

0.1766 g Subst.: 0.3735 g CO₂, 0.1551 g H₂O.

C₇H₁₄O₃ (146.15). Ber. C 57.50, H 9.66.

Gef. » 57.70, » 9.83.

$$n_D^{20.6} = 1.4879, \alpha_4^{20} = 1.0246.$$

Das Halbacetal B ist eine leicht bewegliche, wasserklare flüchtige Flüssigkeit, deren acetal-artiger Geruch an Pfefferminz erinnert, die bitter schmeckt, in Wasser mäßig leicht löslich ist und aus der wäßrigen Lösung durch Alkalilauge ausgesalzen wird (Unterschiede vom Acetal A); mit organischen Lösungsmitteln ist sie mischbar. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt schwache Grünfärbung ein. Von ⁿ/₁₀-Schwefelsäure wird es durch 5 Min. langes Erhitzen auf 100° unter geringer Verfärbung der Lösung in den Aldehyd umgewandelt, der Fehlingsche Lösung schon in der Kälte etwas reduziert. Das Acetal ist etwas hygroskopisch und färbt sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur bald gelblich.

Ein Hydrolysenversuch, mit der gleichen Menge Substanz unter den gleichen Bedingungen wie bei dem Halbacetal A ausgeführt, ergab, daß nach 1-stündiger Einwirkung der Salzsäure sich noch keine Spaltung durch Fehlingsche Lösung nachweisen ließ. Erst nach 3 Stdn. war eine geringe Hydrolyse nachweisbar. Aber der Geruch des Acetals war selbst nach 3 Tagen noch nicht ganz verschwunden.

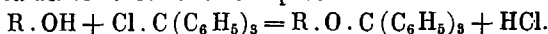
106. Burckhardt Helferich, Paul Elias Speidel und Walter Toeldte: Über Äther des Triphenyl-carbinols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin u. d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Dahlem.]

(Eingegangen am 9. Februar 1923.)

Will man alkoholische Hydroxylgruppen so festlegen, daß sie gegen Einwirkung von Alkalien geschützt sind, durch Säuren aber leicht wieder regeneriert werden können, so stand bisher ihre Überführung in Acetale zur Verfügung. Aber diese Methode hat ihre Grenzen darin, daß wertvolle komplizierte Alkohole nur mit Verlusten oder gar nicht zur Acetal-Bildung herangezogen werden können und außerdem speziell bei Polyhydroxylverbindungen nur immer zwei Hydroxyle paarweise auf diese Art festgelegt werden (Acetonverbindungen der Zuckergruppe). In der folgenden Arbeit sei ein neues, ergänzendes Verfahren beschrieben.

Läßt man auf die Lösung eines Alkohols in absol. Pyridin die berechnete Menge Triphenyl-chlor-methan bei Zimmertemperatur oder unter Erwärmen einwirken, so erhält man unter Austritt von Salzsäure den Triphenylcarbinol-äther des entsprechenden Alkohols:



Diese Reaktion hatte schon früher zur Darstellung des Methyläthers geführt¹⁾. Da sie in überschüssigem Pyridin vor sich geht, so eignet sie sich auch für säure-empfindliche Substanzen, speziell für Glucoside, Disaccharide und Polysaccharide. Besonders in dieser Richtung werden die Untersuchungen in größerem Umfang fortgesetzt. Bei der guten Krystallisationsfähigkeit dieser Äther eignen sie sich vielleicht auch zur Charakterisierung von Alkoholen, unter Umständen auch zu ihrer Reinigung.

¹⁾ Friedel und Crafts, A. ch. [6] 1, 503.

Die Triphenylcarbinol-äther der Alkohole sind, soweit bisher untersucht, alle gegen Alkalien, auch beim Kochen in alkoholischer Lösung, beständig, während sie schon durch ganz verdünnte methylalkoholische Salzsäure bei Zimmertemperatur unter Bildung von dem betreffenden Alkohol und Triphenylcarbinol-methyläther wieder gespalten werden.

