

ungesättigte Kohlenwasserstoff — wurde nach Beendigung der Gasentwicklung in wenig 95-proz. Alkohol gelöst. Bei starkem Abkühlen schied sich aus dieser Lösung ein krystallinischer Körper aus, der nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol bei 25° schmolz; das Gemisch dieses Körpers mit dem Kohlenwasserstoff aus dem tertiären Benzyl-bornylalkohol zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0.1170 g Subst.: 0.3860 g CO<sub>2</sub>, 0.1019 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 90.18, H 9.82. Gef. C 89.98, H 9.75.

Somit kann an der Identität der Kohlenwasserstoffe, die aus dem tertiären Benzyl-bornylalkohol und aus dem sekundären Phenyl-bornyl-carbinol erhalten wurden, kein Zweifel sein.

Für freundschaftliche Hilfe bei der Ermittlung einiger Konstanten des Benzyliden-camphans sprechen wir Hrn. Prof. D. Kurssanoff unseren besten Dank aus.

#### 413. J. N. Zaganiaris und G. A. Varvoglis: Studien mit Twitchells Reagens, I. Mitteil.: Über Twitchells Reagens als Esterbildner.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Athen.]  
(Eingegangen am 8. September 1936.)

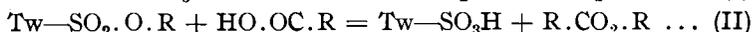
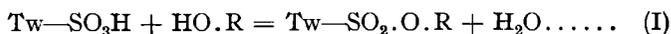
Das von Twitchell im Jahre 1898 eingeführte Reagens, dessen Formel durch die Arbeit von E. Schlutius<sup>1)</sup> sichergestellt ist, ist hauptsächlich als Fettspalter bekannt.

E. Twitchell<sup>2)</sup> fand zwar, daß dasselbe Reagens imstande ist, auch die Synthese der Glyceride zu katalysieren, behauptete aber, daß die Entfernung des sich dabei bildenden Wassers unbedingt notwendig sei und arbeitete deshalb mit offenen Gefäßen auf dem Wasserbade. Dementsprechend mußten die zu untersuchenden Säuren und Alkohole weit über 100° sieden.

S. L. Iwanow und P. T. Klokow<sup>3)</sup> synthetisierten verschiedene Glyceride, die sich von den natürlichen nur wenig unterschieden. Sie arbeiteten bei einem Überschuß von Glycerin im Kohlendioxidstrom mit sehr guter Ausbeute.

Wir stellten jetzt fest, daß Twitchells Reagens auch gewöhnliche niedrigmolekulare Ester zu synthetisieren und zu spalten vermag.

Die synthetisierende Wirkung von Twitchells Reagens muß auf seine —SO<sub>3</sub>H-Gruppe zurückgeführt und analog der der Schwefelsäure aufgefaßt werden. Wir nehmen an, daß das Reagens nach Schema I durch seine Sulfo-Gruppe mit den Alkoholen reagiert und daß die so entstehenden Ester der Sulfonsäuren sich daraufhin mit den Säuren umsetzen (Schema II):



<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 49—78 [1935] (C. **1935** II, 1277).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 566—571 [1907] (C. **1907** II, 216).

<sup>3)</sup> Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. **7**, 171—177 [1934] (russ.) (C. **1935** I, 494).

Es entstehen dabei die Ester, Twitchells Reagens wird regeneriert und kann in ähnlicher Weise weiter reagieren.

Wie bei der Schwefelsäure kann aber die esterbildende Wirkung von Twitchells Reagens dadurch erklärt werden, daß es mit den Säuren ein unbeständiges Anlagerungsprodukt bildet, das dann mit dem Alkohol unter Wiederfreilegung des Reagens reagiert.

Die esterspaltende Wirkung des Reagens ist schon bei den Glyceriden durch die Freilegung der Schwefelsäure und die Wiedervereinigung derselben mit dem fettaromatischen Rest erklärt worden. Wir nehmen an, daß auch bei der Spaltung der niedrigmolekularen Ester dieselbe Reaktion stattfindet, obwohl man diese Spaltung auch einfacher auf die katalysierende Wirkung der H-Ionen, deren Konzentration allerdings eine sehr geringe ist, zurückführen könnte.

