa 30—35% und an Isochavibetol-äther etwa 30—38%. Dieses Ergebnis stimmt überein mit dem Befund von P. Schorigin<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Tritylchlorid auf Kaliumphenolat.



<sup>20)</sup> B. 62, 236 [1929].

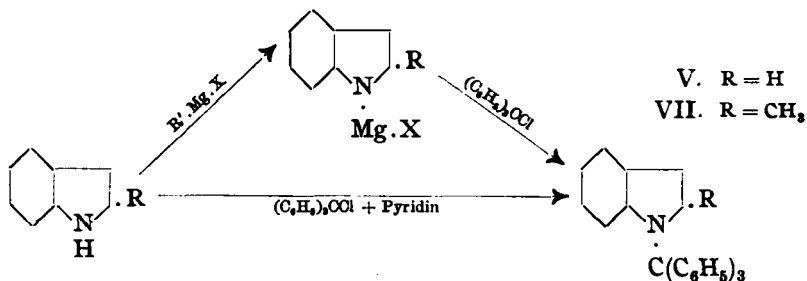
<sup>1)</sup> B. 59, 2502 [1926].

Das gleiche Verhalten kann man bei Isoeugenol feststellen.



Bei der Einwirkung von Tritylchlorid auf Phenol in alkalischem Medium, z. B. in Pyridin, fand Alphen<sup>2)</sup>, daß die Tritylgruppe in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe tritt. D. v. N. Hardy<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß die Tritylgruppe gewöhnlich in *p*-Stellung eintritt, gelegentlich aber auch in *o*-Stellung zur Hydroxyl- oder Methoxygruppe. Beim Isochavibetol und Isoeugenol, die eine Doppelbindung in der Seitenkette besitzen, kommt die Möglichkeit hinzu, daß das Tritylchlorid sich an die ungesättigte Bindung anlagert. Aber solche Anlagerungsprodukte habe ich noch nicht isolieren können. Wegen der sterischen Hinderung der Propenylgruppe muß die Tritylgruppe in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe treten. Über die Haftfestigkeit der Tritylgruppe in dieser Stellung werde ich nächstens berichten.

Beim Indol und seinen Derivaten konnte ich eine interessante Beobachtung machen. Indol liefert bei der Grignardschen Reaktion bekanntlich  $\beta$ -Verbindungen. Wenn man aber Triphenylmethyl-chlorid auf Indol in Pyridin oder auf Indol-magnesiumjodid in Äther einwirken läßt, bekommt man in beiden Fällen die *N*-Verbindung. Das Gleiche gilt für das  $\alpha$ -Methyl-indol.



Über die Nebenprodukte werde ich später Mitteilung machen.

Hrn. Dr. K. Ono, Direktor der Nippon Koryo Yakuhin A.-G. in Kobe, die uns für die Versuche eine große Menge Isochavibetol und Isoeugenol zur Verfügung gestellt hat, danken wir herzlich für die Spende. Ebenfalls danken wir Hrn. Dr. M. Imoto für seine Bemühungen sowie den HHrn. Dr. E. Higuchi und Dr. N. Tokura für ihre Mitarbeit.

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **1927**, 46, 799.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **1929**, 1000.

## Beschreibung der Versuche.

## I) Triphenylmethyl-isochavibetol.

16.5 g Isochavibetol werden mit 27.9 g Triphenylmethyl-chlorid in 80 ccm wasserfreiem Pyridin unter Feuchtigkeitsabschluß 28 Stdn. am Rückflußkühler auf 155° erhitzt und dann in Eiswasser eingegossen; man erhält ein dunkelrotes Harz, das zur Entfernung von Pyridin mehrmals mit verd. Salzsäure und Wasser ausgewaschen wird. Dieses Harz wird nun in Äther gelöst; eine sehr schwer lösliche Substanz ( $K_1$ ) bleibt zurück. Der ätherische Extrakt wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und mit verd. Natronlauge geschüttelt. Man erhält 3 Schichten; eine ätherische Lösung, eine dunkelrote, zähe Masse und eine natronalkalische Lösung. Die dunkelrote Masse wird sofort herausgenommen und mit Salzsäure angesäuert; man gewinnt einen weißen, krystallinischen Niederschlag. Ohne zu filtrieren wird ausgeäthert; der ätherische Extrakt enthält das Triphenylmethyl-isochavibetol, das zur Reinigung mit viel Alkohol zerrieben wird. Ausbeute 8 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Methanol, Benzol oder Eisessig schmilzt es bei 184—185° (unkorr.).