Es werden in dieser Arbeit die Äther der folgenden Alkohole beschrieben: Isopropylalkohol, *n*-Propylalkohol, Cetylalkohol, Allylalkohol, Cyclohexanol; von mehrwertigen: Glykol-mono- und -diäther, Glycerin-mono- und -diäther. Einen Triäther des Glycerins gelang es nicht darzustellen (sterische Hinderung?).

Schließlich versuchten wir auch, die Reaktion auf Phenole zu übertragen. Hier kann die Reaktion aber, nach den ersten vorliegenden Versuchen auch anders verlaufen. Denn vom Brenzcatechin erhielten wir zwar einen Diäther von den gleichen Eigenschaften (spaltbar durch Säuren, beständig gegen Alkalien); aber statt des Monoäthers wurde ein Produkt von zwar gleicher Zusammensetzung aber anderen Eigenschaften isoliert.

Beschreibung der Versuche.

Isopropyl-triphenylmethyl-äther, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.O.C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

7.5 g Isopropylalkohol wurden in 25 ccm absol. Pyridin gelöst, 10 g Triphenyl-chlor-methan zugegeben, durch Umschwenken in Lösung gebracht und bei Zimmertemperatur unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit etwa 20 Stdn. aufbewahrt. Dabei krystallisierte reichlich salzsaures Pyridin aus. Die ganze Masse wurde in ca. 100 ccm Wasser gegossen. Es fiel ein Öl, das rasch krystallinisch erstarrte. Nach Verreiben und mehrfachem Auswaschen mit Wasser wurde die Masse in Äther gelöst, die Lösung, nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat, mit trockner Tierkohle entfärbt und der Äther verdampft. Der Rückstand, 6.4 g, wurde aus Methylalkohol, 320 ccm, umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g.

Zur Analyse wurde ein Teil nochmal aus etwa 8 Tln. gewöhnl. Alkohol umkrystallisiert.

0.1348 g Subst.: 0.4309 g CO_2 , 0.0893 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$ (302.3). Ber. C 87.37, H 7.34.

Gef. » 87.21, » 7.41.

Die Substanz bildet farblose Nadeln, die bei 113° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Chloroform und Ligroin, schwerer in Alkohol, Eisessig und Petroläther, sehr schwer bis unlöslich in Methylalkohol und Wasser.

Einstündiges Kochen mit 1-proz. methylalkoholischer Kalilauge greift die Verbindung nicht an, dagegen wird sie auf die folgende Weise sehr leicht gespalten: 1 g wurde in 80 ccm methylalkoholischer Salzsäure von 0.1% HCl gelöst und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 2 Tagen wurde die Lösung durch mehrstündiges Schütteln mit Silberoxyd von der Salzsäure befreit, und die filtrierte Lösung stark eingengt. Der Rückstand roch deutlich nach Isopropylalkohol, und es krystallisierte eine farblose Substanz aus, die nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt (83°) der schon bekannte Triphenylmethyl-äther des Methylalkohols war.

n-Propyl-triphenylmethyl-äther, $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Darstellung und Isolierung erfolgte ebenso wie bei dem Isopropyl-äther. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde einmal aus absol., dann nochmal aus gewöhnl. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa die Hälfte des angewandten Alkohols, an analysenreinem Material, in farblosen Tafeln oder Prismen.

0.2061 g Subst.: 0.6600 g CO_2 , 0.1365 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$ (302.3). Ber. C 87.37, H 7.34.

Gef. » 87.36, » 7.41.

Die Substanz schmilzt bei 55° . Sie ist sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig und Petroläther, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

Cetyl-triphenylmethyl-äther, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Auf die gleiche Weise wie der Isopropyläther wurde auch der Äther des Cetylalkohols dargestellt. Aus 1.74 g in 8 ccm Pyridin mit 2 g Triphenyl-chlor-methan wurde nach dem Verdampfen des Äthers ein farbloser Rückstand — 2 g — erhalten, der mehrfach aus gewöhnl. Alkohol umkrystallisiert wurde. Farblose Tafelchen oder Prismen, Schmp. $40\text{--}41^\circ$.

