

Regioselektive *N*- bzw. *O*-Tritylierung von 2(1*H*)-Pyridon – (Triphenylmethyl)pyridone als Tritylierungsagentien

Franz Effenberger*, Werner Brodt^{1a)} und Juan Zinzuk^{1b)}

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 3. Januar 1983

Die Tritylierung von 2(1*H*)-Pyridon (1) mit Chlortriphenylmethan (4) in Acetonitril führt über das Lithiumsalz 1' ausschließlich zu *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (3a), über das Natriumsalz 1'' dagegen ausschließlich zum 2-Pyridyl-trityl-ether (3b). In Gegenwart von Lewis-Säuren lagert 3b in das thermodynamisch stabilere 3a um. 3a und b erwiesen sich für Alkohole als sehr gute und selektiv reagierende Tritylierungsagentien in neutralem Medium. Durch Protonensäuren, insbesondere Trifluoressigsäure, wird die Tritylierungsgeschwindigkeit deutlich erhöht.

Regioselective *N*- or *O*-Tritylation of 2(1*H*)-Pyridone – (Triphenylmethyl)pyridones as Tritylation Agents

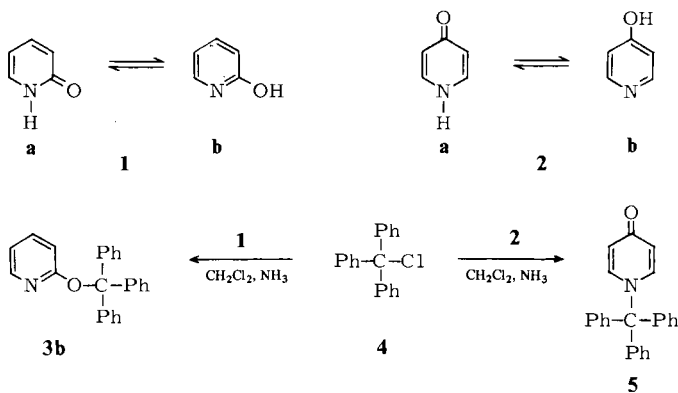
Tritylation of 2(1*H*)-pyridone (1) with triphenylmethyl chloride (4) in acetonitrile leads exclusively to *N*-trityl-2(1*H*)-pyridone (3a) via the lithium salt 1', whereas 2-pyridyl trityl ether (3b) is the only product from the reaction with the sodium salt 1''. In the presence of Lewis acids 3b rearranges to 3a, which shows the higher thermodynamic stability. 3a and b react with alcohols as excellent and selective tritylation agents in neutral medium. The tritylation rate increases in the presence of protonic acids, especially trifluoroacetic acid.

Die Triphenylmethyl(Trityl)-Gruppe findet vielseitige Verwendung als Schutzgruppe, besonders in der Kohlenhydrat-, Nucleosid- und Nucleotidchemie, so daß zahlreiche Methoden zu ihrer Einführung in Polyhydroxyverbindungen entwickelt wurden²⁾. In jüngster Zeit wurde die Tritylierung von Alkoholen mit Chlortriphenylmethan unter Zugabe des häufig bei Acylierungsreaktionen als Katalysator verwendeten 4-(Dimethylamino)pyridins³⁾ beschrieben, wobei ein Pyridiniumsalz als Zwischenverbindung angenommen wurde^{4a)}, das später als solches isoliert und für selektive Tritylierungen eingesetzt wurde^{4b)}.

Im Rahmen von Untersuchungen über elektrophile Agentien⁵⁾ haben wir uns auch mit der Verwendung von Hydroxypyridinen (Pyridonen) als Austrittsgruppen beschäftigt⁶⁾. *N*-Acyipyridone bzw. Acyloxyipyridine erwiesen sich für die Veresterung von Alkoholen als sehr selektive Acylierungsagentien, die besonders für die Acylierung säure- bzw. baseempfindlicher Verbindungen geeignet sind und selbst mit tertiären Alkoholen unter völlig neutralen Bedingungen noch gut reagieren⁶⁾. Es war deshalb zu vermuten, daß auch *N*-Tritylpyridone bzw. (Trityloxy)pyridine als Tritylierungsagentien geeignet sein sollten. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung dieser Verbindungen und ihre Umsetzungen mit Alkoholen.

Tritylierung von 2(1H)- bzw. 4(1H)-Pyridon

Pyridone, z. B. **1a** und **2a**, liegen in Lösung wie auch im Gaszustand im Gleichgewicht mit den entsprechenden Hydroxypyridinen **1b** bzw. **2b** vor. In den meisten Lösungsmitteln dominiert die Oxoform, wobei die Gleichgewichtskonstante $K_T = [\text{NH}]/[\text{OH}]$ von der Polarität des Lösungsmittels abhängt und der Anteil der Hydroxyform mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels ansteigt⁷⁾. Über die Lage der Gleichgewichte insbesondere für **1a** \rightleftharpoons **1b** in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur und anderen Faktoren wurden umfangreiche Untersuchungen und Berechnungen angestellt^{8,9)}; so zeigen z. B. die $\log K_T$ -Werte des Systems **1a/1b** eine lineare Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels^{8c)}.



Die Alkylierung dieser tautomeren Pyridone bzw. der durch Deprotonierung daraus erhaltenen ambidenten Anionen führt zu *N*- oder *O*-Alkylverbindungen bzw. zu Gemischen aus *N*- und *O*-Alkylderivaten, wobei die Regioselektivität in starkem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängt^{9,10)}.

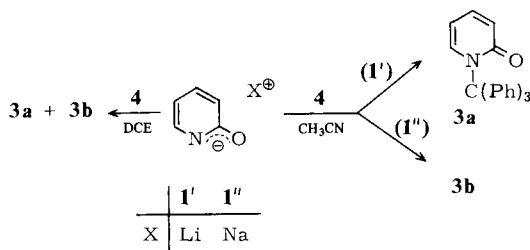
Wir erhielten bei der Umsetzung der Pyridone **1** und **2** mit Tritylchlorid (**4**) in Dichlormethan unter Einleiten von gasförmigem Ammoniak ausgehend von **1** ausschließlich *O*-Tritylierung zu 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) und ausgehend von **2** ausschließlich *N*-Tritylierung zu *N*-Trityl-4(1*H*)-pyridon (**5**).

Substituierte Tritylchloride reagieren in gleicher Weise regioselektiv, wie am Beispiel der Umsetzung von Chlor(2-chlorphenyl)diphenylmethan mit **1** zu [(2-Chlorphenyl)diphenylmethyl]-2-pyridyl-ether und mit **2** zu *N*-[(2-Chlorphenyl)diphenylmethyl]-4(1*H*)-pyridon gezeigt wird (s. exp. Teil).

Die ungewöhnlich hohe Regioselektivität bei der Tritylierung von **1** bzw. **2** stimmt mit Befunden von *Beak* und Mitarbb.^{9,11)} überein, die bei der Umsetzung verschiedener ambidenter Nucleophile mit Methylfluorosulfonat eine regiospezifische Methylierung an demjenigen Heteroatom fanden, das nicht das bewegliche Proton trägt. Bei den relativ hohen $\text{p}K_a$ -Werten von **1** (11.65)¹²⁾ und **2** (11.12)¹²⁾ ist die Bildung nennenswerter Mengen an Anionen und deren Tritylierung unter den von uns angewandten Bedingungen – gasförmiges Ammoniak in einem inerten Solvens – nicht sehr wahrscheinlich.