4.120, 3.984 mg Sbst. (aus Methanol): 12.94, 12.53 mg  $\text{CO}_2$ , 2.40, 2.30 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.761, 4.075, 3.615 mg Sbst. (aus Eisessig): 11.844, 12.803, 11.357 mg  $\text{CO}_2$ , 2.138, 2.287, 2.397 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.162 mg Sbst.: 2.043 mg AgJ. — 46.6 mg Sbst.: 6.698 ccm  $n_{10}^{\text{D}}$ -Thiosulfat (nach Vieböck). — 9.569, 10.217 mg Sbst.: 0.51, 0.41 ccm  $\text{CH}_4$  (0°, 760 mm). — 0.0113 g Sbst. in 0.1105 g Campher:  $\Delta = 10.0^\circ$ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2$ .

Ber. C 85.67,	H 6.45,	$\text{OCH}_3$ 7.64,	OH 4.19,	Mol.-Gew. 406
Gef. „ 85.65, 85.77,	„ 6.52, 6.46,	„ 6.49, 7.44,	„ 4.07, 3.54,	„ 388
85.89, 85.69, 85.68,	6.36, 6.28, 7.43.			

## a) Acetyl-triphenylmethyl-isochavibetol.

1 g Triphenylmethyl-isochavibetol wird in 3 g Essigsäureanhydrid gelöst, mit 1 g Natriumacetat versetzt, 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und in Eiswasser gegossen. Das Ausgeschiedene erstarrt sofort und bildet nach 2-maligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 175.5—176° (unkorr.). Ausbeute 0.9 g.

0.1819 g Sbst.: 0.5518 g  $\text{CO}_2$ , 0.1047 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.408, 5.063 mg Sbst.: 16.50, 15.42 mg  $\text{CO}_2$ , 3.13, 2.87 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 7.739, 9.240 mg Sbst.: 9.34, 13.55 ccm  $n_{100}^{\text{D}}$ -Thiosulfat (nach Vieböck).

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_3$ . Ber. C 83.00,

H 6.30,

$\text{OCH}_3$  6.92.

Gef. „ 82.73, 83.21, 83.06, „ 6.44, 6.48, 6.34, „ 6.24, 7.58.

## b) Verseifung des Acetates.

0.15 g Acetyl-triphenylmethyl-isochavibetol werden in alkohol. Lauge gelöst und 1½ Stdn. 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. 184.5—185°. Die Identität mit Triphenylmethyl-isochavibetol wird durch Mischprobe sichergestellt.

3.570 mg Sbst.: 11.23 mg  $\text{CO}_2$ , 2.11 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 14.402, 6.399 mg Sbst.: 0.69, 0.38 ccm  $\text{CH}_4$  (0°, 760 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . Ber. C 85.67, H 6.45, OH 4.19.

Gef. „ 85.80, „ 6.62, „ 4.31, 4.32.

## c) Methyl-triphenylmethyl-isochavibetol.

0.1 g Triphenylmethyl-isochavibetol wird in 60 ccm Methanol und 0.1 g Natriumhydroxyd in 4 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 5 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur werden 100 ccm Wasser hinzugefügt und auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten krystallisiert Methyl-triphenylmethyl-isochavibetol aus, das 2-mal aus Eisessig und 1-mal aus Methanol umgelöst wird. Schmp. 168—169° (unkorr.). Ausbeute 0.5 g.

4.321, 4.173 mg Sbst.: 13.54, 13.08 mg CO<sub>2</sub>, 2.56, 2.57 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1230 g Sbst.: 0.3853 g CO<sub>2</sub>, 0.0828 g H<sub>2</sub>O. — 7.839, 6.149 mg Sbst.: 8.41, 6.86 mg AgJ.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.71, H 6.72, OCH<sub>3</sub> 14.77.

Gef. „ 85.46, 85.48, 85.43, „ 6.63, 6.89, 7.53, „ 14.18, 14.74.

