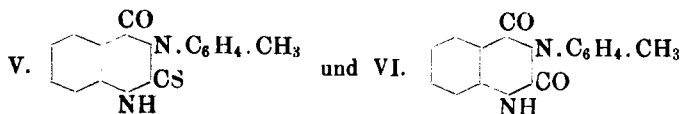


Bei dieser Condensation erhielt man also Körper vom Bau:



Der Körper V ist unbekannt, den Körper VI hat bereits M. Busch erhalten; er fand jedoch einen zu niedrigen Schmelzpunkt, nämlich 241—242°.

276. J. Houben: Ueber ein Verfahren zur Veresterung von Alkoholen und Phenolen. I.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

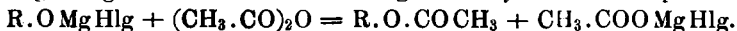
(Eingegangen am 30. April 1906.)

Die bekannten Verfahren zur Darstellung von Estern sind trotz vielfach variirter Ausführung nicht so allgemein anwendbar, dass man nicht gelegentlich nach neuen Methoden zu suchen gezwungen wäre, so besonders für empfindliche, zumal tertiäre Alkohole. Für letztere ergibt sich eine besondere Schwierigkeit daraus, dass die Veresterung nach den üblichen Verfahren gewöhnlich nur theilweise vollzogen werden kann, und erst durch langwierige Fractionirungen des Reactionsproductes, Erwärmen mit Phtalsäure- oder Bernsteinsäure-Anhydrid eine Isolirung des Esters versucht werden muss. Daher werden in manchen Fällen, besonders wenn es auf eine quantitative Veresterung ankommt, an Stelle der Alkohole die Alkoholate benutzt, ein Verfahren, das oft gute Dienste leistet, aber auch nicht selten versagt. Dies rührt daher, dass man beinahe ausschliesslich auf die Natriumalkoholate angewiesen ist, die aus Natrium und den betreffenden Alkoholen in indifferenten Lösungsmitteln bereitet werden müssen. Arbeitet man mit ungesättigten Verbindungen, so besteht unter Umständen bei der Darstellung der Alkoholate in der genannten Weise die Gefahr einer Addition des freiwerdenden Wasserstoffs, besonders aber auch die einer verharzenden Wirkung beim späteren Zusammenbringen des Reaktionsgemisches mit Wasser. Ausserdem sind die Natriumalkoholate meistens schwer oder garnicht löslich in den zur Verwendung kommenden Mitteln und hindern dadurch, dass sie sich ausscheiden, eine quantitative Umsetzung, wie dies überall da der Fall ist, wo von drei bei einer Reaction in Betracht kommenden Stoffen (zwei mit einander reagirende und das Reactionsproduct) zwei unlöslich sind (abgesehen von monomolekularen Reactionen). Er-

wärmung zur Beförderung der Reaction kann nur in beschränktem Maasse, in vielen Fällen der Zersetzung des entstandenen Esters wegen garnicht angewandt werden. Ich versuchte daher vor nunmehr circa fünf Jahren, ein neues Veresterungsverfahren ausfindig zu machen, das sich der damals eben bekannt gewordenen Grignard'schen Magnesiumverbindungen bediente. Diese Verbindungen, von welchen zu dem angegebenen Zeitpunkt nur Bromide und Jodide beschrieben worden waren, setzen sich bekanntlich mit Alkoholen unter Bildung von Halogenmagnesiumalkoholaten um:



Die dabei als Nebenproducte entstehenden Kohlenwasserstoffe konnten keinen ungünstigen Einfluss auf die Reactionsproducte ausüben. Dagegen gestattete die Löslichkeit der Organomagnesiumverbindungen in Aether eine quantitative Umsetzung schon bei niedriger Temperatur, und da auch die entstehenden Magnesiumalkoholate in sehr vielen Fällen von Aether beträchtlich aufgenommen werden, so hätte ihre Ueberführung in Säureester auf diesem Wege recht glatt von Statten gehen sollen. Trotz zahlreicher und mannigfach abgeänderter Versuche, die sich fast über ein Jahr hinzogen, gelang es indessen vorerst nicht, andere als gesättigte und ziemlich beständige Alkohole mit befriedigender Ausbeute zu verestern. Nach manchen Anzeichen trat zwar auch bei ungesättigten und empfindlichen Verbindungen eine Veresterung ein. Bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung des Reactionsproductes wurde aber stets jod- bzw. bromhaltiges Estergut gewonnen, das nicht von Halogen zu befreien war und ausserordentlich schnell verharzte. So scheiterten alle Versuche, Linalool, Terpeneol und ähnlich empfindliche Terpenalkohole durch Umsetzung ihrer Jod- oder Brom-Magnesiumalkoholate mit Essigsäureanhydrid in die Acetate zu verwandeln. Das gewonnene Product war in allen Fällen gelb bis roth gefärbt und konnte nur durch oft wiederholte Destillation unter vermindertem Druck und nur für wenige Minuten farblos erhalten werden. Dabei sanken zugleich die Ausbeuten auf ein Minimum. Befriedigende Resultate wurden erhalten, wenn an Stelle der genannten empfindlichen und tertiären Alkohole gesättigte primäre Verbindungen der Fettreihe genommen wurden. Da sich nach vielen Versuchen ergab, dass die Bromalkyle den Jodalkylen stets vorzuziehen sind, übergehe ich hier der Raumersparniss halber die mit Hülfe der Jodverbindungen bewirkten Veresterungen. Folgende Gleichung veranschauliche die Bildung des Esters aus einem Halogenmagnesiumalkoholat und Essigsäureanhydrid als Beispiel:



An Stelle des Säureanhydrids kann auch das Säurechlorid angewandt werden. Da aber manche Säurechloride in Folge von Wasser-

anziehung leicht Chlorwasserstoff enthalten, empfehlen sie sich bei ungesättigten Alkoholen nicht, besonders wenn sie im Ueberschuss angewendet werden. Zwar wird die Salzsäure bei der Reaction sofort an Magnesium gebunden; bei der nachherigen Zersetzung des Reactions-gemisches durch Säure kann sie jedoch sehr störend wirken.

Ueberführung von Isobutylalkohol in das Acetat.

Versuch 1. 8.2 g Magnesiumband wurden in ca. 200 ccm absoluten Aethers mittels 37 g Bromäthyl gelöst (bis auf geringe Reste) und unter Kühlung 25 g reinen Isobutylalkohols vom Sdp. 105–107° langsam zugetropft. Dann wurde 30 Min. in gelindem Sieden erhalten, mit Eis gekühlt und langsam eine absolut-ätherische Lösung von 35 g destillirten Acetanhydrids zufließen gelassen. (Ber. auf 8.2 g Mg 37.2 g Bromid, 25 g Alkohol und 35 g Anhydrid). Schliesslich wurde einige Minuten bis zum Sieden des Aethers erwärmt und nach 12-stündigem Stehen das Reactionsproduct auf Eis gegossen, schwach mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und die ätherischen Auszüge durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung entsäuert, hierauf über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, concentrirt und destillirt. In den folgenden Tabellen bedeutet Säurezahl die Anzahl Milligramme Kalilauge, die zur Neutralisirung der in 1 g Substanz enthaltenen Säuremenge benöthigt wurden, Esterzahl die zur Verseifung eines Gramms Estergut verbrauchte Anzahl Milligramme Kali. Diese Bezeichnungen sind seinerzeit von Kremel¹⁾ in die Chemie der ätherischen Oele eingeführt worden.