Da wir die Tritylpyridone als Tritylierungsagentien einsetzen wollten, waren wir an einem Vergleich des Reaktionsverhaltens sowohl der *N*- als auch der *O*-Tritylpyridone

interessiert und haben uns deshalb bemüht, auch *N*-(Triphenylmethyl)-2(1*H*)-pyridon (**3a**) darzustellen. Bei der Alkylierung von Pyridonsalzen wird die Regioselektivität stark vom verwendeten Kation beeinflusst¹⁰. So erhielten wir ausgehend vom Lithiumsalz **1'** in Acetonitril die gewünschte Verbindung **3a** mit 91% Ausbeute, während ausgehend vom Natriumsalz **1''** ausschließlich die *O*-Tritylverbindung **3b** entstand. In 1,2-Dichlorethan isolierten wir dagegen ausgehend von beiden Salzen **1'** und **1''** stets Gemische aus **3a** und **b** in niedrigeren Gesamtausbeuten (s. exp. Teil, Tab. 8).



Für die starke Beeinflussung der Regioselektivität in Abhängigkeit von den Kationen gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten:

1. Geht man davon aus, daß Tritylchlorid (**4**) nach einem S_N1-Mechanismus als Carbenium-Ion reagiert, sollte das Pyridonat-Ion bevorzugt am Ort der größten negativen Ladungsdichte, d. h. am Sauerstoff reagieren und **3b** bilden. Da das Lithium-Ion eine stärkere Ionenwechselwirkung mit dem Anion – und hier wiederum bevorzugt mit dem Sauerstoff – eingeht als das Natrium-Ion, ist der Sauerstoff im Lithiumsalz **1'** weitgehend blockiert, so daß die Tritylierung bevorzugt am Stickstoff unter Bildung von **3a** erfolgt. Beim Natriumsalz **1''** liegt dagegen ein relativ freies Anion vor, das dann bevorzugt am Sauerstoff zu **3b** reagiert.

2. Auch mit dem Lithiumsalz **1'** erfolgt primär eine *O*-Tritylierung zum Ether **3b**, der dann jedoch unter dem Einfluß der Lithium-Ionen zu dem unter den Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabileren *N*-tritylierten Produkt **3a** umlagert.

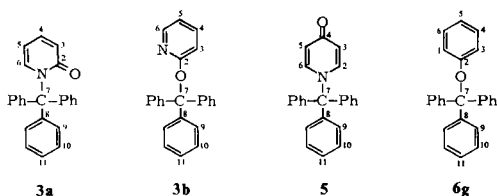
Zur Überprüfung der zweiten Reaktionsmöglichkeit haben wir den Tritylether **3b** unter vergleichbaren Bedingungen (120 h Erhitzen bei 80°C in Acetonitril) jeweils mit molaren Mengen Lithium-2-pyridonat (**1'**), Natrium-2-pyridonat (**1''**) und auch mit Lithiumchlorid umgesetzt; mit letzterem deshalb, da das zu Beginn der Tritylierungsreaktion ausschließlich als Salz **1'** vorliegende Lithium am Ende der Reaktion überwiegend im Lithiumchlorid gebunden ist. Wie die in Tab. 1 und 9 aufgeführten Ergebnisse zeigen, entstehen bei den Umsetzungen mit den Lithiumsalzen Gemische aus **3a** und **b**, während in Gegenwart des Natriumsalzes **1''** der Ether **3b** praktisch unverändert bleibt. Die Lithiumsalze erweisen sich also hier als eine für die Umlagerung bereits ausreichend starke Lewis-Säure. Diese Annahme wird durch die Befunde gestützt, daß beim Erhitzen von **3b** mit katalytischen Mengen der ebenfalls schwachen Lewis-Säuren Zinntetrachlorid bzw. Bortrifluorid-Etherat in 1,2-Dichlorethan bereits nach 6 bzw. 24 h jeweils nur das umgelagerte Pyridon **3a** resultiert.

Eine Entscheidung über die Reaktionsweise des Lithiumsalzes **1'** ist wegen der schon unter den Reaktionsbedingungen erfolgenden *O* → *N*-Tritylumlagerung nicht möglich.

Tab. 1. Umlagerung von 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) in Gegenwart von Lithium-2-pyridonat (**1'**), Lithiumchlorid bzw. Natrium-2-pyridonat (**1''**) (Molverhältnis 1:1) und in Gegenwart katalytischer Mengen Zinntetrachlorid bzw. Bortrifluorid-Etherat in Acetonitril oder 1,2-Dichlorethan (DCE) bei 80°C

in Gegenwart von	Lösungsmittel	Reaktionszeit (h)	Reaktionsprodukte (Ausb. %) 2-Pyridyl-trityl-ether (3b)	<i>N</i> -Trityl-2(1 <i>H</i>)-pyridon (3a)
1'	CH ₃ CN	120	10	76
		2	88	10
1''	CH ₃ CN	120	92	—
LiCl	CH ₃ CN	120	41	46
BF ₃ · Et ₂ O	DCE	24	—	78
SnCl ₄	DCE	6	—	83

Tab. 2. IR, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der tritylierten Pyridone



Verbindung	ν _{C=C} (Heteroaromat)	IR (cm ⁻¹) in KBr				¹ H-NMR (ppm, TMS als int. Standard) in CDCl ₃ (3b , 5 = 60 MHz, 3a = 90 MHz)
		ν _{C=O}	ν _{C=C}	ν _{C=C} (Aromat)	ν _{CH}	
3a		1665	1595	1490	3055	7.53 (m, 6-H, ³ J _{6,5} = 7.30, ⁴ J _{6,4} = 1.96, ⁵ J _{6,3} = 0.65 Hz) 7.26 (m, 4-H, ⁴ J _{4,6} = 1.96 Hz) 7.24 (s, 15 H, Ph) 6.43 (m, 3-H, ³ J _{3,4} = 8.99, ⁴ J _{3,5} = 1.64, ⁵ J _{3,6} = 0.65 Hz) 6.03 (m, 5-H, ³ J _{5,4} = 6.32, ³ J _{5,6} = 7.30 Hz, ⁴ J _{5,3} = 1.63 Hz)
3b	1574			1492	3070	7.85 (m, 6-H) 7.58–7.13 (m, 15 H, Ph, und 4-H), 6.63 (m, 3-, 5-H)
5		1640	1592	1492	3060	7.51–7.11 (m, 15 H, Ph, und 2-, 6-H), 6.33 (d, 3-, 5-H, J = 8.2 Hz)

¹³C-NMR (ppm, TMS int. Standard) in CDCl₃

	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
3a	162.90	123.02	136.70	104.66	138.56	79.32	141.60	130.05	127.65	126.91
3b	162.50	113.57	137.68	116.87	146.73	90.16	144.33	128.82	127.47	126.83
5	140.40	117.46	178.87	117.46	140.40	81.24	141.02	130.04	128.50	128.50
6g	156.21					90.42	144.19			

Da jedoch auch nach 120 h keine vollständige Umlagerung von **3b** in **3a** erfolgt ist, nehmen wir an, daß das Lithiumsalz **1'** mit **4** direkt zum *N*-tritylierten Produkt **3a** reagiert.

Die thermische Umlagerung von 2-Allyloxypyridinen zu *N*-Allyl-2-pyridonen im Sinne einer *ortho*-Claisen-Umlagerung wurde bereits mehrfach beschrieben¹³; *Stewart* und *Seibert*¹⁴) fanden bei dieser Reaktion eine Katalyse durch lösliche Lewis-Säuren (Platinkomplexe, Zinntetrachlorid und Bortrifluorid-Etherat), die unter milderer Bedingungen (90°C) zu höheren Ausbeuten führt.

