

**78. Karl Ziegler und Karl Tripp:**  
**Über den Methyläther des Diphenyl-phenyläthynyl-carbinols.**

(Eingegangen am 14. Januar 1924.)

In Fortsetzung der Arbeiten zur Kenntnis des »dreiwertigen« Kohlenstoffs<sup>1)</sup> hat der eine von uns zusammen mit B. Schnell die Frage geprüft, ob tertiäre Alkohole der Formel  $(C_6H_5)_2C(OH).R$  ( $R = CH_3, C_2H_5, CH_2.C_6H_5, C_6H_{11}$  u. ä.) sich ebenso wie ihre Stammsubstanz Benzhydrol und ihr Analogon Triphenyl-carbinol durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol in die entsprechenden Äther überführen lassen. Es zeigte sich, daß derartige Carbinole unter milden Bedingungen — durch mehrstündiges Stehenlassen in 1—2-proz. Schwefelsäure enthaltender methylalkoholischer Lösung — ganz glatt in die entsprechenden Methyläther übergehen. Während diese Äther und die aus ihnen durch die Spaltung mit Kalium<sup>2)</sup> zu erhaltenden Umwandlungsprodukte später zusammenfassend beschrieben werden sollen, sehen wir uns schon jetzt zur Veröffentlichung unserer Resultate, die wir bei der Verätherung des Diphenyl-phenyläthynyl-carbinols,  $(C_6H_5)_2C(OH).C:CC_6H_5$ , erzielt haben, veranlaßt, da sich vor kurzem Moureu, Dufraisse und Mackall<sup>3)</sup> mit dem gleichen Problem befaßt haben.

Löst man das genannte Carbinol in der 10-fachen Menge heißen Methylalkohols auf, fügt soviel Schwefelsäure, die man vorher mit etwas Methylalkohol verdünnt hat, hinzu, daß die Lösung 1—2% Schwefelsäure enthält, und läßt erkalten, so krystallisiert nach kurzer Zeit der in Methylalkohol schwer lösliche Methyläther fast quantitativ in Gestalt farbloser, blättriger Tafeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol konstant bei 123—124° schmelzen.

0.0864, 0.0985 g Sbst.: 0.2812, 0.3190 g  $CO_2$ , 0.0490, 0.0558 g  $H_2O$ . — 0.1404, 0.1225, 0.1520 g Sbst. gelöst in 13.37 g gefrierendem Benzol ( $K = 5100$ ):  $\Delta = 0.176, 0.153, 0.196^\circ$ .

$C_{22}H_{18}O$ . Ber. C 88.55, H 6.08, M 298.

Gef. » 88.79, 88.35, » 6.34, 6.34, » 304, 296, 296 (Mittel 299).

Unser Äther ist nun offenbar identisch mit der farblosen Substanz vom Schmp. 124°, die die genannten Forscher in ähnlicher Weise aus dem Diphenyl-phenyläthynyl-carbinol erhalten haben und deren Konstitutionsaufklärung ihnen noch nicht geglückt ist.

Durch Säuren wird unsere Substanz erwartungsgemäß gespalten. Jedoch haben wir bisher das primäre Spaltprodukt, das Ausgangs-Carbinol selbst, noch nicht fassen können, da sich dieses unter den Bedingungen der Spaltung sofort in das [Phenylbenzal]-acetophenon umlagert<sup>4)</sup>, das an seinem Schmp. 86—87° erkannt und durch Mischprobe genauer identifiziert werden konnte. Durch diese Reaktion, weiter durch die Analogie in der Bildungsweise mit den übrigen, anfangs erwähnten Methyläthern  $\alpha$ -substituierter Benzhydrole, und außerdem durch die angeführten Molekulargewichts-Bestimmungen wird die Konstitution unseres Methyläthers eindeutig bewiesen.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> vergl. A. 434, 34 [1923].

<sup>2)</sup> vergl. B. 56, 1740 [1923].

<sup>3)</sup> Bl. [4] 33, 934 [1923]; C. 1923, II 1612.

<sup>4)</sup> B. 55, 819 [1922].