Oelbad	Siede- punkt	Druck	Menge	Fraction	Säure- zahl	Ester- zahl	Ester- gehalt
—	81–108°	Luft	—	I	—	—	—
–128°	–113°	»	11 g	II	0	400	83.2 pCt.
–170°	–120°	»	16 »	III	2	452	93.7 »

Theoretisch entsprechen 25 g Isobutylalkohol 39 g Acetat. Es waren also immerhin beträchtliche Mengen Ester entstanden. Derselbe war klar und blieb dauernd farblos. Die erste Fraction wurde wegen ihres niedrigen Siedepunktes nicht näher untersucht.

Versuch 2. Hier wurde ganz wie beim ersten Versuch verfahren, nur mit anderen Mengenverhältnissen: 10 g Mg, 50 g Bromäthyl, 25 g Isobutylalkohol und 70 g Acetanhydrid. Das Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen, die nach Ansäuern und Ausäthern gewonnene ätherische Lösung jedoch nicht mit Sodalösung geschüttelt, sondern statt dessen über geglühter Pottasche getrocknet.

Luftbad	Siede- punkt	Druck	Menge	Fraction	Säure- zahl	Ester- zahl	Ester- gehalt
–132°	–115°	Luft	6 g	I	—	—	—
–170°	–116°	»	23 »	II	0	474	98 pCt.

¹⁾ Pharm. Post 21, 789, 821 [1888].

Im Kolben blieb ein brauner, öligcr Rückstand.

Dieser Versuch lieferte also gleich bei der ersten Destillation eine beträchtliche Menge sehr hochprocentigen Esters, der auch bei längerem Stehen nur schwache Gelbfärbung annahm. Durch abermalige Destillation wurde er dauernd farblos.

Acetat des Isoamylalkohols.

Versuch 1. Berechnet auf 25 g Alkohol 6.9 g Magnesium, 31 g Bromäthyl und 29 g Acetanhydrid. Angewandt 25 g Alkohol, 8.3 g Magnesium, 40 g Bromäthyl und 40 g Anhydrid. Im übrigen wurde ebenso wie im zweiten Versuch der Veresterung von Isobutylalkohol verfahren.

Luftbad	Siedepunkt	Druck	Menge	Fraction	Säurezahl	Esterzahl	Estergehalt
—	—130°	Luft	—	I	—	—	—
—	—136°	»	6 g	II	—	373	86.6 pCt.
—182°	—138°	»	17 »	III	0	406	94.4 »

25 g Alkohol entsprechen theoretisch ca. 37 g Acetat. Durch Destillation von Fraction III wurde ein Product vom Sdp. 137—138° erhalten, das einen Estergehalt von 95.3 pCt. aufwies. Das anfangs farblose Product wurde bei längerem Stehen, besonders im Licht, gelb und schien geringe Mengen bromhaltiger Verbindung zu enthalten. Auch mehrmals wiederholte Destillation führte zu keinem dauernd farblosen Product, wemngleich die Gelbfärbung schwächer wurde.

Versuch 2. Derselbe ist eine Wiederholung von Versuch 1 und mit denselben Mengenverhältnissen ausgeführt.

Luftbad	Siedepunkt	Druck	Menge	Fraction	Säurezahl	Esterzahl	Estergehalt
—144°	—130°	Luft	4 g	I	—	—	—
—156°	—137°	»	5 »	II	0	379	87.9 pCt.
—192°	—140°	»	16 »	III	0	401	93.1 »

Auch hier war der gewonnene Ester nach einigem Stehen schwach gelb gefärbt, sodass er abermals destillirt werden musste. Das farblose Destillat wurde bald wieder gelblich.

Acetylierung von Geraniol.

Es wurden mehrere Versuche gemacht, sowohl aus der Jod- wie aus der Brom-Magnesiumverbindung des Alkohols durch Umsetzung mit Acetanhydrid das Acetat zu gewinnen. Die schlechtesten Resultate ergaben sich bei Verwendung der Jodverbindung. Die esterreichsten Fractionen zeigten hier einen 84.9 pCt. Acetat in keinem Falle übersteigenden Estergehalt, färbten sich schnell rothbraun und

verringerten sich bei der Rectification in Folge fortschreitender Verharzung erheblich. Etwas bessere Resultate wurden mit dem Brommagnesiumalkoholat erzielt.

Angewandt wurden auf 25 g reines, destillirtes Geraniol 25 g Bromäthyl, 4.7 g Magnesium und 25 g Acetanhydrid neben 300 ccm absoluten Aethers. (Es berechnen sich auf 25 g Geraniol ca. 18 g Bromid, 3.9 g Metall und 16.6 g Anhydrid.) Bei der nachfolgenden Destillation des wie oben behandelten Gemisches ergab sich Folgendes:

Luftbad	Siedepunkt	Druck	Menge	Fraction	Säurezahl	Esterzahl	Estergehalt
—	—108°	11 mm	—	I	—	—	—
—	—133°	»	7 g	II	—	—	—
—182°	—142°	»	14.9 g	III	9	243	84.9 pCt.
—210°	—150°	»	ca. 2 g	IV	—	—	—

Der Säuregehalt von Fraction III rührte wohl daher, dass die Esterlösung statt über Kaliumcarbonat über Natriumsulfat getrocknet, also nicht völlig entsäuert worden war.

Auch bei diesem Versuch liess sich also eine quantitative Veresterung nicht durchführen, obschon Geraniol als primärer Alkohol sich leicht acetylirt. Möglicherweise hat sich aber auch ein Theil des entstandenen Esters wieder bei der Destillation zersetzt. Darauf deutet ein ziemlich verharzter, dunkler Rückstand hin, der sich im Destillationskolben vorfand.

Acetylirung von Linalool mittels des Brommagnesiumalkoholats.

Es wurden im Ganzen acht Versuche mit je 50 g Linalool angestellt, die, wie früher beschrieben, in das Brommagnesiumalkoholat übergeführt und dann zur Umsetzung mit Acetanhydrid gebracht wurden.