Am Beispiel der durch 2-Methoxy-*N*-methylpyridinium-tetrafluorborat katalysierten Umlagerung von 2-Methoxypyridin zu *N*-Methyl-2-pyridon (3.5 h Reaktionsdauer bei 130°C) konnten *Beak* und Mitarbb.¹⁵) eine um 8.0 ± 3.5 kcal/mol höhere thermodynamische Stabilität des Pyridons gegenüber der des Pyridins aufzeigen.

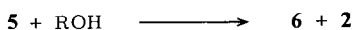
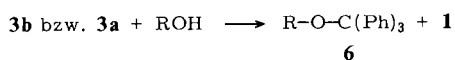
Eine Strukturzuordnung der tritylierten 2(1*H*)- bzw. 4(1*H*)-Pyridone **3a**, **b** und **5** ist sowohl IR- als auch ¹H- bzw. ¹³C-NMR-spektroskopisch möglich (Tab. 2).

Die IR-Spektren der *N*-tritylierten Produkte **3a** und **5** zeigen eine durch Kopplung von C=O- und C=C-Fundamentalschwingungen bedingte intensive Doppelbande, die bei der *O*-tritylierten Verbindung **3b** fehlt. Bei **3b** tritt dagegen eine intensive, von den C=C-Ringschwingungen des Heteroaromaten erzeugte Absorption bei 1574 cm^{-1} auf. Allen drei Verbindungen ist eine für Aromaten typische CH-Valenzschwingung um 1490 und die typische CH-Valenzschwingung um 3060 cm^{-1} gemeinsam.

Der ¹H-NMR-spektroskopische Vergleich der Verbindungen **3a**, **b** und **5** mit definierten *N*-formylierten Pyridonen^{6a,b}) erlaubt die eindeutige Strukturzuordnung. Auch die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten beweisen die Konstitutionen. Die C-7-Signale des *N*-Trityl-2-pyridons (**3a**) und *N*-Trityl-4-pyridons (**5**) unterscheiden sich deutlich von der Resonanzfrequenz desselben C-Atoms der *O*-tritylierten Verbindung **3b** und dem zum Vergleich dargestellten Phenyl-trityl-ether (**6g**).

Tritylierung von Alkoholen mit 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**), *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) und *N*-Trityl-4(1*H*)-pyridon (**5**)

Die Tritylierung von Alkoholen führten wir zunächst mit den Tritylderivaten **3a**, **b** und **5** durch. Nach Erhitzen der Edukte in 1,2-Dichlorethan auf 80°C und wäßriger Aufarbeitung erhielten wir die in Tab. 3 aufgeführten Tritylether **6** in hoher Reinheit und mit guten Ausbeuten. Der präparative Vorteil dieser Tritylierungsmöglichkeit beruht u. a. darauf, daß sie in völlig neutralem Medium abläuft im Gegensatz zu den bislang üblichen Methoden mit Tritylchlorid in Pyridin^{16,17}), Triphenylmethanol in 100proz. Schwefelsäure¹⁸), Tritylperchlorat oder -tetrafluorborat mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylpyridin^{17a}) oder Tritylchlorid bzw. -tetrafluorborat mit Pyridin bzw. 4-(Dimethylamino)pyridin^{4a}) als Säurefänger sowie mit *N*-Tritylpyridinium-tetrafluorborat¹⁹). Mit unserem Verfahren können auch basen- und säureempfindliche Alkohole auf einfache Weise in die entsprechenden Tritylether übergeführt werden.



Tab. 3. Tritylierung von Alkoholen mit 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**), *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) und *N*-Trityl-4(1*H*)-pyridon (**5**) in 1,2-Dichlorethan bei 80°C [Reaktionszeiten: a) 4 d, b) 24 h, c) 10 min unter CF₃CO₂H-Katalyse]

Alkohol ROH R	Reaktionsprodukt 6 -trityl-ether	nach a) mit 3b	Ausb. (%)			
			a) 5	b) 3a	c) 3b	c) 3a
C ₂ H ₅	6a Ethyl-	91	83	98	99	69
CH ₂ =CHCH ₂	6b Allyl-	88	82			
C ₆ H ₅ CH ₂	6c Benzyl-	97	87	81	95	77
(CH ₃) ₂ CH	6d Isopropyl-	93	78	88	99	48
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	6e Cyclohexyl-	92	77		94	77
C ₂₇ H ₄₅	6f Cholesteryl-	81	82			
C ₆ H ₅	6g Phenyl-	72	69	70	91	70

Mit *tert*-Butylalkohol erfolgte unter analogen Bedingungen sowohl mit **3b** als auch mit **5** keine Umsetzung. Nach üblicher Aufarbeitung lag lediglich unumgesetztes Tritylierungsagens vor, das ¹H-NMR-spektroskopisch und durch kurzes Erhitzen mit Ethanol zu Ethyl-trityl-ether (**6a**) nachgewiesen wurde.

Substratselektivität von 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) und *N*-Trityl-4(1*H*)-pyridon (**5**)

Bei der Tritylierung von Alkoholgemischen mit **3b** bzw. **5** erwarteten wir zunächst aufgrund der großen Reaktivität dieser Tritylierungsagentien keine hohe Substratselektivität, erhielten jedoch stets eine selektive Tritylierung des weniger verzweigten Alkohols in hoher Ausbeute (Tab. 4).

Tab. 4. Selektive Tritylierung von Alkoholgemischen mit 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) bzw. *N*-Trityl-4(1*H*)-pyridon (**5**) in 1,2-Dichlorethan (Reaktionszeit 4 d bei 80°C)

Tritylierungsagens	Alkoholgemisch	Reaktionsprodukt 6 -trityl-ether	Ausb. (%) ^{a)}
3b	EtOH/ <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ OH	6a Ethyl-	75
5	EtOH/ <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ OH	6a	82
3b	C ₆ H ₅ CH ₂ OH/(CH ₃) ₂ CHOH	6c Benzyl-	90
5	C ₆ H ₅ CH ₂ OH/(CH ₃) ₂ CHOH	6c	82
3b	C ₆ H ₅ CH ₂ OH/ <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ OH	6c	89
5	C ₆ H ₅ CH ₂ OH/ <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ OH	6c	89
3b	(CH ₃) ₂ CHOH/(CH ₃) ₃ COH	6d Isopropyl-	84
5	(CH ₃) ₂ CHOH/(CH ₃) ₃ COH	6d	83
3b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ OH/(CH ₃) ₃ COH	6e Cyclohexyl-	80
5	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ OH/(CH ₃) ₃ COH	6e	81

^{a)} ¹H-NMR-spektroskopisch wurde jeweils als einzige Substanz der angegebene Tritylether identifiziert.

Daß die hohe Substratselektivität nicht auf einer möglichen Weiterreaktion eines entstandenen Tritylethers eines sekundären Alkohols mit überschüssigem primären Alko-

hol unter den Bedingungen der Tritylierung beruht, konnten wir am Beispiel des Cyclohexyl-trityl-ethers (**6e**) ausschließen, der unter diesen Bedingungen mit äquimolaren Mengen Ethanol keine Reaktion einging.

Reaktivitätsvergleich von 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) und *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**)

Zum Reaktivitätsvergleich der *O*- und *N*-tritylierten 2-Pyridone **3b** und **a** setzten wir diese mit Ethanol sowie Isopropylalkohol in 1,2-Dichlorethan bei 80 °C um. Aus den nach verschiedenen Reaktionszeiten ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten an Ethyl- (**6a**) bzw. Isopropyl-trityl-ether (**6d**) ergibt sich für *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) eine größere Reaktivität als für das *O*-Isomere **3b**. Erwartungsgemäß führten die Umsetzungen mit dem primären Alkohol zu höheren Ausbeuten als die mit dem sekundären Alkohol (Tab. 5).

