

187. Einar J. Salmi und Esko Renkonen: Untersuchungen über ätherartige Verbindungen, V. Mittel.*): Zur Darstellung der Äther des Triphenyl-carbinols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 25. April 1939.)

Von den ziemlich leicht herstellbaren Triphenylmethyl- oder Trityläthern hat man bei synthetischen Arbeiten öfters Gebrauch gemacht¹⁾. Die Trityläther können auch wegen ihres guten Krystallisationsvermögens zur Charakterisierung sonst nur schwer definierbarer Verbindungen angewandt werden²⁾.

Die von Helferich empfohlene Darstellungsweise der Trityläther aus Triphenylchlormethan und Alkohol unter Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel sowie zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs hat allgemeinere Anwendung gefunden. Die Methode liefert aber nicht immer gute Ausbeuten³⁾. An Stelle des Alkohols und Pyridins wird von Norris und Young Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung angewandt⁴⁾.

Triphenyl-carbinol wird in saurer Lösung durch primäre und sekundäre Alkohole direkt ätherifiziert⁵⁾. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es als tertiärer Alkohol leicht die Hydroxylgruppe abspaltet⁶⁾. Diese Ätherifizierungs-Reaktion der tertiären Alkohole entspricht der Esterifizierungs-Reaktion der Carbonsäuren und der Acetalisierungs-Reaktion der Halbacetale⁷⁾.

Auch die aliphatischen tertiären Alkohole neigen zu Reaktionen, die unter Abspaltung der Hydroxylgruppe aus dem Alkoholmolekül verlaufen. Unter Einwirkung wasserentziehender Reagenzien (Katalysatoren) tritt aber leicht ein Molekül Wasser unter Olefinbildung aus, wodurch die Ausbeute z. B. bei der Ätherifizierungs-Reaktion herabgesetzt wird⁸⁾. Diese unerwünschte Eigenschaft besitzt das Triphenyl-carbinol aber nicht.

Die Trityläther lassen sich schnell und mit besonders guten Ausbeuten (Rohprodukt etwa 90—95 % d. Th.) darstellen, wenn das bei der Kondensationsreaktion gebildete, die weitere Ätherbildung hemmende Wasser aus der Reaktionsmischung während der Reaktion entfernt wird. Dies ist in diesem Falle besonders vorteilhaft durch azeotrope Destillation durchzuführen. Unsere Methode und Apparatur wurden schon früher

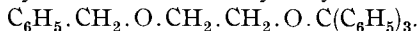
*) IV. Mittel.: Salmi u. Pohjolainen, B. **72**, 798 [1939].¹⁾ Helferich u. Mitarbeiter, B. **56**, 766 [1923]; **58**, 872 [1925]; A. **440**, 2 [1924]; Norris u. Young, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2580 [1924]; **52**, 753 [1930]; Hurd u. Filachione, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1949 [1937]; Verkade u. Mitarbeiter, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 267 [1936]; **56**, 613 [1937]; **57**, 824 [1938].²⁾ Helferich, Speidel u. Toeldte, B. **56**, 766 [1923]; Josephson, A. **493**, 176 [1932]. Vergl. auch Sabctay, Compt. rend. Acad. Sciences **203**, 1164 [1936].³⁾ Vergl. Helferich, Speidel u. Toeldte, B. **56**, 767 [1923].⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2582 [1924].⁵⁾ Mamontoff, C. **1897** II, 408; Herzig u. Wengraf, Monatsh. Chem. **22**, 610 [1901]; Hatt, Journ. chem. Soc. London **1938**, 483.⁶⁾ vergl. z. B. Salmi, B. **72**, 324 [1939]. Dasselbst auch Literaturangaben.⁷⁾ Die entsprechenden Chlorderivate, Triphenylchlormethan, Carbonsäurechlorid und 1-Chloräther enthalten auch alle ein leicht bewegliches Chloratom.⁸⁾ Norris u. Rigby, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2088 [1932].

näher beschrieben⁹⁾ und bei der Darstellung von Acetalen und Ketalen, Estern und Ätherlactonen mit Fünfring verwertet¹⁰⁾.

Als Lösungsmittel dient Benzol. Die Ausgangsstoffe, Triphenyl-carbinol und bzw. Oxyverbindung werden in berechneten Mengen angewandt. Der Lösung wird als Katalysator ein Kryställchen *p*-Toluolsulfonsäure zugesetzt. Bei Anwendung der beschriebenen Apparatur erfolgt die Reaktion in einigen Stunden. Die Bildung der Trityläther aus den sekundären Alkoholen (Menthol und Borneol) geschieht auch recht schnell. Die Anwendung des Calciumchlorids ist erst gegen Ende der Reaktion angebracht. Wenn die Reaktion zu Ende ist, wird die Säure durch Kochen der Lösung mit Kaliumcarbonat abgestumpft. Danach wird vom festen Kaliumcarbonat dekantiert. Das Rohprodukt wird nach Verdampfen des Benzols aus Methyl- oder Äthylalkohol mehrmals umkrystallisiert.

Die Anwendbarkeit der Methode wurde bei folgenden Alkoholen festgestellt: Cetylalkohol (I), Benzylalkohol (II), Methyläther des Äthylenglykols (III), Benzyläther des Äthylenglykols (IV), Isopropylester der Glykolsäure (V), *l*-Menthol (VI) und käufliches Borneol (VII). Die Äther der Verbindungen IV und V sind nicht früher hergestellt worden. Die Schmelzpunkte der anderen, früher bekannten Äther fallen mit den schon angegebenen gut zusammen; nur Cetyl-trityläther ($\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{14} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, aus Äthylalkohol krystallisiert) zeigt den etwas höheren Schmp. 42—43° als früher angegeben (40—41⁰¹¹⁾).

Trityläther des Benzyloxyäthanolis,

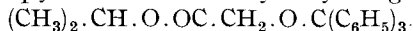


Aus Triphenyl-carbinol und Verbindung IV. Farblose Prismen (aus Äthylalkohol), die bei 73—74° schmelzen.

0.1000 g Sbst.: 0.3114 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₂₈H₂₆O₂. Ber. C 85.23, H 6.65. Gef. C 84.93, H 6.88.

Isopropylester der Trityloxyessigsäure,



Aus Triphenyl-carbinol und Verbindung V. Farblose. Tafeln oder Blättchen (aus Äthylalkohol), die bei 99.5—100.5° schmelzen.

0.1000 g Sbst.: 0.2939 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₂₄H₂₄O₃. Ber. C 79.95, H 6.72. Gef. C 80.15, H 6.93.

Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, dessen Entgegenkommen die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

⁹⁾ Salmi, B. **71**, 1803 [1938].

¹⁰⁾ Salmi, B. **71**, 1803 [1938]; Salmi u. Rannikko, B. **72**, 600 [1939]; Palomaa, Salmi u. Korte, B. **72**, 796 [1939]; Salmi u. Pohjolainen, B. **72**, 798 [1939].

¹¹⁾ Helferich, Speidel u. Toeldte, B. **56**, 768 [1923].