Berechnet		Angewandt in Versuch							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Linalool	50 g . . .	50	50	50	50	50	50	50	50 g
C ₂ H ₅ Br	36 » . . .	40	70	40	40	50	38	60	50 »
Mg	7.8 » . . .	8.5	15	8.5	8.5	10	9	12	10 »
(CH ₃ CO) ₂ O	33.1 » . . .	35.0	35	35	35	52	50	76	52 »

Bei allen acht Versuchen wurde so verfahren, dass das Reaktionsgemisch durch Eis zersetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühter Pottasche getrocknet, concentrirt und im Vacuum destillirt wurde. Bei Versuch 2 wurde vor der Zersetzung zwei Stunden lang zum Sieden erwärmt, bei Versuch 6 30 Minuten lang. In allen Fällen wurde nach dem Zutropfen des Acetanhydrids zur Vervollständigung der Reaction das Gemisch 12—15 Stunden stehen gelassen. Bei der Fractionirung wurden folgende Resultate erhalten:

Versuch 1.

Oelbad	Siedepunkt	Druck	Menge	Fraction	Säurezahl	Esterzahl	Estergehalt
-105°	87—95°	13 mm	3.9 g	I	—	—	—
-122°	-102°	12 »	4.7 »	II	—	—	—
122°	-113°	11 »	47 »	III	10	206	72.1 pCt.
-174°	-118°	10 »	1.8 »	IV	—	—	—

Im Kolben hinterblieben 6.9 g eines braunen, flüssigen Rückstandes.

Versuch 2.

-115°	65—94°	12 mm	14.5 g	I	—	198	69.3 pCt.
-126°	-103°	10 »	51.0 »	II	—	213	74.6 »
-154°	-115°	10 »	0.8 »	III	—	—	—

Versuch 3.

-110°	- 56°	21 mm	8 g	I	—	—	—
-113°	- 92°	17 »	27 »	II	—	—	—
-132°	-117°	14-12 »	21 »	III	—	—	—

Versuch 4.

-112°	- 93°	11 mm	11 g	I	—	—	—
-122°	-107°	10.5 »	49 »	II	0	213	74.55 pCt.
-164°	-122°	10.5 »	1.2 »	III	—	—	—

Versuch 5.

-122°	- 88°	13 mm	—	I	—	—	—
-140°	-112°	14 »	54 g	II	0	234	81.9 pCt.
140°	-125°	13 »	—	III	—	—	—

Versuch 6.

-136°	- 91°	12 mm	—	I	—	—	—
-106°	- 95°	11 »	6 g	II	0	151	52.85 pCt.
-151°	-112°	11 »	37 »	III	0	218	76.3 »

Versuch 7.

-124°	- 90°	14 mm	11 g	I	—	—	—
-170°	-126°	13 »	42 »	II	0	230	80.50 pCt.

Versuch 8.

-118°	- 97°	18 mm	14 g	I	—	—	—
-140°	-112°	15 »	44 »	II	0	242	84.9 pCt.

Bei jedem einzelnen Versuch wurde das gewonnene Destillat sorgfältig fractionirt und so jedes Mal kleine Mengen ziemlich constant siedenden Acetats erhalten. Doch überschritt auch bei diesen Präparaten der Estergehalt nie 84 pCt. Ueberdies trat stets wieder rasch Gelbfärbung und Verharzung ein, und schon bei der Fractionirung ging viel Substanz in Folge von Zersetzung verloren. Auch Destillation mit Wasserdampf führte nicht zum Ziel. Vielmehr zeigte das rapide Sinken der Esterzahlen, dass hierbei fast aller Ester verseift wird. Die Destillate enthielten nur noch etwa 15—20 pCt. Acetat.

Da das Ziel aller dieser Versuche nicht sowohl auf eine partielle, als vielmehr auf eine möglichst quantitative Veresterung hinauslief, so ergibt sich aus den mitgetheilten Zahlen schon zur Genüge, dass Bromäthylmagnesium nicht zu einer besonders günstigen Veresterung führt, da es alsdann leicht gewesen wäre, schon bei der ersten Destillation ein annähernd linaloolfreies Linalylacetat zu gewinnen. Auf die Angabe der bei der weiteren Fractionirung erhaltenen Resultate sei daher verzichtet. Ebenso seien Versuche mit Amylmagnesiumbromid übergangen, die ebenfalls schlechte Resultate ergaben.

Acetylirung von Terpeneol mittels Aethylmagnesiumbromids.

Um sicher zu sein, dass nicht etwa specielle Umstände beim Linalool so schlechte Veresterungsergebnisse ergeben hätten, wurde das gleiche Verfahren auch bei einem anderen ungesättigten Terpenalkohol, dem Terpeneol, angewandt.

Es kamen zur Anwendung 40 g Aethylbromid, 8.5 g Magnesiumband und 35 g Essigsäureanhydrid auf 50 g des käuflichen, flüssigen Terpeneols. Die Verarbeitung der erhaltenen Reaktionsmasse ergab bei der Destillation im Vacuum (27 mm) nach einem beträchtlichen Vorlauf vom Sdp. 60—101° 41 g einer von 111—132° übergelenden Fraction, aus welcher durch Fractionirung nur 12 g einer unter 13 mm bei 85—100° übergelenden Flüssigkeit von 62.65 pCt. Estergehalt gewonnen werden konnten. Eine immer wieder nach jeder Destillation, zum grossen Theil auch schon während derselben auftretende Verharzung und Braunfärbung zeigte, dass Terpeneol noch beträchtlicher als Linalool durch dieses Veresterungsverfahren zersetzt wird.

Bei einem zweiten Versuch wurden ca. 41 g Estergut von 74.20 pCt. Acetat (Esterzahl 212) gewonnen. Mit Wasserdampf destillirt und sodann fractionirt, ergaben sie ein Präparat von nur 9.8 pCt. Acetat (Esterzahl 28). Auch bei diesem Versuch traten ähnliche Verharzungserscheinungen auf, wie bei dem erst beschriebenen, das Terpeneol lässt sich also mit Aethylmagnesiumbromid nicht vorthellhaft acetyliren.

Nach allen diesen negativen Ergebnissen bei den ungesättigten Alkoholen erübrigte es nun noch, an Stelle der Jod- und Brom-Verbindungen die Chlorverbindungen anzuwenden, um festzustellen, ob hier vielleicht sich reiner und haltbarer Ester erzielen liesse. Zur Zeit der Untersuchung dieser Frage waren indessen noch keine Alkylmagnesiumchloride bekannt, und eine Reihe von mir zu ihrer Darstellung angestellter Versuche schlugen zunächst fehl, bis ich zuerst beim Benzylchlorid das gesteckte Ziel erreichte¹⁾. Es wurden dann mit Hilfe des Benzylmagnesiumchlorids verschiedene Veresterungen

¹⁾ cf. D. R.-P. 162863 angemeldet am 8. 12. 1903.

mit überraschend guten Resultaten ausgeführt und damit der Beweis erbracht, dass der Weg sehr wohl gangbar ist, wenn man für den Ausschluss von Brom- und Jod-Verbindungen bei der Veresterung ungesättigter Alkohole Sorge trägt.

Acetylierung von Geraniol mit Hilfe von Benzylmagnesiumchlorid.