Tab. 5. Zeitabhängige Tritylierung von Ethanol und Isopropylalkohol mit 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) bzw. *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) in 1,2-Dichlorethan bei 80 °C

Tritylierungs- mittel	Alkohol	Reaktions- produkt	Ausb. (%) ^{a)} nach				
			1 h	6 h	12 h	18 h	24 h
3b	EtOH	Ethyl-trityl- ether (6a)	10	35	77	83	99
3a	EtOH		41	93	95	97	99
3b	(CH ₃) ₂ CHOH	Isopropyl- trityl-ether (6d)		2	7	10	18
3a	(CH ₃) ₂ CHOH			73	89	87	90

a) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt, **3b** in CCl₄, **3a** in CDCl₃.

Die in Tab. 3 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die Geschwindigkeit der Tritylierung von Alkoholen mit den Pyridonderivaten **3a** bzw. **b** durch katalytische Mengen an Trifluoressigsäure deutlich erhöht wird. Wir haben deshalb den katalytischen Einfluß einiger Brønsted-Säuren auf diese Tritylierungsreaktion untersucht. Hierzu haben wir jeweils Ethanol sowie Isopropylalkohol mit **3a** bzw. **b** in Gegenwart von Trifluoressigsäure ($pK_s = 0.23$)^{21a)}, Essigsäure ($pK_s = 4.76$)^{21b)} bzw. 2-Chlorphenol ($pK_s = 9.11$)²²⁾ umgesetzt, wobei zur Erzielung noch meßbarer Ausbeuten mit dem unter Protonenkatalyse weniger reaktiven **3a** erhöhte Reaktionsbedingungen erforderlich wurden. Die in Tab. 6 aufgeführten Ausbeuten an Ethyl- (**6a**) und Isopropyl-trityl-ether (**6d**) zeigen, daß bei den Tritylierungen mit 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) Trifluoressigsäure katalytisch wesentlich wirksamer ist als Essigsäure und 2-Chlorphenol. Bei den Umsetzungen mit dem isomeren *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) unterschied sich dagegen die katalytische Wirksamkeit von Trifluoressigsäure und Essigsäure nur wenig, während 2-Chlorphenol ebenfalls den geringsten katalytischen Effekt bewirkte.

Die Variation der Molverhältnisse Alkohol/Tritylierungsagens zeigte eine Abhängigkeit der Tritylierungsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration: Die besten Ausbeuten an Tritylethern **6** wurden stets mit einem 3-molaren Alkoholüberschuß erzielt.

Tab. 6. Tritylierung von Ethanol und Isopropylalkohol mit 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) und *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) in Gegenwart von 5 Mol-% Trifluoressigsäure, Essigsäure oder 2-Chlorphenol in absol. 1,2-Dichlorethan

a) 30 min bei 0°C b) 1 h bei 22°C

Katalysator	Alkohol	Molverhältnis Alkohol/ Trity- lierungsagens	Pro- dukt	Ausb. (%) ^{a)} bei Umsetzung		
				mit 3b (nach a))	mit 3a (nach a))	mit 3a (nach b))
CF ₃ CO ₂ H	Ethanol	1:1	6a	71	7	31
		2:1	6a	86	8	47
		3:1	6a	97	9	55
CH ₃ CO ₂ H	Ethanol	1:1	6a	17		37
		2:1	6a	21		40
		3:1	6a	23		48
2-ClC ₆ H ₄ OH	Ethanol	1:1	6a	8		20
		2:1	6a	16		24
		3:1	6a	23		31
CF ₃ CO ₂ H	Isopropyl- alkohol	1:1	6d	6	5	17
		2:1	6d	11	6	20
		3:1	6d	19	7	22
CH ₃ CO ₂ H	Isopropyl- alkohol	1:1	6d	2		15
		2:1	6d	2		18
		3:1	6d	3		21
2-ClC ₆ H ₄ OH	Isopropyl- alkohol	1:1	6d	1		6
		2:1	6d	1		8
		3:1	6d	1		10

a) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Kompetitive Umsetzungen von Ethanol/Isopropylalkohol unter Protonenkatalyse führten ebenfalls zu einer vom Katalysator praktisch unabhängigen hohen Substratselektivität der Tritylierungsagentien **3a** bzw. **b** unter nahezu ausschließlicher Tritylierung des primären Alkohols (Tab. 7).

Tab. 7. Kompetitive Tritylierung von Ethanol/Isopropylalkohol in 1,2-Dichlorethan unter Protonenkatalyse

a) mit 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) (30 min bei 0°C)

b) mit *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) (1 h bei 22°C)

Tritylierungs- mittel	Katalysator	Ausb. (%) ^{a)} an Ethyl/ Isopropyl-trityl-ether 6a/6d
3b	CF ₃ CO ₂ H	94/6
3a	CF ₃ CO ₂ H	96/4
3b	CH ₃ CO ₂ H	95/5
3a	CH ₃ CO ₂ H	94/6
3b	2-ClC ₆ H ₄ OH	97/3
3a	2-ClC ₆ H ₄ OH	97/3

a) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Deutung der Ergebnisse

Die beschriebenen Tritylierungen von 2(1*H*)-Pyridon (**1**) wurden vor allem unter präparativen Gesichtspunkten durchgeführt, so daß auch keine Kinetik bei den einzelnen Umsetzungen ermittelt wurde. Trotzdem sollen Reaktivität und Beeinflussung der Produktbildung mechanistisch gedeutet werden.

Tritylverbindungen reagieren bei einem nucleophilen Austausch – wie aus vielen Untersuchungen bekannt – nach einem S_N1 -Mechanismus. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach der Dissoziationsschritt, d. h. bei gegebenem Carbeniumion vor allem die Austrittstendenz der Abgangsgruppe, entscheidend. Aus den pK_s -Werten von *N*-Methyl-2(1*H*)-pyridon ($pK_s = 0.32$)²³ und 2-Pyridyl-methyl-ether ($pK_s = 3.28$)²³, die als Richtwerte für die nicht bekannten pK_s -Werte der von uns untersuchten Tritylverbindungen **3a** und **b** dienen sollen, ist ersichtlich, daß bei der Tritylierung von Alkoholen ohne Säurezugabe eine Protonierung von **3a** und **b** durch die Alkohole äußerst ungünstig ist und daher die Pyridon-Anionen als Abgangsgruppe anzunehmen sind.

Da bei strukturell ähnlichen Gruppen die Austrittstendenz mit den pK_s -Werten der entsprechenden konjugaten Säuren korreliert⁵, ist die Austrittstendenz des Pyridon-Anions aufgrund des relativ hohen pK_s^2 -Wertes von **1** (11.65)¹² als ungünstig anzusehen. Man kann deshalb für die Dissoziation der Tritylverbindungen **3a**, **b** einen frühen Übergangszustand annehmen; damit würde die Austrittstendenz strukturell weniger dem Pyridon-Anion als vielmehr den Tritylverbindungen **3a**, **b** nahe kommen, so daß auch deren pK_s -Werte ein Maß für die Austrittstendenz und damit auch für ihre Reaktivität sein sollten. Da kleinere pK_s -Werte bessere Austrittstendenz bedeuten, ist die von uns gefundene Reaktivitätsabstufung bei der Alkoholtritylierung in neutralem Medium *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) > 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) gut zu verstehen, wenn man die vorstehend angegebenen pK_s -Werte von *N*-Methyl-2(1*H*)-pyridon und 2-Pyridyl-methyl-ether stellvertretend und größenordnungsmäßig für **3a** und **b** zugrunde legt.