Esterspaltende und synthetisierende Wirkung von Twitchells Reagens stehen in dynamischem Gleichgewicht, das nach der Ester-Seite hin verschoben ist.

Nach dieser neuen Methode wurde die Darstellung von Estern niedriger und höherer Fettsäuren, sowie von ungesättigten aliphatischen und fettaromatischen, ferner von Dicarbon-, Oxy- und Halogensäuren untersucht. Als Alkohole verwendeten wir aliphatische primäre, sekundäre und tertiäre, auch mehrwertige, fettaromatische und Phenole. Wir arbeiteten in den meisten Fällen mit 3-fachem Überschuß der einen Komponente und setzten 2—3 Gew.-% an Katalysator, bezogen auf das Reaktionsgemisch, zu.

Bei Verwendung aliphatischer Säuren erzielten wir in sämtlichen Fällen eine sehr gute Ausbeute außer bei Versuchen mit den tertiären Alkoholen und den Phenolen. Bei den letzteren war die erreichte Ausbeute gleich Null.

Aromatische Carbonsäuren dagegen, sowie Phenolsäuren und ungesättigte fettaromatische Säuren reagierten entweder gar nicht oder nur mit recht mäßiger Ausbeute.

Oft fanden wir, daß das Erhitzen des Reaktionsgemisches nicht nötig ist und in der Kälte sogar eine bessere Ausbeute erzielt wird.

### Beschreibung der Versuche.

Bei jedem der folgenden Versuche wurde in der Weise gearbeitet, daß man das Volumen des Gemisches von Säure und Alkohol maß und dann den Säuregehalt durch Titration mit *n*-methylalkohol. KOH in 1 ccm des Gemisches zu Beginn und zum Schluß des Versuches bestimmte. Aus der Differenz wurde dann die Ausbeute an Ester errechnet. Zu dem isolierten Ester wurde die den entnommenen ccm des Gemisches entsprechende Estermenge zuge-rechnet.

#### 1) Essigsäure-methylester.

20 g Essigsäure (99—100 %) wurden mit 32 g Methylalkohol (3-facher Überschuß) unter Zusatz von 1 g Twitchells Reagens, entspr. 2%, 10 Stdn. im Ölbad auf 100° unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in gesättigte CaCl<sub>2</sub>-Lösung gegossen, der ausgeschiedene Ester abgetrennt, mit wenig festem NaHCO<sub>3</sub> geschüttelt, dann mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und fraktioniert. Sdp. 57°. Ausbeute 20.5 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	89%	21.8 g
Erreichte Ausbeute	83 „	20.5 „

## 2) Essigsäure-äthylester.

20 g Essigsäure wurden mit 40 g absol. Alkohol und 1.2 g Twitchells Reagens 10 Stdn. unter denselben Bedingungen erhitzt. Das Gemisch wurde zur Entfernung überschüssigen Alkohols mit einer gesättigten  $\text{CaCl}_2$ -Lösung geschüttelt, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Sdp. 77°. Ausbeute 23 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	81%	23.7 g
Erreichte Ausbeute .....	79 „	23.0 „

## 3) Essigsäure-isopropylester.

12 g Isopropylalkohol wurden mit 36 g Essigsäure und 1.0 g Twitchells Reagens 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, ausgeäthert, die ätherische Schicht mit gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gewaschen, mit festem  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Sdp. 89—92°. Ausbeute 15.5 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	84.7%	17.3 g
Erreichte Ausbeute .....	76.0 „	15.5 „

## 4) Essigsäure-isoamylester.

18 g Isoamylalkohol wurden mit 36 g Essigsäure unter Zusatz von 1.1 g Twitchells Reagens 11 Stdn. im Ölbad auf etwa 100° unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser, verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Sdp. 138—140°. Ausbeute 21.5 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	84.7%	22.5 g
Erreichte Ausbeute .....	80.8 „	21.5 „

5) Essigsäure-*tert.*-amylester.

18 g Essigsäure wurden mit 9 g *tert.* Amylalkohol (Amylenhydrat) unter Zusatz von 0.5 g Twitchells Reagens 20 Stdn. im Ölbad auf 100° erhitzt. Es wurde dabei kein Ester gebildet, wie man aus der Titration und der Verarbeitung der Lösung feststellen konnte.