0.1255 g Subst.: 0.3989 g CO_2 , 0.1152 g H_2O .

$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{O}$ (484.56). Ber. C 86.72, H 9.99.

Gef. » 86.71, » 10.27.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform, Petroläther, Ligroin und Benzol, leicht löslich in Aceton, erheblich schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer bis unlöslich in Methylalkohol und Wasser.

Allyl-triphenylmethyl-äther, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Auf dieselbe oben beschriebene Weise erhielt man aus 0.4 g Allylalkohol und 2 g Triphenyl-chlor-methan in 5 ccm Pyridin den entsprechenden Äther des Triphenyl-carbinols mit Allylalkohol. Durch Umkrystallisieren aus gewöhnl. Alkohol wurde die Substanz gereinigt. Sie krystallisiert in farblosen Tafeln oder Prismen, die bei 76° schmelzen.

0.1388 g Subst.: 0.4468 g CO_2 , 0.0872 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (300.27). Ber. C 87.95, H 6.71.

Gef. » 87.82, » 7.03.

Der Äther ist sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform, Äther und Benzol, leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer bis unlöslich in Methylalkohol und Wasser.

Cyclohexyl-triphenylmethyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Aus 1.8 g Cyclohexanol und 5 g Triphenyl-chlor-methan in 12.5 ccm Pyridin wurde auf die gleiche oben beschriebene Weise der Cyclohexyl-triphenylmethyl-äther dargestellt und durch 4-maliges Umkrystallisieren aus gewöhnl. Alkohol gereinigt. Farblose Prismen, die bei 103° schmelzen.

0.1920 g Subst.: 0.6152 g CO_2 , 0.1298 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}$ (342.34). Ber. C 87.67, H 7.66.

Gef. » 87.41, » 7.56.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton und Chloroform, leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Petroläther und Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser.

Glykol-monotriphenylmethyl-äther, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

6 g wasserfreies Glykol wurden in 30 ccm trockenem Pyridin gelöst, 13.8 g Triphenyl-chlor-methan zugegeben und die klare, gelbe Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich reichlich salzsaures Pyridin ab. Die ganze Masse wurde in 100 ccm Wasser gegossen und das ausfallende Öl ausgeäthert. Die Äther-Lösung wurde nacheinander mit verd. Salzsäure, Wasser und Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand wurde unter Zusatz von etwas Tierkohle erst aus Methylalkohol, dann aus gewöhl. Alkohol umkrystallisiert. Erst durch häufiges Umkrystallisieren gelang es, eine reine Substanz zu erhalten, in Gestalt von Prismen oder Tafeln, die bei 98—100° schmolzen.

0.1590 g Subst.: 0.4849 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (304.27). Ber. C 82.85, H 6.82.

Gef. » 83.20, » 7.10.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Äthylalkohol, Eisessig und Methylalkohol, sehr schwer in Wasser.

Glykol-bis-triphenylmethyl-äther, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Eine Lösung von 0.5 g wasserfreiem Glykol und 4.6 g Triphenyl-chlor-methan in 6 ccm trockenem Pyridin wurde 16 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde die Masse, aus der salzsaures Pyridin auskrystallisiert war, in Wasser gegossen und das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen. Beim Einengen der mit Salzsäure, Wasser und Bicarbonat-Lösung gewaschenen ätherischen Lösung schied sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab. Es wurde mit Tierkohle aus Äther, dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert und so in Prismen oder Tafeln vom Schmp. 185—186° erhalten.

0.1187 g Subst.: 0.3810 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (546.47). Ber. C 87.87, H 6.27.