## d) Benzoyl-triphenylmethyl-isochavibetol.

1.5 g Triphenylmethyl-isochavibetol werden in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur mit 3 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen wird die Lösung vorsichtig in viel Wasser gegossen. Dabei fällt ein weißes, harziges Produkt aus, das mit Äther extrahiert wird. Die ätherische Lösung wird mit verd. Salzsäure und Wasser gut gewaschen, nochmals zur Entfernung der Benzoesäure mit verd. Lauge geschüttelt, gewaschen, getrocknet und stark eingengt. Dann scheiden sich sofort feine Nadeln aus, die 2-mal aus 95-proz. Alkohol umgelöst werden. Schmp. 168.5—169° (unkorr.).

4.142, 4.267 mg Sbst.: 12.80, 13.21 mg CO<sub>2</sub>, 2.21, 2.27 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 84.67, H 5.93.

Gef. „ 84.28, 84.43, „ 5.99, 6.11.

## e) Triphenylmethyl-isochavibetol-phenylurethan.

1 g Triphenylmethyl-isochavibetol wird mit 1.5 g Phenylisocyanat unter Feuchtigkeitsabschluß 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Das Phenylurethan-Derivat krystallisiert direkt aus und wird nach mehrmaligem Auswaschen mit Benzol aus viel Aceton umkrystallisiert. Schmp. 215.8—217° (unkorr.). Ausbeute 0.9 g.

4.200 mg Sbst.: 12.68 mg CO<sub>2</sub>, 2.37 mg H<sub>2</sub>O. — 21.627 mg Sbst.: 0.552 ccm N<sub>2</sub> (11°, 769 mm); 29.749 mg Sbst.: 0.679 ccm N<sub>2</sub> (12°, 769 mm); 20.368 mg Sbst.: 0.502 ccm N<sub>2</sub> (11°, 771 mm). — 9.474 mg Sbst.: 12.06 ccm n<sub>100</sub>-Thiosulfat (nach Vieböck).

C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 82.24, H 5.95, N 2.67, OCH<sub>3</sub> 5.91.

Gef. „ 82.34, „ 6.31, „ 3.05, 2.71, 2.95, „ 6.58.

Die Krystalle sind ziemlich löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Eisessig und Petroläther.

## f) Behandlung von Triphenylmethyl-isochavibetol mit Jodwasserstoffsäure.

2 g Triphenylmethyl-isochavibetol werden mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) 18 Stdn. auf 150° erhitzt und nach dem Abkühlen in Wasser gegossen; hierbei scheidet sich ein Öl aus, das sofort erstarrt. Schmp. 93—96° (Sintern bei 71°). Ausbeute 1.8 g. Sehr leicht löslich in

Methylalkohol, Alkohol, Benzol und Aceton, schwer löslich in Petroläther und Benzin. Die Verbindung krystallisiert schwer.

Diacetyl-Derivat: 0.5 g Substanz werden in 3 g Essigsäureanhydrid gelöst, mit 0.5 g Natriumacetat versetzt, 1 Stde. erhitzt und in Eiswasser gegossen. Das Ausgeschiedene wird mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 187—188° (unkorr.). Ausbeute 0.4 g. Mischschmelzp. mit Acetyl-triphenylmethyl-isochavibetol (Schmp. 175.5—176°): 152—167°. Es ist also nicht identisch mit ihm.

3.992, 4.128 mg Sbst.: 11.80, 12.25 mg CO<sub>2</sub>, 2.20, 2.25 mg H<sub>2</sub>O. — 7.941, 7.984 mg Sbst.: 3.23, 3.24 ccm  $n_{D100}$ -NaOH.

C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. C 80.64,	H 5.93,	CH <sub>3</sub> CO 18.07.
C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. C 80.30,	H 6.32,	CH <sub>3</sub> CO 17.99.
Gef. „	80.62, 80.93, „	6.17, 6.10, „	17.50, 17.45.

Dimethyl-Derivat: 0.5 g Substanz werden in 5 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge gelöst und unter Zusatz von 1.7 g Dimethylsulfat geschüttelt. Nach 1-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und der Äther-Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 132—137° (unkorr.). Mischschmp. mit Methyl-triphenylmethyl-isochavibetol (Schmp. 168—169°): 98—120°.