Bei der Tritylierung von Alkoholen unter Protonenkatalyse kann dagegen eine Protonierung der Tritylpyridone erfolgen und 2(1*H*)-Pyridon (**1**) selbst als Austrittsgruppe fungieren (pK_s^1 von **1** = 0.75)¹². Das Ausmaß der Protonierung von **3a**, **b** hängt natürlich von der Acidität der zugesetzten Säure ab; so kann Trifluoressigsäure als starke Säure beide Tritylverbindungen protonieren. Da aber **3b** offensichtlich deutlich basischer als **3a** ist (s. vorstehend), wird sich die Säurekatalyse von Trifluoressigsäure bei **3b** stärker auswirken als bei **3a**; die gefundene Reaktivitätsabstufung bei der Tritylierung in Gegenwart von Trifluoressigsäure als Katalysator 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) \gg *N*-Trityl-2(1*H*)-pyridon (**3a**) wird daher gut verständlich. Die beiden schwächeren Säuren Essigsäure und 2-Chlorphenol beschleunigen die Tritylierung wegen der ungünstigeren Protonierungsgleichgewichte erwartungsgemäß deutlich weniger.

Da die protonenkatalysierte Tritylierung der Alkohole mit den Tritylpyridonen **3a**, **b** als S_N1 -Mechanismus angenommen wird, bedarf die beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration (s. Tab. 6) einer Deutung. *In-gold* und Mitarbb.²⁴ stellten bei Untersuchungen zur nucleophilen Substitution tertiärer Alkylhalogenide fest, daß in manchen Fällen – bei besonders stabilen Carbenium-

Ionen als Zwischenstufen – die Weiterreaktion mit dem Nucleophil geschwindigkeitsbestimmend werden kann. Aus den von uns erhaltenen experimentellen Befunden ist zu schließen, daß Dissoziationsschritt und Folgereaktion mit dem Alkohol offensichtlich mit vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Arbeit. J. Z. dankt für ein Alexander-von-Humboldt-Stipendium.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer T 60 der Fa. Varian sowie HX 90 und WP 80 der Fa. Bruker. – ¹³C-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer HX 90 der Fa. Bruker (jeweils δ in ppm, bezogen auf TMS als int. Standard). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Registrierphotometer 457.

Tritylierung von 2(1H)- (1) bzw. 4(1H)-Pyridon (2)

Allgemeines: In die Lösung bzw. Suspension von 1 bzw. 2 und Tritylchlorid (4) bzw. Chlor-(2-chlorphenyl)diphenylmethan in absol. Dichlormethan (Zweihalskolben mit Intensivkühler, Kaliumhydroxid-Trockenrohr und Magnetrührer) wird unter Rühren Ammoniak (nach Trocknen in einem Kaliumhydroxid-Trockenturm) über einen Paraffinöl-Blasenzähler (ca. 4–5 Blasen s⁻¹) geleitet. Nach wenigen s erfolgt Trübung unter Erwärmung des Reaktionsgemisches. Nach Nachrühren bzw. Stehenlassen wird das ausgefallene Ammoniumchlorid über eine Vak.-Fritte abgesaugt, das Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand zur Kristallisation gebracht.

2-(Triphenylmethoxy)pyridin (2-Pyridyl-trityl-ether) (3b): Ansatz: 7.60 g (80.0 mmol) 1, 22.32 g (80.0 mmol) 4, 300 ml absol. Dichlormethan. Nach 5 h Einleiten von Ammoniak bei Raumtemp. und 16 h Stehenlassen wird nach Aufarbeiten der ölige Rückstand in 20 ml Ether gelöst. Nach 12 h Stehenlassen bei 0°C werden die farblosen Kristalle über eine Vak.-Fritte abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 23.8 g (88%), Schmp. 115–115.5°C.

C₂₄H₁₉NO (337.4) Ber. C 85.43 H 5.68 N 4.15 Gef. C 85.34 H 5.71 N 4.26

2-[(2-Chlorphenyl)diphenylmethoxy]pyridin ((2-Chlorphenyl)diphenylmethyl-2-pyridyl-ether): Ansatz: 1.90 g (20.0 mmol) 1, 6.26 g (20.0 mmol) Chlor(2-chlorphenyl)diphenylmethan, 100 ml absol. Dichlormethan. Nach 2 h Einleiten von Ammoniak bei 40°C, 1 h Nachrühren bei Raumtemp. und Aufarbeiten wird der gelbe ölige Rückstand unter kräftigem Rühren bei 0°C mit 25 ml absol. *n*-Pentan versetzt, der farblose pulvrige Niederschlag abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 6.29 g (85%), Schmp. 118°C. – IR (KBr): 1645, 1593 (C=O), 1430 (C=C-Aromat) und 3060 cm⁻¹ (CH-Aromat). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.54–7.16 (m, Ph und 4-H), 6.74 (m, 3-, 5-H) und 7.74 (m, 6-H).

C₂₄H₁₈ClNO (371.9) Ber. C 77.52 H 4.88 Cl 9.52 N 3.77 Gef. C 77.36 H 4.91 Cl 9.57 N 3.88

1-(Triphenylmethyl)-4(1H)-pyridon (5): Ansatz: 0.95 g (10.0 mmol) 2, 2.79 g (10.0 mmol) 4, 50 ml absol. Dichlormethan. Nach 4 h Einleiten von Ammoniak bei 40°C, 2 h Nachrühren und Absaugen von Ammoniumchlorid wird das Filtrat i. Vak. auf die Hälfte eingengt und mit der doppelten Menge absol. Ether versetzt. Die feinen farblosen Nadeln werden über eine Vak.-Fritte abgesaugt, mit 50 ml absol. Benzol aufgekocht und nach Filtrieren des heißen Gemisches über eine Vak.-Fritte i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 3.08 g (91%), Schmp. 253.5–254°C (unter Braunfärbung).

C₂₄H₁₉NO (237.4) Ber. C 85.43 H 5.68 N 4.15 Gef. C 85.58 H 5.45 N 4.11

1-[(2-Chlorphenyl)diphenylmethyl]-4(1H)-pyridon: Ansatz: 0.95 g (10.0 mmol) **2**, 3.13 g (10.0 mmol) Chlor(2-chlorphenyl)diphenylmethan, 50 ml absol. Dichlormethan. Nach 6 h Einleiten von Ammoniak bei 40 °C, 18 h Nachrühren und Absaugen von Ammoniumchlorid wird das Filtrat i. Vak. auf 15 ml eingengt und die hochviskose Lösung bei 0 °C unter kräftigem Rühren mit 25 ml absol. *n*-Pentan versetzt. Der feinkörnige farblose Niederschlag wird abgesaugt, i. Vak. getrocknet und in 25 ml siedendem Benzol gelöst. Die benzolische Lösung wird i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß eingengt und der farblose Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.24 g (96%), Schmp. 187–191 °C. – IR (KBr): 1628, 1580 (C=O, C=C), 1490 (C=C-Aromat), 3050 cm⁻¹ (CH-Aromat). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.53–7.13 (m, Ph und 2-, 6-H), 6.32 (d, 3-, 5-H, *J* = 8.2 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): 139.25 (C-2,6), 177.29 (C-3,5), 178.75 (C-4), 81.20 (C-7), 140.54 (C-8).