Gef. » 87.36, » 6.52.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aceton, Essigester, Äther, Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

Glycerin- α -triphenylmethyl-äther,

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Auf die gleiche Weise wie beim Diglykoläther wurde aus 8 g Glycerin, 12 g Triphenyl-chlor-methan und 30 ccm Pyridin, nach dem Verdampfen des Äthers, eine dicke, ölige Flüssigkeit erhalten, die nach einigem Aufbewahren in Eis krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren, nacheinander aus gewöhl. Alkohol, Benzol und Essigester, erhielt man 3 g analysenreines Produkt vom Schmp. 92—94°.

0.1300 g Subst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0772 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (334.29). Ber. C 79.00, H 6.84.

Gef. » 79.33, » 6.64.

Die Substanz ist in Eisessig, Essigester, Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

Glycerin- α, α' (?) -bis-triphenylmethyl-äther,

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2]_2 \text{CH} \cdot \text{OH}$ (?).

1 g Glycerin wurde mit 20 ccm Pyridin und 7 g Triphenyl-chlor-methan $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Isolierung erfolgte wie

bei den andern Substanzen. Beim Einengen der ätherischen Lösung krystallisierte das Reaktionsprodukt aus. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde es in kleinen Prismen vom Schmp. 170—171° erhalten.

0.1692 g Subst.: 0.5285 g CO₂, 0.1027 g H₂O.

C₄₁H₃₆O₃ (576.5). Ber. C 85.38, H 6.29.

Gef. » 85.21, » 6.79.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, Essigäther, Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Sie ist gegen 45 Min. langes Kochen mit 1-proz. methylalkoholischer Kalilauge beständig, wird dagegen durch 18-stündiges Aufbewahren in methylalkoholischer Salzsäure von 1% in Glycerin und den Methyläther des Triphenyl-carbinols gespalten.

Brenzcatechin-bis-triphenylmethyl-äther, C₆H₅[O.C(C₆H₅)₃]₂.

1 g Brenzcatechin wurde in 10 ccm Pyridin mit 5 g Triphenylchlor-methan gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse. Sie wurde mit etwa 50 ccm Wasser tüchtig verrieben und der gelbgefärbte ungelöste Rückstand nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Die Substanz wurde so in einer Ausbeute von 3.5 g in kleinen Tafeln vom Schmp. 206—208° erhalten.

0.2230 g Subst.: 0.7266 g CO₂, 0.1212 g H₂O.

C₄₄H₃₄O₂ (594.5). Ber. C 88.85, H 5.76.

Gef. » 88.89, » 6.08.

Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer löslich, in Wasser unlöslich. Gegen 1-stündiges Kochen in 1-proz. methylalkoholischer Kalilauge ist sie beständig, wird dagegen durch 18-stündiges Aufbewahren in 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure in Brenzcatechin und den Methyläther des Triphenyl-carbinols gespalten.

Brenzcatechin-mono-triphenylmethylverbindung (?).

4 g Brenzcatechin wurden mit 5 g Triphenylchlor-methan in 10 ccm Pyridin gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Aufarbeitung geschah wie bei dem Diäther. Das mehrfach aus Benzol umkrystallisierte Reaktionsprodukt färbt sich im Schmelzpunktsröhrchen gegen 245° dunkel und schmilzt gegen 258°. Es krystallisiert in Nadeln.

0.1477 g Subst.: 0.4619 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₂ (352.29). Ber. C 85.19, H 5.72.

Gef. » 85.31, » 5.72.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, in Wasser unlöslich. Zum Unterschied von den bisher beschriebenen Äthern ist sie gegen 1-stündiges Kochen in methylalkoholischer Salzsäure von 1% oder gegen 10-proz. methylalkoholische Salzsäure bei Zimmertemperatur völlig beständig. Dementsprechend kann ihre Zusammensetzung nicht die eines Äthers zwischen Brenzcatechin und Triphenyl-carbinol sein.