Auf 50 g Geraniol berechnen sich 8 g Magnesium, 41.07 g Benzylchlorid und 33.1 g Acetanhydrid. Zur Anwendung kamen 12 g Metall, 62 g Chlorid und 50 g Anhydrid. Der Ueberschuss von Benzylmagnesiumchlorid ist in der That nur ein scheinbarer, da sich bei der Einwirkung des Chlorids auf das Metall meistens beträchtliche Mengen Dibenzyl bilden. Sowohl das Geraniol wie das Acetanhydrid wurden unter guter Eiskühlung und beständigem Schütteln des Rundkolbens, in welchem die Reaction verlief, zugetropft, dann nach 12-stündigem Stehen das Gemisch mit Eis versetzt, welches zur Bildung zweier klarer Schichten führte. Die obere, ätherische wurde abgenommen und mit den ätherischen Auszügen der unteren, wässrigen Schicht vereinigt. Während des Ausätherns trat eine Braunfärbung auf, die auch beim Stehen der Auszüge über geglühter Pottasche nicht verging, bei der späteren Fractionirung indessen vollständig im Destillationskolben zurückblieb.

Bei der Fractionirung der auf dem Dampfbade concentrirten, ätherischen Auszüge wurden folgende Resultate erhalten:

Oelbad	Siedepunkt	Druck	Menge	Fraction	Säurezahl	Esterzahl	Estergehalt
— 114°	— 110°	16 mm	11 g	I	—	—	—
— 160°	— 135°	16—15 mm	4 »	II	—	—	—
— 176°	— 140°	13 mm	50 »	III	0	269	94.15 pCt.

Im Kolben blieben ca. 20 g braunen Rückstandes, wahrscheinlich Dibenzyl.

Fraction III wurde für sich abermals fractionirt und von 4 g Vorlauf und 2 g Nachlauf getrennt. Die Fraction ging unter 12 mm bei 115—124° über und gab die Esterzahl 278, entsprechend 97.3 pCt. Acetat. Das gewonnene Geranylacetat war klar und färbte sich auch nach längerem Stehen nicht. Die Chlorprobe ergab einen winzigen Halogengehalt.

Acetylierung von Linalool mit Hilfe von Benzylmagnesiumchlorid.

Zur Anwendung kamen 50 g Linalool, 12 g Magnesiumband, 60 g Benzylchlorid und 50 g Acetanhydrid neben ca. 250 ccm Aether. Die Reaktionsmasse blieb zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde sodann mit Eis zersetzt. Genau wie bei dem Geraniolversuch weiter verarbeitet, ergab die Substanz bei der Fractionirung im Vacuum Folgendes:

Luftbad	Siedepunkt	Druck	Menge	Fraction	Säurezahl	Esterzahl	Estergehalt
— 134°	— 104°	17 mm	—	I	—	—	—
— 135°	— 114°	15 »	6 g	II	0	283	99.05 pCt.
— 163°	— 134°	15 »	50 »	III	0	282	98.70 »
— 188°	— 168°	15 »	—	IV	—	—	—

Fractionen II und III wurden vereinigt abermals fractionirt und so neben sehr acetatreichem Vor- und Nach-Lauf 44 g einer unter 12 mm bei 104—110° siedenden Fraction erhalten. Dieselbe hatte eine Esterzahl von 285.6, was genau 100 pCt. Acetatgehalt entspricht. Allerdings enthielt das Destillat noch etwas Chlor, und ebenso zeigte der Geruch die Anwesenheit von Spuren Benzylchlorid an. Doch blieb der Ester dauernd klar und fast farblos.

Bei einem zweiten, ganz in derselben Weise angestellten Versuch wurden 46 g eines Esters von 99.03 pCt. Acetat (Esterzahl 283) gewonnen, der bei 12.5 mm und 105—107° überging. Da auch die anderen Fractionen sich als stark acetathaltig erwiesen, so scheint eine quantitative Veresterung mit Hilfe von Benzylmagnesiumchlorid also auch beim Linalool nicht schwierig zu sein. Denn wenn ein beträchtlicher Antheil des Alkohols nicht in das Acetat verwandelt ist, lässt sich kaum ein fast 100 procentiges Acetat ohne wiederholte Fractionirung erzielen.

Durch sorgfältige Destillationen im Vacuum wurde die Gewinnung eines Productes von höchster Reinheit versucht und so ein 100-procentiges Linalylacetat von verhältnissmässig sehr constantem Siedepunkt, 13 mm und 102—105°, gewonnen. Aus einer anderen Menge wurde eine 97.6 procentige Fraction vom Sdp. 105—107° bei 12 mm dargestellt. Doch enthielten beide Producte noch Chlor, wenn auch in sehr geringer Menge, und es gelang nicht, sie völlig davon zu befreien.

Um auch dies womöglich zu erreichen, wurde ein neuer Versuch angesetzt. Die Mengenverhältnisse der Reagentien blieben die gleichen wie bei den vorhergehenden Versuchen. Vor der Zugabe des Alkohols zu der Benzylmagnesiumchloridlösung wurde Letztere indessen noch ungefähr eine Stunde lang mit frisch gefeilttem Magnesiumstaub gekocht, um die letzten Reste von Benzylchlorid noch in die magnesiumorganische Verbindung überzuführen. Die nachherige Zersetzung des Reactionsgemisches wurde durch Zusatz festen, pulverförmigen Chlorammoniums zu bewirken versucht, welches, wie bereits berichtet¹⁾, Alkylmagnesiumsalze ohne Wasser zu zersetzen vermag. Das Verfahren lässt sich aber bei Arylmagnesiumsalzen nicht empfehlen, da die Beendigung der Umsetzung sich zu schwer erkennen lässt, während bei den niederen Alkylmagnesiumhaloiden in Folge der Bildung leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe eine fortschreitende Gasentwicklung die Reaction zu verfolgen gestattet. Es wurde daher nachträglich noch verdünnte Essigsäure zugegeben, wodurch die Temperatur mehrere Grade unter den Nullpunkt sank. Bei der nachherigen Destillation des entstandenen Linalylacetats, das

¹⁾ Diese Berichte 38, 3019 [1905].

wie üblich getrennt und getrocknet worden war, wurden 50 g ca. 100-procentigen Esters erhalten. Doch liessen sich auch in diesem Präparat kleine Mengen von Chlor nachweisen. Bei einem anderen Versuch wurde die Zersetzung des Reaktionsgemisches durch mehrstündiges Sieden mit Salmiakpulver vorgenommen. Das Destillat zeigte sich dann aber mit weissen Häutchen verunreinigt, die aus Salmiak bestanden, sich übrigens leicht entfernen liessen.

Acetylierung von Terpeneol mittels Benzylmagnesiumchlorids.