4.372, 4.281 mg Sbst.: 13.61, 13.35 mg CO<sub>2</sub>, 2.67, 2.67 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1245 g Sbst.: 0.3880 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> .	Ber. C 85.67,	H 6.72.
C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> .	Ber. C 85.26,	H 7.16.
Gef. „	84.90, 85.07, 85.00, „	6.83, 6.88, 7.20.

Die natronalkalische Lösung, die die dritte Schicht bildet, wird mit Salzsäure angesäuert; man bekommt einen Niederschlag, der gewaschen, getrocknet und aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 94.5—95.5°; 1.7 g. Mischschmp. mit Isochavibetol (Schmp. 95°): 95—95.5°. Es handelt sich daher wahrscheinlich um Ausgangsmaterial.

#### g) Alkalischmelzen.

1 g Triphenylmethyl-isochavibetol wird in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 8 g Kaliumhydroxyd und 10 ccm Wasser versetzt, 20 Min. auf 234° bis 246° erhitzt und nach dem Erkalten mit viel Wasser behandelt. Zur Entfernung der Kalilauge muß man mehrmals mit Wasser gut waschen; die unlösliche Substanz wird mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und nochmals mit Wasser gewaschen, dann wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 184.5°. Ausbeute 0.95 g. Die Mischprobe mit Triphenylmethyl-isochavibetol zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

#### II) Isochavibetol-triphenylmethyl-äther.

Die erste ätherische Lösung wird nochmals mit Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird mit viel Alkohol gekocht, filtriert und mit viel heißem Alkohol ausgewaschen; man erhält dann weiße Krystalle von Isochavibetol-triphenylmethyläther. Ausbeute 1.2 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Aceton schmilzt Isochavibetol-triphenylmethyläther bei

207—209° (unkorr.). Leicht löslich in der Wärme in Äther, Petroläther, Benzol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

0.1969 g Sbst.: 0.6164 g CO<sub>2</sub>, 0.1115 g H<sub>2</sub>O. — 3.261 mg Sbst.: 10.25 mg CO<sub>2</sub>, 1.89 mg H<sub>2</sub>O. — 9.240, 9.426 mg Sbst.: 13.55, 14.06 mg *n*<sub>100</sub>-Thiosulfat (nach Vieböck). — 3.677 mg Sbst. in 40.658 mg Campher: Δ = 9.5°.

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.67, H 6.45, OCH<sub>3</sub> 7.64, Mol.-Gew. 406.  
Gef. „ 85.37, 85.73, „ 6.34, 6.49, „ 7.58, 7.71, „ 381.

Das alkohol. Filtrat gibt nach dem Abdampfen eine krystallinische Substanz (7.2 g), Schmp. 157—159°, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 160—162° (unkorr.) schmilzt.

0.879 g Sbst.: 0.2834 g CO<sub>2</sub>, 0.0354 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>OH. Ber. C 87.7, H 6.1. Gef. C 87.9, H 6.3.

Der Mischschmelzpunkt mit Triphenylmethyl-carbinol zeigt keine Depression.

### III) Triphenylmethyl-isoeugenol.

16.5 g Isoeugenol werden mit 27.9 g Triphenylmethyl-chlorid in 80 ccm wasserfreiem Pyridin unter Feuchtigkeitsabschluß 14 Stdn. am Rückflußkühler auf 150° erhitzt, 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 nun in Äther gelöst; eine sehr schwer lösliche Substanz (K<sub>2</sub>) bleibt zurück. Der ätherische Extrakt wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und mit verd. Lauge geschüttelt. Die alkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert; man erhält ein dunkles Öl, das sofort erstarrt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird es solange mit siedendem Alkohol extrahiert, bis der Alkohol nicht mehr gefärbt wird. Der Rückstand ergibt dann feine, weiße Krystalle, die nach dem Umlösen aus Aceton bei 208—209° (unkorr.) schmelzen. Ausbeute 6 g.

0.1164 g Sbst.: 0.3668 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O. — 0.1947, 0.1813 g Sbst.: 12.05, 11.15 ccm CH<sub>4</sub> (27°, 757 mm). — 0.0470, 0.0625 g Sbst.: 6.71, 9.33 ccm *n*<sub>10</sub>-Thiosulfat (nach Vieböck). — 0.0098 g Sbst. in 0.0868 g Campher: Δ = 11.5°.

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.67, H 6.45, OH 4.19, OCH<sub>3</sub> 7.64, Mol.-Gew. 406.  
Gef. „ 85.94, „ 6.71, „ 4.13, 4.12, „ 7.38, 7.73, „ 393.