C₂₄H₁₈ClNO (371.9) Ber. C 77.52 H 4.88 Cl 9.52 N 3.77 Gef. C 77.66 H 4.78 Cl 9.60 N 3.72

Alkalisalze des 2(1*H*)-Pyridons

Lithiumsalz 1': Zu der Lösung von 3.80 g (40.0 mmol) **1** in 200 ml absol. Benzol läßt man bei Raumtemp. innerhalb 10 min unter kräftigem Rühren 2.56 g (40.0 mmol) Butyllithium (= 20 ml einer 2 M Butyllithiumlösung in Cyclohexan) tropfen, wobei unter stark exothermer Reaktion nach kurzer Zeit **1'** ausfällt. Nach 16 h Stehenlassen wird **1'** unter trockenem Stickstoff abgesaugt, mit jeweils 100 ml absol. Dichlormethan und absol. Ether gewaschen und 15 h bei 75 °C über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 3.6 g (89%) farbloses Pulver, Schmp. 362–364 °C (im geschlossenen Röhrchen unter Braunfärbung).

C₅H₄NOLi (101.0) Ber. C 59.44 H 3.99 N 13.86 Gef. C 59.20 H 4.24 N 13.63

Natriumsalz 1'': nach Lit.^{10b)}.

Tritylierung der Alkalisalze 1' bzw. 1'' mit Tritylchlorid (4) sowie Umlagerungsreaktionen von 2-Pyridyl-trityl-ether (3b)

Allgemeines: Die Reaktionspartner werden jeweils in absol. Acetonitril bzw. absol. 1,2-Dichlorethan bei 80 °C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Nach Abfiltrieren der ausgefallenen Chloride unter trockenem Stickstoff und mehrmaligem Waschen mit absol. Acetonitril bzw. absol. 1,2-Dichlorethan werden die vereinigten Filtrate eingengt und unter kräftigem Rühren mit 75 ml absol. Ether versetzt. Das dabei ausfallende farblose 1-(Triphenylmethyl)-2(1*H*)-pyridon (**3a**) wird über eine Vak.-Fritte abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet, Schmp. 203–205 °C. Aus

Tab. 8. Tritylierung von **1'** bzw. **1''** mit jeweils 2.79 g (10.0 mmol) **4** in 25 ml Lösungsmittel bei 80 °C (DCE = 1,2-Dichlorethan)

1' g (mmol)	1'' g (mmol)	Lösungs- mittel	Reakt.- zeit (h)	Reaktionsprodukte		
				2-Pyridyl- trityl- ether (3b)	Ausb. g (%)	<i>N</i> -Trityl- 2(1 <i>H</i>)-pyri- don (3a)
1.20 (11.9)		CH ₃ CN	120	–		3.08 (91)
1.20 (11.9)		DCE	120	0.31 (9)	+	1.81 (54)
	1.17 (10.0)	CH ₃ CN	72	3.23 (96)		–
	1.17 (10.0)	DCE	72	1.37 (41)	+	0.50 (15)

dem auf wenige ml eingeeengten etherischen Filtrat kristallisiert bei 0°C **3b**, das abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet wird, Schmp. 115 – 115.5°C. ¹H-NMR-Daten von **3a**, **b** s. Tab. 2.

Tab. 9. Umlagerung von 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) bei 80°C (DCE = 1,2-Dichlorethan)

3b g (mmol)	mit g (mmol)	Lösungs- mittel (ml)	Reakt.- zeit (h)	Reaktionsprodukte		
				2-Pyridyl- trityl- ether (3b)	Ausb. g (%)	N-Trityl- 2(1H)-py- ridon (3a)
1.01 (3.0)	1' 0.3 (3.0)	CH ₃ CN (10)	120	0.10 (10)	+	0.76 (76)
1.01 (3.0)	1' 0.3 (3.0)	CH ₃ CN (10)	2	0.89 (88)	+	0.10 (10)
1.01 (3.0)	1'' 0.35 (3.0)	CH ₃ CN (10)	120	0.92 (92)		–
1.01 (3.0)	LiCl 0.127 (3.0)	CH ₃ CN (10)	120	0.42 (41)		0.47 (46)
1.69 (5.0)	BF ₃ · Et ₂ O 0.071 (0.5)	DCE (25)	24 ^{a)}	–		1.31 (78)
16.73 (49.6)	SnCl ₄ 0.65 (2.5)	DCE (150)	6 ^{b)}	–		13.8 (83)

^{a)} Aus dem öligen orangefarbenen Rückstand wird mit 20 ml absol. Ether **3a** ausgefällt. – ^{b)} Bei der Zugabe von SnCl₄ bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre erfolgt spontan kurzfristige Orangefärbung. Nach 6 h bei 80°C wird die Reaktionslösung abgekühlt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der gelbe ölige Rückstand unter kräftigem Rühren mit 150 ml Ether versetzt. Die ausgefallenen feinkörnigen Kristalle von **3a** werden über eine Vak.-Fritte abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet. Die ¹H-NMR- und IR-Spektren stimmen mit den in Tab. 2 aufgeführten Daten überein.

C₂₄H₁₉NO (337.4) Ber. C 85.43 H 5.68 N 4.15 Gef. C 85.22 H 5.80 N 4.05

*Tritylierung von Alkoholen und Phenol mit N-Trityl-2(1H)-pyridon (**3a**), 2-Pyridyl-trityl-ether (**3b**) oder N-Trityl-4(1H)-pyridon (**5**)*

A) *Umsetzungen mit **3a** oder **b*** (zu Tab. 3, 10): Die Verbindungen **3a** oder **b** werden mit der doppelt molaren Menge Alkohol in absol. 1,2-Dichlorethan (DCE) unter Feuchtigkeitsausschluß bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wird das Reaktionsgemisch mit 5proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und die wäßr. Phase mit DCE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden i. Vak. eingeengt, das meist ölige Rohprodukt wird 12 h i. Hochvak. getrocknet, die hierbei gebildeten Kristalle werden aus absol. Ethanol in der Siedehitze umkristallisiert und i. Hochvak. über Phosphorpentoxid getrocknet.

B) *Umsetzungen mit **5*** (zu Tab. 3, 10): Wie unter A), jedoch wird nach dem Abkühlen auf 0°C das ausgefallene 4(1H)-Pyridon (**2**) abfiltriert und mehrmals mit jeweils 2 ml DCE gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden wie unter A) aufgearbeitet.

C) *Selektive Tritylierung von Alkoholgemischen mit **3b** und **5*** (zu Tab. 4, 10): Wie unter A) und B) beschrieben, jedoch mit einem Gemisch aus jeweils 10.0 mmol prim. und 10.0 mmol sek. Alkohol. Der nach dem Trocknen erhaltene Rückstand wird in 15 ml absol. Tetrachlormethan gelöst und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht – hierbei wurde jeweils als einzige Substanz der angegebene Tritylether **6** identifiziert. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wie unter A) umkristallisiert.

Tab. 10. Trityl ether **6** (zu Tab. 3, 4) (DCE = 1,2-Dichlorethan)