Auf 50 g des flüssigen Terpeneolgemisches des Handels wurden 12 g Magnesiumband, 60 g Benzylchlorid, 50 g Acetanhydrid und ca. 300 ccm Aether angewandt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 12 Stunden langem Stehen bei Zimmertemperatur mit Eisstückchen zersetzt und lieferte gleich bei der ersten Destillation (im Vacuum) 51 g eines klaren, farblosen Destillats, das unter 13 mm Druck nochmals fractionirt fast quantitativ bei 120–121° überging, eine Esterzahl von 277 und dementsprechend einen Acetatgehalt von 96.95 pCt. zeigte. Weitere Fractionirungen lieferten ein 97.3 procentiges, so gut wie chlorfreies Destillat vom Sdp. 115–118° bei 13 mm und 115–116° bei 12 mm Druck.

Es ist bemerkenswerth, dass, während aus dem als einheitlich geltenden Geraniol nur ein Acetat gewonnen werden konnte, das innerhalb von 8 Graden überging, das Handelsterpeneol, obschon es zweifellos ein Gemisch mehrerer Isomerer vorstellt, ein so constant siedendes Destillat lieferte.

Terpinylacetat ist bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt worden, da keine Veresterungsmethode der Empfindlichkeit des Esters sich anpassen liess. Nach der vorliegenden Methode kann es jedoch leicht in grossen Mengen dargestellt werden. In verschiedenen Versuchen habe ich im Ganzen mehrere hundert Gramm davon gewonnen. Der Ester unterscheidet sich vom Terpeneol leicht durch seine wasserähnliche Beweglichkeit. Ebenso ist sein Geruch ein ganz anderer. Derselbe erinnert nicht im geringsten mehr an Flieder wie das Terpeneol und ähnelt mehr dem Duft der Lilien. Die Anwesenheit von Terpinylacetat in Estergemischen, die schon in vielen Fällen angenommen worden ist, kann jetzt, nachdem das reine Terpinylacetat leicht zugänglich geworden ist, mit grösserer Sicherheit erkannt werden. Immerhin ist, wenn man den Ester rein gewinnen will, ein ausserordentlich sorgfältiges Arbeiten nöthig, weshalb man besser das unten angegebene Verfahren mittels Chlor-Aethyl oder -Methyl anwendet, womit sich leicht ein chlorfreies Product erzielen lässt.

Es sei noch erwähnt, dass bei einem Versuch das Acetanhydrid durch Eisessig ersetzt wurde, da die stark Wasser anziehenden Magnesiumverbindungen eventuell eine Veresterung hätten bewirken können. Doch wurde alles Terpeneol zurückgewonnen.

Acetylierung von Linalool mittels des Aethylmagnesiumchlorids.

Da die mit Hilfe des Benzylmagnesiumchlorids gewonnenen Ester gewöhnlich etwas Benzylchlorid enthalten, so wurde versucht, aliphatische Chlormagnesiumverbindungen an Stelle der aromatischen Verbindung zu verwenden, da die Alkylchloride, wenigstens die in Frage kommenden, Aethyl- und Methyl-Chlorid, einen bedeutend niedrigeren Siedepunkt haben. Diese Aethyl- und Methyl-Magnesiumverbindungen darzustellen, war etwas umständlich, da sie sich nicht ohne weiteres aus Magnesium und dem Chlorid bilden, wenn nicht etwas Jod oder Jodmethyl zugesetzt wird, deren Anwendung sich wiederum mit Rücksicht auf die durch sie veranlassten Verharzungserscheinungen des Estergutes verbot. Es wurde daher so verfahren, dass Benzylchlor-magnesium, das seinerseits ohne Jod oder Jodmethyl dargestellt werden kann, als Anregungsmittel genommen wurde. Das so gewonnene Aethylmagnesiumchlorid diente wieder zur Bereitung einer neuen Menge, bis nach etwa 6—7-maliger Wiederholung dieser Operation ein von Benzylmagnesiumchlorid freies Aethylmagnesiumchlorid erhalten und seinerseits als Anregungsmittel verwendet wurde.

12 g Magnesiumband wurden in einem starkwandigen Rundkolben mit ca. 250 ccm absoluten Aethers übergossen, etwas Anregungsflüssigkeit zugegeben und 20 g Aethylchlorid hinzugefügt, die einer vorher mit Eis gekühlten Flasche entnommen waren. Ein durch einen festschliessenden Kork mit dem Kolben verbundener Schlangenkühler wurde sodann nicht zu fest am oberen Ende verstopft, sodass kein Chlorid entweichen konnte und der Kolben 12 Stunden in Eis gestellt, dann noch 3 Mal je 20 g Aethylchlorid hinzugefügt, bis alles Metall verschwunden war, und hierauf 50 g Linalool unter Kühlung eingetropft. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden unter beständigem Schütteln und bei Eiskühlung dann 50 g Acetanhydrid tropfenweise hinzugegeben, nach Verlauf einiger Stunden mit Eis und Essigsäure zersetzt, die ätherische Schicht über Kaliumcarbonat getrocknet, concentrirt und fractionirt. So gelang es, 41 g Ester von 96 pCt. Acetatgehalt (Esterzahl 274, Säurezahl 0) zu gewinnen, der bei 98—100° und 12 mm Druck destillirte. Die Vor- und Nach-Läufe des Destillats waren ebenfalls sehr reich an Ester, die Hauptfraction fast chlorfrei. Da die angewandte Menge Linalool 63.6 g Acetat entspricht, so war der Verlauf der Veresterung ein befriedigender und eine anscheinend quantitative Acetylierung eingetreten, wenn man die bei wiederholter Destillation entstehenden Substanzverluste berücksichtigt. Die theoretisch sich berechnenden Mengenverhältnisse zur Acetylierung von 50 g des Alkohols sind 8 g Magnesium, 21.2 g Aethylchlorid und 33.1 g Essigsäureanhydrid.

Aehnlich dem vorstehend beschriebenen sind noch verschiedene andere Versuche ausgeführt worden, die alle gute Resultate ergaben und ein farbloses, angenehm riechendes, nicht verharzendes Acetat lieferten. Arbeitet man im Grossen, so benutzt man zweckmässig

eiserne Autoclaven, die nach dem Zufügen des Alkylchlorids in kaltes Wasser gestellt werden. So lässt sich an Stelle des Aethylchlorids auch das noch flüchtigere Chlormethyl verwenden. Es hat bei sonstigen Nachtheilen den Vortheil, absolut halogenfreien Ester zu erzeugen.

Acetylierung von Terpeneol mittels Aethylmagnesiumchlorids.

Es wurde verfahren wie oben beschrieben, jedoch auf 50 g des Handels-terpineols 9 g Magnesium, nur 30 g Aethylchlorid und 40 g Acetanhydrid angewandt. Das Reaktionsgemisch bildete einen grünlich-weissen Brei und lieferte 75 g Rohacetat, das bei der Fractionirung über 50 g von 90.3-proc. Ester ergab. Die Substanz erwies sich als chlorfrei. Mehrere andere Versuche ergaben im Durchschnitt die dem angewandten Alkohol gewichtsgleiche Menge Acetat von 91 bis ca. 95 pCt. Estergehalt. Die besten Resultate wurden bei Anwendung von 10–12 g Magnesium, ca. 40 g Chlorid und 60 g Anhydrid erhalten.