Nach dem Abdampfen der alkohol. Lösung scheiden sich Krystalle aus, die mit Äther und Aceton gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert werden. Schmp. 206—207.5° (unkorr.). Ausbeute 0.95 g. Die Mischprobe mit Triphenylmethyl-isoeugenol zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Wasch-Äther und Wasch-Aceton werden vereinigt und abgedampft; der Rückstand ergibt im Vakuum 4.3 g eines Destillates, das unter 8 mm bei 127—128° siedet. Wahrscheinlich ist es Isoeugenol.

### Acetyl-triphenylmethyl-isoeugenol.

Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid genau so wie bei Triphenylmethyl-isochavibetol liefern 0.5 g Triphenylmethyl-isoeugenol etwa 0.5 g Acetat. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 150—150.5° (unkorr.).

5.577, 4.703 mg Sbst.: 17.09, 14.41 mg CO<sub>2</sub>, 3.57, 2.81 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 83.00, H 6.30.  
Gef. „ 83.57, 83.57, „ 7.16, 6.88.

Verseifung: Das Acetat läßt sich mit alkohol. Lauge zu Triphenylmethyl-iso Eugenol vom Schmp. 208—209° verseifen. Die Mischprobe zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

#### IV) Isoeugenol-triphenylmethyläther.

Die von der alkalischen abgetrennte ätherische Lösung wird mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das zurückbleibende dunkelrote Öl erstarrt unter Eiskühlung; es wird mit viel heißem Alkohol gewaschen und filtriert. Die Krystalle löst man in Aceton und versetzt bis zur dauernden Trübung mit Methylalkohol; zuletzt wird aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 211—212.5° (unkorr.). Ausbeute 3.8 g.

Sie sind sehr leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in heißem Petroläther, ziemlich löslich in heißem Alkohol und unlöslich in Methylalkohol.

4.832, 4.100 mg Sbst.: 15.20, 12.90 mg CO<sub>2</sub>, 2.79, 2.35 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.67, H 6.45.

Gef. „ 85.79, 85.81, „ 6.46, 6.41.

#### V) N-Triphenylmethyl-indol (Pyridin-Methode).

2.3 g Indol werden mit 5.5 g Triphenylmethyl-chlorid in 20 ccm wasserfreiem Pyridin unter Feuchtigkeitsabschluß 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann in Eiswasser eingegossen. Zur Entfernung von Pyridin muß man die zähe Masse mehrmals mit verd. Salzsäure und Wasser auswaschen und dann mit siedendem Alkohol extrahieren, bis der Alkohol nicht mehr gefärbt wird. Der Rückstand ergibt dann fast farblose Krystalle, die nach dem Umlösen aus Alkohol oder Benzol bei 211—212° (unkorr.) schmelzen; Ausbeute 5.6 g (etwa 80% d. Th.).

0.1458 g Sbst.: 0.4823 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.2701 g Sbst.: 9.9 ccm N<sub>2</sub> (31°, 762 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 90.21, H 5.89, N 3.90.

Gef. „ 90.22, „ 5.95, „ 3.96.

N-Triphenylmethyl-indol ist leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton.

#### VI) N-Triphenylmethyl-indol (Grignardsche Methode).

Zur ätherischen Lösung einer berechneten Menge Indol-magnesium-jodid aus 5.9 g Indol werden 14 g Triphenylmethyl-chlorid in absol. Äther unter Eiskühlung tropfenweise zugegeben; die Reaktion beginnt von selbst, die Lösung färbt sich zunächst tiefgrün und am Ende der Reaktion tiefblau. Man erwärmt noch 30 Min. auf dem Wasserbade, hydrolysiert mit Wasser und 2-n. Essigsäure und äthert aus. Beim Abdampfen des getrockneten ätherischen Extraktes verbleibt eine orangefarbige Krystallmasse, die man mit viel Alkohol bei Zimmertemperatur verreibt, bis sie den Alkohol nicht mehr färbt. Nach 2-maligem Umlösen erhält man feine, weiße Krystalle. Schmp. 211.5—212° (unkorr.). Ausbeute 11.7 g.