Tritylierungs- mittel g (mmol)	R	Alkohol g (mmol)	DCE ml	Reakti- zeit	Reakti- produkt 6	Ausb. nach Methode g (%) C	A/B	D	Schmp. °C [Lit.]
3b 1.69 (5.0)	C ₂ H ₅	0.46 (10.0)	25	4 d	6a	1.31 (91)			84.5
3a 0.78 (2.3)	C ₂ H ₅	0.21 (4.6)	10	24 h	6a	0.65 (98)			82
5 1.69 (5.0)	C ₂ H ₅	0.46 (10.0)	25	4 d	6a	1.20 (83)			85 [82.5–83] ¹⁸⁾
3b 1.01 (3.0)	C ₂ H ₅	0.14 (3.0)	15	10 min	6a		0.86 (99)		82
3a 1.01 (3.0)	C ₂ H ₅	0.14 (3.0)	15	10 min	6a		0.60 (69)		81
3b 1.69 (5.0)	C ₂ H ₅	0.46 (10.0)							
5 1.69 (5.0)	+ C ₆ H ₁₁	1.0 (10.0)	25	4 d	6a	1.08 (75)			
	C ₂ H ₅	0.46 (10.0)							
	+ C ₆ H ₁₁	1.0 (10.0)	25	4 d	6a	1.18 (82)			
3b 1.69 (5.0)	CH ₂ =CHCH ₂	0.58 (10.0)	25	4 d	6b	1.33 (88)			77 [76] ^{16a)}
5 1.69 (5.0)	CH ₂ =CHCH ₂	0.58 (10.0)	25	4 d	6b	1.24 (82)			
3b 1.69 (5.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	1.08 (10.0)	25	4 d	6c	1.71 (97)			106
3a 1.01 (3.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	0.65 (6.0)	10	24 h	6c	0.85 (81)			106 [95] ^{14a)}
5 1.69 (5.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	1.08 (10.0)	25	4 d	6c	1.52 (87)			106
3b 1.01 (3.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	0.33 (3.0)	15	10 min	6c		0.98 (95)		105
3a 1.01 (3.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	0.33 (3.0)	15	10 min	6c		0.83 (77)		106
3b 1.69 (5.0)	+ (CH ₃) ₂ CH	1.08 (10.0)							
5 1.69 (5.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	0.6 (10.0)	25	4 d	6c	1.57 (90)			
	+ (CH ₃) ₂ CH	1.08 (10.0)							
3b 1.69 (5.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	0.60 (10.0)	25	4 d	6c	1.43 (82)			
	+ <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	1.0 (10.0)	25	4 d	6c	1.56 (89)			
5 1.69 (5.0)	C ₆ H ₅ CH ₂	1.08 (10.0)							
	+ <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	1.0 (10.0)	25	4 d	6c	1.56 (89)			

Tab. 10 (Fortsetzung)

Tritylierungs- mittel g (mmol)	R	Alkohol g (mmol)	DCE ml	Reakt.- zeit	Reakt.- produkt 6	A/B	Ausb. nach Methode g (%) C	D	Schmp. °C [Lit.]
3b 1.69 (5.0)	(CH ₃) ₂ CH	0.6 (10.0)	25	4 d	6d	1.41 (93)			115
3a 1.01 (3.0)	(CH ₃) ₂ CH	0.18 (3.0)	15	24 h	6d	0.8 (88)			111–113
5 1.69 (5.0)	(CH ₃) ₂ CH	0.6 (10.0)	25	4 d	6d	1.18 (78)			115 [113] ^{16a)}
3b 1.01 (3.0)	(CH ₃) ₂ CH	0.18 (3.0)	15	10 min	6d		0.90 (99)		113.5
3a 1.01 (3.0)	(CH ₃) ₂ CH	0.18 (3.0)	15	10 min	6d		0.43 (48)		110–111
3b 1.69 (5.0)	(CH ₃) ₂ CH +(CH ₃) ₃ C	0.74 (10.0) 0.60 (10.0)	25	4 d	6d		1.27 (84)		
5 1.69 (5.0)	(CH ₃) ₂ CH +(CH ₃) ₃ C	0.74 (10.0) 0.60 (10.0)	25	4 d	6d		1.26 (83)		
3b 1.69 (5.0)	c-C ₆ H ₁₁	1.0 (10.0)	25	4 d	6e	1.57 (92)			105
5 1.46 (4.33)	c-C ₆ H ₁₁	0.86 (8.59)	25	4 d	6e	1.5 (77.5)			104 [103] ^{16a)}
3b 1.01 (3.0)	c-C ₆ H ₁₁	0.30 (3.0)	15	10 min	6e		0.9 (94)		105
3a 1.01 (3.0)	c-C ₆ H ₁₁	0.30 (3.0)	15	10 min	6e		0.76 (77)		103
3b 1.69 (5.0)	c-C ₆ H ₁₁ +(CH ₃) ₃ C	1.0 (10.0) 0.74 (10.0)	25	4 d	6c		1.36 (80)		
5 1.69 (5.0)	c-C ₆ H ₁₁ +(CH ₃) ₃ C	1.0 (10.0) 0.74 (10.0)	25	4 d	6c		1.39 (81)		
3b 1.69 (5.0)	C ₂₇ H ₄₅ ^{a)}	1.93 (5.0)	25	4 d	6f	2.86 (81)			135 [139–140 Korr] ²⁰⁾
5 1.28 (3.8)	C ₂₇ H ₄₅ ^{a)}	1.47 (3.8)	25	4 d	6f	1.97 (82)			136–138
3b 1.69 (5.0)	C ₆ H ₅	0.94 (10.0)	25	4 d	6g	1.22 (72)			103
3a 1.01 (3.0)	C ₆ H ₅	0.56 (6.0)	15	24 h	6g	0.71 (70)			103 [103] ^{16b)}
5 1.69 (5.0)	C ₆ H ₅	0.94 (10.0)	25	4 d	6g	1.11 (69)			103
3b 1.01 (3.0)	C ₆ H ₅	0.28 (3.0)	15	10 min	6g		0.91 (91)		101–102
3a 1.01 (3.0)	C ₆ H ₅	0.28 (3.0)	15	10 min	6g		0.7 (70)		103

a) Cholesterylalkohol.

D) *Umsetzungen von 3a und b unter Trifluoressigsäure-Katalyse* (zu Tab. 3, 10): Zu äquimolaren Mengen von **3a** bzw. **b** und Alkohol wird rasch eine Lösung von 17.1 mg (0.15 mmol) Trifluoressigsäure in 15 ml absol. DCE gespritzt. Nach 10 min Rühren bei 80 °C unter Feuchtigkeitsausschluß wird auf 0 °C abgekühlt und wie unter A) beschrieben aufgearbeitet.

Versuche zur Umsetzung von tert-Butylalkohol mit 3b bzw. 5: Aus 1.69 g (5.0 mmol) **3b** bzw. **5** und 0.74 g (10.0 mmol) *tert*-Butylalkohol wie unter A) und B) beschrieben. Ausb. nach Umkristallisieren aus Ethanol bei der Umsetzung mit **3b**: 0.97 g (67%) Ethyl-trityl-ether (**6a**), Schmp. 83.5 °C, und bei der Umsetzung mit **5**: 0.92 g (64%) **6a**, Schmp. 81 °C (Lit.¹⁸⁾ 82.5 – 83 °C).

Versuch zur Umetherung von Cyclohexyl-trityl-ether (6e) mit Ethanol: 1.71 g (5.0 mmol) **6e** werden mit 0.23 g (5.0 mmol) absol. Ethanol in 25 ml absol. 1,2-Dichlorethan 4 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. im Rotationsverdampfer entfernt und das gelbe, zähviskose Öl i. Hochvak. getrocknet. Schmp. und Misch.-Schmp. der hierbei gebildeten Kristalle von **6e** 102.5 °C (Lit.^{17a}) 103 °C).

Zeitabhängige Tritylierung von Ethanol bzw. Isopropylalkohol mit 3b oder 3a (zu Tab. 5): 1.01 g (3.0 mmol) **3b** bzw. **3a** werden mit 3.0 mmol Ethanol (0.14 g) bzw. Isopropylalkohol (0.18 g) in 15 ml absol. 1,2-Dichlorethan bei 80 °C unter Feuchtigkeitsausschluß die in Tab. 5 angegebene Zeit gerührt, auf 0 °C abgekühlt und mit je 7 ml 5proz. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der organischen Phase und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand 12 h i. Hochvak. getrocknet und die Ausb. an Tritylether **6a** bzw. **d** ¹H-NMR-spektroskopisch in CDCl₃ oder CCl₄ (mit Toluol als int. Standard) bestimmt.