Sowohl das Zutropfen des Alkohols wie das des Anhydrids wurde stets unter scharfer Eiskühlung vorgenommen. Es fällt dann ein rein weisser Niederschlag aus, während anderenfalls gelbliche bis grünliche Fällungen hervorgerufen werden. Eine ähnliche Verfärbung der Reaktionsmasse findet statt, wenn das Gemisch einige Zeit der Zimmertemperatur ausgesetzt wird. Die Zersetzung lässt sich hier ganz gut mittels Salmiakpulvers bewirken. Ist sie der Hauptsache nach vollendet, was man am Schwächerwerden der Aethan-Entwicklung erkennt, so giebt man gestossenes Eis hinzu, wodurch die Temperatur so beträchtlich sinkt, dass der Kolben sich in wenigen Augenblicken mit einer dicken Eisschicht überzieht. Dadurch wird eine etwaige Verseifung des entstandenen Esters auf ein Minimum herabgedrückt. Sobald sich zwei klare Schichten gebildet haben, was in Folge des Chlorammoniumzusatzes ohne Säure bewirkt werden kann, da die entstehende Magnesia sich in Ammoniumsalzen löst, trennt man im Scheidetrichter, vereinigt die ätherische Schicht mit den durch mehrmalige Extraction der wässrigen gewonnenen Auszügen, trocknet und entsäuert mit geglühter Pottasche (falls Spuren von Säure zugegen sind) und fractionirt nach der Concentration auf dem Wasserbade im Vacuum. Wenn man bedenkt, dass durch mehrere Fractionirungen nicht unerhebliche Antheile des Reactionsproductes verloren gehen (als Vor- und Nach-Läufe), so darf man das Resultat — durchschnittlich 50 g Acetat von ca. 95 pCt. Estergehalt — als ein befriedigendes ansehen und geht wohl nicht fehl, wenn man die Veresterung als nahezu quantitativ betrachtet. Der theoretisch mögliche Höchstbetrag ist 63.6 g Acetat.

Will man ein noch höherprocentiges Product darstellen als sich schon durch einmalige Destillation erhalten lässt, so muss wiederholt

fractioniert werden, und auch dann wurde fast immer ein Product von 97.3 pCt. Acetatgehalt gewonnen. Ein 100-proc. Ester konnte nicht erhalten werden. In manchen Fällen war der gewonnene Ester absolut balogenfrei, in anderen wieder enthielt er Spuren von Chlor, die sich nicht entfernen liessen.

Acetylierung von Terpeneol mittels Methylmagnesiumchlorids.

Noch leichter als bei Verwendung von Aethylmagnesiumchlorid lässt sich das Terpinyl- und ebenso das Linalyl-Acetat chlorfrei gewinnen, wenn man das zur Veresterung dienende Chlormagnesiumalkoholat mittels Methylmagnesiumchlorids herstellt. Bei der Darstellung im Grossen lässt sich dann die Anwendung eines Autoclaven nicht umgehen. Im Kleinen aber kann man so arbeiten, wie bei der Veresterung mit Aethylmagnesiumchlorid beschrieben wurde. Nur muss dann der Kolben noch sorgfältiger gekühlt werden (mit Eis-Kochsalz oder Eis Schwefelsäure) und der Kühler darf nicht zu fest verstopft werden, damit alle Explosionsgefahr ausgeschlossen bleibt. Die Reaction wird mit etwas fertiger Methylmagnesiumchloridlösung angeregt, die auf ähnliche Weise, wie oben beim Aethylchlorid beschrieben, brom- bzw. jod-frei erhalten wird. Das Methylchlorid wird einer vorher mit Eis und fester Kohlensäure gekühlten Tube entnommen und in kleinen Mengen in das Reactionsgefäss gebracht.

Auf je 50 g des Alkohols wurden 12 g Magnesium, 30 g Chlormethyl und 60 g Acetanhydrid verwendet. Nach 24 Stunden war trotz der niedrigen Temperatur des Eis Kochsalz-Gemisches fast alles Magnesium aufgezehrt. Natürlich müssen alle Gefässe peinlichst getrocknet sein, da sonst ein zu grosser Druck im Apparat entsteht in Folge von Methanbildung. Auch ausserdem bilden sich geringe Mengen Aethan, die von Zeit zu Zeit durch Lüftung des Stopfens entfernt werden können. So erhält man das Terpinylacetat zu über 50 g aus je 50 g Terpeneol und mit einem Estergehalt von mehr als 95 pCt. Gleichzeitig entsteht jedoch etwas Trimethylcarbinol durch die Einwirkung des überschüssigen Methylmagnesiumchlorids auf das überschüssige Acetanhydrid. Doch kann dieses leicht durch Destillation entfernt werden.

Im allgemeinen wird man das Aethylchlorid der bequemerem Handhabung wegen dem Chlormethyl vorziehen. Doch treten auch Fälle ein, wo der niedrige Siedepunkt des entstehenden Esters die Anwendung von Chlormethyl angebracht erscheinen lässt.

Dass sich analog den Alkoholen auch Phenole nach dem Verfahren gut und schnell bei Eiskälte verestern lassen, zeigt das folgende Beispiel.

Ueberführung von Thymol in Thymylacetat.

8.8 Theile Magnesium in Band- oder Spahn-Form werden in 400 Theilen absoluten Aethers mittels 40 Theilen Aethyl- oder 25 Theilen Methyl-Chlorids gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit 50 Theilen wasserfreien, in Aether gelösten Thymols versetzt; sodann tropft man ebenfalls unter Eiskühlung 40 Theile Essigsäureanhydrid hinzu, lässt einige Stunden stehen und zersetzt mit Eis. Während des Zutropfens muss kräftig gerührt oder geschüttelt werden. Das in der üblichen Weise isolirte Thymylacetat entsteht in annähernd quantitativer Ausbeute. Es destillirte unter Luftdruck bei 242–243°.

Ueberführung von Linalool in Linalylpropionat.

Man verfährt analog der Darstellung von Linalylacetat und benöthigt auf 50 g des Alkohols 8 g Magnesiumband, 21.2 g Chloräthyl und 42.2 g Propionsäureanhydrid nach der Theorie. Praktisch nimmt man 9 g Magnesium, 30 g Chlorid und 50 g Anhydrid. Man zersetzt mit Eis und gewinnt das Linalylpropionat in bekannter Weise durch Destillation unter vermindertem Druck. Die Ausbeute ist etwas geringer als bei der Darstellung des Acetats. Man erhält gewöhnlich nur 35–50 g Propionat aus 50 g Linalool. Dies liegt wohl an dem höheren Siedepunkte des Esters, bei dessen Destillation eine stärkere Zersetzung eintritt als bei der des Acetats. Doch lässt sich anderseits das Propionat sehr hochprocentig isoliren. Die gewonnenen Producte ergaben 95–100 pCt. Estergehalt. Das Linalylpropionat ist eine wasserhelle, ausgezeichnet nach Maiglöckchen riechende Flüssigkeit, die bei 12 mm Druck und 108–111°, unter 16 mm bei 115–119° übergeht.