0.1602, 0.1535 g Sbst.: 0.5258, 0.5066 g CO<sub>2</sub>, 0.0887, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.1831, 0.3300 g Sbst. in 13.1123, 13.1123 g Benzol: Δ = 0.21°, 0.37°. — 0.0237 g Sbst. in 0.3473 g Campher: Δ = 8.00°.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 90.21, H 5.89, Mol.-Gew. 359.

Gef. „ 89.55, 90.01, „ 6.19, 5.82, „ 341, 348, 341.

Die Grignardsche und die Pyridin-Methode ergeben die gleiche Substanz (Mischprobe).

VII) *N*-Triphenylmethyl- $\alpha$ -methyl-indol.

*N*-Triphenylmethyl- $\alpha$ -methyl-indol wurde aus  $\alpha$ -Methyl-indol in entsprechender Weise nach beiden Methoden (Mischprobe) bereitet. Feine, weiße Krystalle, Schmp. 215.5—216° (unkorr.).

0.1363 g Sbst.: 0.4494 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O. — 0.1983 g Sbst.: 6.65 ccm N<sub>2</sub> (31°, 763 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 90.03, H 6.21, N 3.76.  
Gef. „, 89.92, „, 6.76, „, 3.60.

**390. S. N. Danilow und A. M. Hachokidse: Isomerisation der Oxy-aldehyde, VI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Saccharin-Umlagerung der Monosen.**

[Aus d. Laborat. für chem. Verarbeitung d. Cellulose am Leningrader Chem.-technolog. Institut.]

(Eingegangen am 6. Juni 1936.)

Bei Monosen sind epimere Umwandlungen in andere Monosen, sowie auch Isomerisationen zu Saccharinsäuren mit gleicher Zusammensetzung wie die Monosen schon seit langem bekannt. Die gleichen Umwandlungen, und zwar: 1) die Oxyketon- und 2) die Säure-Umwandlung sind für Oxy-aldehyde und halogensubstituierte Aldehyde<sup>2)</sup> bekannt. Die Säure-Umwandlung der Halogen- und Oxy-aldehyde in isomere Säuren kann man, ebenso wie bei den Monosen, als Saccharin-Umwandlung bezeichnen. Die Untersuchung des  $\alpha$ -Oxy-isobutyraldehyds<sup>1)</sup> zeigte, daß eine Isomerisation zu Säure beim Erhitzen eines Oxy-aldehyds im alkalischen Medium und in Gegenwart von Bleihydroxyd stattfindet. Neben der Säure bildet sich unter solchen Bedingungen gleichzeitig auch eine geringe Menge Oxy-keton, dessen Ausbeute aus Oxy-aldehyd in schwach saurem Medium höher ist, wenn keine Isomerisation zu Säure stattfindet.

Entsprechend den Untersuchungen von Kiliani<sup>3)</sup> sind 4 Typen von Saccharinsäuren bekannt. Um die Bildung der Saccharinsäuren zu erklären, schlugen Nef<sup>4)</sup>, Ohle<sup>5)</sup> und andere verschiedene Formeln vor.

Zieht man die Oxyd-alkohol-Formen zur Erklärung sowie auch zur Vorhersage möglicher Saccharinsäuren heran, so gelangt man leicht zum Schluß, daß sich außer den 4 bekannten Saccharin-Umlagerungen auch andere ausführen lassen, die zu bisher unbekannten Saccharinsäuren führen, welche aus Monosen entweder unter den gewöhnlichen Bedingungen der Saccharin-Umlagerung oder unter irgend welchen anderen Bedingungen entstehen.

Angeichts der Tatsache, daß  $\alpha$ -Brom-aldehyde und  $\alpha$ -Oxy-aldehyde sich durch Oxydation der Aldehyd- zur Carboxylgruppe und durch Re-

<sup>1)</sup> S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, V. Mitteil.: Journ. allgem. Chem. [russ.] **3**, 559 [1933]; B. **67**, 24 [1934]. <sup>2)</sup> S. Danilow, B. **60**, 2390 [1927].

<sup>3)</sup> B. **42**, 3903 [1909]; **37**, 3612 [1904]; **41**, 123 [1908]; Nef, A. **376**, 82, 54 [1910].

<sup>4)</sup> A. **357**, 301 [1907]; **376**, 1 [1910].

<sup>5)</sup> Die Chemie d. Monosaccharide 1931.