Tritylierung von Ethanol bzw. Isopropylalkohol mit 3a bzw. 3b unter Protonenkatalyse (zu Tab. 6)

a) Zu den Lösungen von 1.01 g (3.0 mmol) **3b** und 0.14 g (3.0 mmol) bzw. 0.28 g (6.0 mmol) bzw. 0.42 g (9.0 mmol) Ethanol in jeweils 10 ml absol. 1,2-Dichlorethan werden bei 0 °C rasch jeweils die Lösungen von 0.15 mmol Trifluoressigsäure (17.1 mg) bzw. Essigsäure (9.0 mg) bzw. 2-Chlorphenol (19.3 mg) in jeweils 5 ml absol. 1,2-Dichlorethan gespritzt. Nach 30 min Rühren bei 0 °C unter Feuchtigkeitsausschluß werden die Lösungen mit jeweils 10 ml 5proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Produkt wird 15 h i. Hochvak. getrocknet, die Ausb. an Tritylether **6a** bzw. **d** wird wie unter C) beschrieben bestimmt.

b) Wie unter a), jedoch mit 1.01 g (3.0 mmol) **3a** und 17.1 mg (0.15 mmol) Trifluoressigsäure.

c) Wie unter a), jedoch mit 1.01 g (3.0 mmol) **3a** und 1 h Reaktionszeit bei 22 °C.

Kompetitive Tritylierung von Ethanol/Isopropylalkohol mit 3a bzw. 3b unter Protonenkatalyse (zu Tab. 7)

a) Zu Lösungen von 0.14 g (3.0 mmol) Ethanol, 0.18 g (3.0 mmol) Isopropylalkohol und 1.01 g (3.0 mmol) **3b** in 10 ml absol. 1,2-Dichlorethan werden jeweils die Lösungen von 0.15 mmol Trifluoressigsäure (17.1 mg), Essigsäure (9.0 mg) oder 2-Chlorphenol (19.3 mg) in 5 ml absol. 1,2-Dichlorethan gespritzt. Nach 30 min Rühren bei 0 °C und Aufarbeiten wie vorstehend beschrieben wird das Verhältnis an **6a/6d** ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

b) Wie vorstehend, jedoch mit 1.01 g (3.0 mmol) **3a** und 1 h Reaktionszeit bei 22 °C.

- 1) 1a) *W. Brodt*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1980. – 1b) Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung 1978/79.
- 2) 2a) *B. Helferich*, Adv. Carbohydr. Chem. **3**, 79 (1948). – 2b) *J. K. N. Jones* und *G. W. Hay*, The Carbohydrates, Bd. 1 A, S. 403 ff., Academic Press, New York und London 1972. – 2c) *T. Otake* und *T. Sonobe*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 1050 (1976). – 2d) *V. Kohli*, *H. Blöcker* und *H. Köster*, Tetrahedron Lett. **1980**, 2683. – 2e) *S. Murata* und *R. Noyori*, Tetrahedron Lett. **1981**, 2107.
- 3) *G. Höfle*, *W. Steglich* und *H. Vorbrüggen*, Angew. Chem. **90**, 602 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 569 (1978).
- 4) 4a) *S. K. Chaudhary* und *O. Hernandez*, Tetrahedron Lett. **1979**, 95. – 4b) *O. Hernandez*, *S. K. Chaudhary*, *R. H. Cox* und *J. Porter*, Tetrahedron Lett. **1981**, 1491.
- 5) *F. Effenberger*, Angew. Chem. **92**, 147 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 151 (1980).
- 6) 6a) *F. Effenberger* und *E. Bessey*, Chem. Ber. **113**, 2100 (1980). – 6b) *F. Effenberger*, *M. Keil* und *E. Bessey*, Chem. Ber. **113**, 2110 (1980).
- 7) *C. Reichardt*, Solvent Effects in Organic Chemistry, S. 67, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- 8) 8a) *A. R. Katritzky* und *J. M. Lagowski*, Adv. Heterocycl. Chem. **1**, 311 und 347 (1963). – 8b) *J. Elguero*, *C. Marzin*, *A. R. Katritzky* und *P. Linda*, The Tautomerism of Heterocycles, Adv. Heterocycl., Chem. Suppl. **1** (1976). – 8c) *J. Frank* und *A. R. Katritzky*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1976**, 1428.
- 9) 9a) *P. Beak*, Acc. Chem. Res. **10**, 186 (1977). – 9b) *H. B. Schlegel*, *P. Gund* und *E. M. Fluder*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5347 (1982).
- 10) 10a) *H. Meislich*, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and its Derivatives, Part 3, S. 631 ff., Interscience Publishers, New York, London 1962. – 10b) *G. C. Hopkins*, *J. P. Jonak*, *H. M. Minnemeyer* und *H. Tieckelmann*, J. Org. Chem. **32**, 4040 (1967). – 10c) *N. M. Chung* und *H. Tieckelmann*, J. Org. Chem. **35**, 2517 (1970). – 10d) *H. J.-M. Dou*, *P. Hassanaly* und *J. Metzger*, J. Heterocycl. Chem. **14**, 321 (1977).
- 11) *P. Beak*, *J. Lee* und *B. G. McKinnie*, J. Org. Chem. **43**, 1367 (1978).
- 12) 12a) *R. C. Weast*, Handbook of Chemistry and Physics, 57. Ed., D-148/149, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1976–1977. – 12b) Lit. 12a), D-150.
- 13) 13a) *R. B. Maffett*, J. Org. Chem. **28**, 2885 (1963). – 13b) *F. J. Dinan* und *H. Tieckelmann*, J. Org. Chem. **29**, 892 (1964). – 13c) *B. S. Thyagarajan*, Adv. Heterocycl. Chem. **8**, 143 (1967).
- 14) *H. F. Stewart* und *R. P. Seibert*, J. Org. Chem. **33**, 4560 (1968).
- 15) *P. Beak*, *J. Bonham* und *J. T. Lee jr.*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1569 (1968).
- 16) 16a) *B. Helferich*, *P. E. Speidel* und *W. Toeldte*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 776 (1923). – 16b) *B. Helferich*, *L. Moog* und *A. Jünger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 872 (1925).
- 17) 17a) *Y. V. Woznyi* und *N. K. Kochetkov*, Carbohydr. Res. **54**, 300 (1977). – 17b) *B. L. Kam* und *N. J. Oppenheimer*, Carbohydr. Res. **69**, 308 (1979). – 17c) *K. Takeo*, *S. Kato* und *T. Kuge*, Carbohydr. Res. **38**, 346 (1974). – 17d) *L. Hough*, *M. A. Salam* und *E. Tarelli*, Carbohydr. Res. **57**, 97 (1977).
- 18) *H. A. Smith* und *R. J. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2400 (1948).
- 19) *S. Hannessian* und *A. P. A. Staub*, Tetrahedron Lett. **1973**, 3555.
- 20) *K. Josephson*, Liebigs Ann. Chem. **493**, 174 (1931).
- 21) 21a) *H. Beyer* und *W. Walter*, Lehrbuch der organischen Chemie, 19. Aufl., S. 255, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1981. – 21b) Lit. 21a), S. 222.
- 22) *H. R. Christen*, Grundlagen der organischen Chemie, 4. Aufl., S. 202, Verlag Sauerländer, Arau-Frankfurt (Main) und Diesterweg-Salle, Frankfurt (Main), Berlin, München 1971.
- 23) *A. Albert* und *J. N. Philipps*, J. Chem. Soc. **1956**, 1294.
- 24) *E. Gelles*, *E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, J. Chem. Soc. **1954**, 2918.

[1/83]