Ueberführung von Terpeneol in Terpinylpropionat.

9 Theile zerkleinertes Magnesium werden mit 25 Theilen Chlormethyl oder bequemer mit 40 Theilen Chloräthyl in 400 Theilen absolutem Aether zur Reaction gebracht, sodann allmählich unter stetem Schütteln oder Rühren und unter Eiskühlung 50 g wasserfreies Terpeneol des Handels zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen werden 50 Theile Propionsäureanhydrid ebenfalls unter scharfer Eiskühlung langsam zugegeben, nach einigen Stunden zersetzt (mit Eis) und der Ester in der beschriebenen Weise gewonnen. Das Propionat entsteht zu ca. 40–50 g aus 50 g Alkohol und lässt sich als angenehm riechende, farblose Flüssigkeit durch Destillation im Vacuum gewinnen. Es siedet unter 11.5 mm Druck bei 119–121°.

Nachdem sich das Verfahren in verschiedenen, zum Theil recht schwierigen Fällen brauchbar erwiesen hatte, wurde nun weiterhin versucht, auch in Aether ganz unlösliche und mehrwerthige Alkohole auf diese Weise in ihre Ester zu verwandeln, und es zeigte sich zunächst beim Terpin, einem in Aether ganz unlöslichen, zweiwerthigen Alkohol, dass sich auch bei solchen Verbindungen überraschend günstige Resultate erhalten lassen.

Veresterung von *cis*-Terpin.

8 g Magnesiumband wurden auf die bekannte Weise in ca. 300 ccm absol. Aether mittels 25 g Aethylchlorid gelöst, sodann mit im Exsiccator getrockneten Glasperlen versetzt, mit Eis gekühlt und auf einmal mit 25 g staubfeinen und scharf getrockneten *cis*-Terpin vom Schmp. 103—105° versetzt. Es begann nach etwa 2 Minuten eine ruhige, zunehmende Reaction, die durch beständiges Schütteln unterstützt wurde. Mittels der Glasperlen gelingt es leicht, die Bildung von Klumpen und Kuchen zu vermeiden; nach 1—2 Stunden ist alles Terpin verschwunden, und es hat sich eine homogene, breiige, graue Suspension gebildet. Dieselbe wird 5 Minuten zum Sieden auf dem Wasserbade unter Schütteln erwärmt, dann unter Eiskühlung und starkem Schütteln tropfenweise mit 35 g Acetanhydrid versetzt. (Es berechnen sich auf 25 g Terpin 7.06 g Magnesium, 18.7 g Aethylchlorid und 29.6 g Anhydrid.) Nach 12 Stunden wurde mit Eis zersetzt, das in ätherischer Lösung gewonnene Reactionsproduct mit geglühter Pottasche getrocknet und vereinigt mit dem in einem zweiten ebenso und mit gleichen Mengen ausgeführten Versuch gewonnenen concentrirt und fractionirt. Bei 13 mm gingen von 146—148° 60 g eines schwach grünlich gefärbten, zähflüssigen Oels über, von 148—152° noch weitere 6 g, während im Kolben ein brauner Rückstand verblieb. Da die theoretische Ausbeute für ein Diacetat ca. 74 g beträgt, so bleibt also die Ausbeute nur wenig hinter der quantitativen zurück.

Das Terpindiacetat siedet, durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, unter 10 mm Druck bei 140—141°. Seine Verschiedenheit von dem oben beschriebenen Terpinylacetat ist augenfällig und zeigt sich auch im Geruch. Das Diacetat riecht sehr schwach und keineswegs angenehm. Zieht man in Betracht, dass das Terpin schon unter dem Einfluss warmer, verdünnter Schwefelsäure sich in Terpeneol verwandelt, so hätte man auch bei der stark Wasser entziehenden Wirkung der Alkylmagnesiumhaloide mit der Entstehung eines Terpinylacetats rechnen können. Die fast quantitative Bildung eines Diacetats zeigt also, dass das *cis*-Terpin doch nicht so leicht Wasser abspaltet wie es den Anschein hat, und dass die Umwandlung von Terpin in Terpeneol mittels verdünnter Mineralsäure der specifischen Einwirkung wässriger Säure zuzuschreiben ist, indem das zunächst entstehende Terpinhydrat an Stelle der Krystallwassermolekel eine Molekel der Mineralsäure aufnimmt und dann zerfällt.

A. Oppenheim hat durch Erhitzen von Terpin mit Essigsäureanhydrid auf 140° bereits ein Product gewonnen, das er als Terpindiacetat auffasst¹⁾. Doch zeigen seine Angaben, dass es keinesfalls rein gewesen ist. Der Sdp. ist zu 140—150° bei 20 mm Druck angegeben. Ausserdem soll es nach Orangen und Essigsäure riechen. Dies ist ein sicheres Zeichen, dass das von Oppenheim gewonnene Acetat zum

¹⁾ Ann. d. Chem. 129, 157.

Theil schon in Dipenten, Terpinylacetat und Essigsäure zersetzt war, wodurch sich die Wahrnehmung des genannten Autors und zugleich auch die Thatsache erklärt, dass die von ihm gemachten Elementaranalysen annähernd auf Diacetat stimmten. Denn ein Gemisch von je einer Molekel Dipenten und zwei Molekeln Essigsäure, wie es durch Zerfall des Diacetats entstehen kann, hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Terpindiacetat. Das reine Diacetat riecht weder nach Orangen noch nach Essigsäure. Nach Oppenheim wird das Diacetat beim Erwärmen mit Barytwasser in Dipenten verwandelt. Das deutet darauf hin, dass auch die Wasserabspaltung von Terpin beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Folge einer Bildung von saurem Schwefelsäuremonoterpinester ist, der dann in Terpeneol und Schwefelsäure zerfällt. Der Esterbildung würde der bereits erwähnte Ersatz der Krystallwassermolekel im Terpinhydrat durch Mineralsäure vorherzugehen haben.

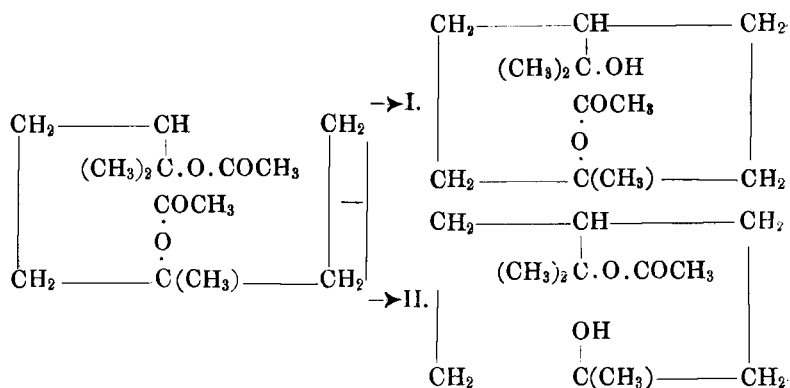
Destillirt man das Terpindiacetat unter gewöhnlichem Druck, so zersetzt es sich in Essigsäure, Terpinylacetat und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, unter welchen sich Dipenten zu befinden scheint. Das so zu gewinnende Terpinylacetat zeigt einen etwas anderen Siedepunkt und Geruch, als das direct aus dem Handelsterpineol gewonnene Acetat, und ist möglicher Weise ein Isomeres oder doch ein einheitliches Product, während das Acetat aus Handelsterpineol jedenfalls ein Gemisch von Estern verschiedener Terpeneole vorstellt. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

Ebenso konnte man versuchen, ob sich durch Verseifung des aus Terpindiacetat erhaltlichen Terpinylacetats vielleicht das Terpeneol vom Schmp. 32° erhalten lasse, das Stephan und Helle im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. neben dem Terpeneol vom Schmp. $35-36^{\circ}$ als wesentlichen Bestandtheil des Handelsterpineols nachgewiesen haben¹⁾. Denn während sich vom Terpin vier verschiedene Terpeneole ableiten lassen, konnte sich bei Zersetzung des Terpindiacetats die Abspaltung einer Molekel Essigsäure vielleicht nur nach einer Richtung hin vollziehen und das Acetat des 8(9)-*p*-Menthenols-(1) gebildet werden. Die Verseifung ergab indessen wieder ein ähnliches flüssiges Terpeneolgemisch, wie es im Handel vorkommt. Ein einheitliches, constant schmelzendes Product konnte bis jetzt nicht gewonnen werden.

Es wurde daher weiterhin der Versuch gemacht, durch halbseitige Verseifung des Diacetats ein Terpinmonoacetat zu gewinnen und dieses

¹⁾ Diese Berichte 35, 2147 [1902]. — Schimmel & Co., Geschäftsbericht April 1901, S. 78.

dann durch Wasser- oder Essigsäure-Abspaltung in ein einheitliches Terpinylacetat bezw. Terpeneol zu verwandeln:



Die halbseitige Verseifung hätte zu einem Monoacetat der Formel I oder II führen müssen.

10 g reines Terpindiacetat wurden zu diesem Zwecke mit der für eine Molekel berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge, nämlich mit 11 cem einer 21-procentigen Lauge, circa 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann der Alkohol verjagt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Es blieb ein in Aether und ebenso in Wasser unlöslicher, weisser Rückstand vom Schmp. 117—118°. Aus dem Aether schieden sich in geringer Menge noch kleine, glänzende Kryställchen vom gleichen Schmelzpunkt ab. Offenbar lag hier Terpinhydrat vor, das in einer Menge von circa 2 g erhalten wurde. In den ätherischen Auszügen befand sich die Hauptmenge des angewandten Diacetats unverändert: Durch eine Destillation unter vermindertem Druck konnten 6.5 g Terpindiacetat vom Sdp. 144—146° bei 12.5 mm Druck zurückgewonnen werden. Die halbseitige Verseifung liess sich also nicht ausführen, da das zuerst vielleicht gebildete Monacetat leichter weiter verseift wurde als das Terpindiacetat. Jedenfalls aber beweist die Zurückgewinnung von Terpin aus dem Diacetat, dass Letzteres noch ein richtiger Terpinabkömmling ist und nicht etwa unter den Veresterungsbedingungen verändert worden war.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Von den Halogenmagnesiumalkoholaten sind die Jodide und Bromide nur bei gesättigten Alkoholen und vielleicht Phenolen zur Umsetzung mit Säureanhydriden oder Säurechloriden zwecks Veresterung geeignet.

2. Die Chlormagnesiumalkoholate scheinen durchweg, auch bei empfindlichen und ungesättigten Alkoholen, sowie bei Phenolen, eine befriedigende Veresterung ohne Erwärmung zu gestatten.

3. Auch mehrwerthige und feste, schwer lösliche Alkohole können nach der Methode verestert werden.

4. Darstellung einiger in annähernd reinem Zustande noch nicht erhaltener Ester.

Eine nachfolgende Arbeit soll die Anwendung der hier beschriebenen Methode auf verschiedene unlösliche Stoffe, wie Cellulose und Stärke, und weiter auf höher molekulare Säure-Anhydride und -Chloride, sowie Dicarbonsäureanhydride behandeln.

**277. August Klages und Johannes Kessler:
Ueber asymmetrisches Diphenyl-äthylenoxyd.**

(Eingegangen am 24. April 1906.)

Vor kurzem zeigte der Eine von uns¹⁾, dass Methyl-phenyl-äthylenoxyd sich leicht zu Hydratropaaldehyd umlagern lässt, und wies darauf hin, dass rein aliphatische Aethylenoxyde diese Umlagerung nicht zeigen. Inzwischen sind sehr interessante Arbeiten von Tiffeneau und Fourneau²⁾ erschienen, die diese Beobachtung erweitern. Es zeigte sich, dass gewisse Gesetzmässigkeiten bestehen, und dass auch die fetten Aethylenoxyde sich durch metallische Katalysatoren bei erhöhter Temperatur in Aldehyde umlagern lassen.

Das im Nachfolgenden beschriebene Diphenyl-äthylenoxyd lässt sich verhältnissmässig leicht durch Einwirkung verdünnter Säuren in Diphenylacetaldehyd verwandeln:



Diphenyl-äthylenoxyd ist eine gut krystallisirende, mit Wasserdämpfen flüchtige, stechend riechende Verbindung, Diphenylacetaldehyd ein farbloses, im Vacuum unzersetzt destillirendes Oel von schwachem Geruch, das alle Eigenschaften eines Aldehyds aufweist. Ueber den Diphenylacetaldehyd, der zuerst von Zincke aus Hydrobenzoïn durch Erhitzen mit Schwefelsäure bereitet wurde, finden sich neuerdings Angaben, die mit unseren Beobachtungen gut übereinstimmen³⁾. Das Oxim ist gelegentlich von Auwers dargestellt worden, Schmp. 120°. Wir fanden den Schmelzpunkt des Diphenylacetaldoxims zu 116°⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte 38, 1969 [1905].

²⁾ Compt. rend. 140, 1458, 1595; 141, 662.

³⁾ Béhal und Sommelet, Bl. [3] 31, 307.

⁴⁾ Möglicherweise beruht die Differenz auf der Anwesenheit von Raum-
oxim im Sinne des α- und β-Benzaldoxims. A. K.