## 6) Glyköl-diacetat.

12 g Äthylenglykol wurden mit 72 g Essigsäure und 1.5 g Twitchells Reagens 6 Stdn. auf 100° im Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde unter Anwendung eines 3-Kugel-Aufsatzes fraktioniert, die zwischen 140° und 190° übergehende Fraktion gesammelt und erneut fraktioniert. Der Ester ging zwischen 180° und 190°, der Hauptanteil davon bei 184—185° über. Ausbeute 21.5 g (76.3% d. Th.).

## 7) Triacetin.

9 g Glycerin wurden mit 54 g Essigsäure unter Zusatz von 1.3 g Twitchells Reagens 10 Stdn. wie oben erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Schicht zuerst mit Wasser, dann mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Sdp. 258—259°. Ausbeute 8 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	64.9%	14.4 g
Erreichte Ausbeute .....	35.8 „	8.0 „

## 8) Essigsäure-benzylester.

21 g Benzylalkohol wurden mit 36 g Essigsäure unter Zusatz von 1.15 g Twitchells Reagens mehrere Stdn. wie oben erhitzt. Durch Zusatz von konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wurde die freie Säure neutralisiert, der Ester mit Wasserdampf abdestilliert, in Äther aufgenommen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Sdp.  $216^\circ$ . Ausbeute 22.7 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	79.3%	23.8 g
Erreichte Ausbeute .....	74.5 „	22.7 „

## 9) Essigsäure-phenylester.

36 g Essigsäure wurden mit 19 g kryst. Phenol unter Zusatz von 1.1 g Twitchells Reagens 20 Stdn. im Ölbade unter Rückfluß auf etwa  $100^\circ$  erhitzt. Das Gemisch wurde mit Äther vermischt, der Überschuß der Essigsäure mit Sodalösung neutralisiert, die ätherische Schicht zwecks Entfernung des überschüssigen Phenols mit verd.  $\text{NaOH}$  gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Ester war nicht entstanden.

## 10) Trichlor-essigsäure-äthylester.

16 g Trichlor-essigsäure wurden mit 14 g absol. Alkohol unter Zusatz von 0.6 g Twitchells Reagens 8 Stdn. im Ölbade unter Rückfluß auf  $100^\circ$  erhitzt. Der überschüssige Alkohol wurde auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Sdp.  $164\text{--}166^\circ$ . Ausbeute 11.7 g (62.6% d. Th.). Die Errechnung der Ausbeute durch Titration der überschüss. Säure scheiterte an der außerordentlich leichten Verseifbarkeit des Trichlor-essigsäure-äthylesters.

11) *n*-Buttersäure-äthylester;

4.5 g *n*-Buttersäure wurden mit 7 g absol. Alkohol unter Zusatz von 0.15 g Twitchells Reagens 8 Stdn. im Ölbade unter Rückfluß auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, dann mit Wasser und zum Schluß mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Sdp.  $120^\circ$ . Ausbeute 4 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	76.3%	4.5 g
Erreichte Ausbeute .....	69.0 „	4.0 „

12) *n*-Buttersäure-isoamylester.

4.5 g *n*-Buttersäure wurden mit 9 g Isoamylalkohol unter Zusatz von 0.25 g Twitchells Reagens 8 Stdn. im Ölbade unter Rückfluß auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, zuerst mit  $\text{CaCl}_2$ -, dann mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, mit festem  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Sdp.  $178\text{--}179^\circ$ . Ausbeute 6 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	93.5%!	7.5 g
Erreichte Ausbeute .....	74.1 „	6.0 „

## 13) Palmitinsäure-äthylester.

5 g Palmitinsäure wurden mit 50 g absol. Alkohol unter Zusatz von 0.5 g Twitchells Reagens 8 Stdn. im Ölbade auf  $100^\circ$  erhitzt, der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert und der Palmitinsäure-äthylester im Vak. fraktioniert. Sdp.<sub>10</sub>  $184\text{--}185^\circ$ . Ausbeute 4.5 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	81.84%	4.53 g
Erreichte Ausbeute .....	80.94 „	4.50 „

## 14) Ölsäure-äthylester.

10 g Ölsäure wurden mit 30 ccm Alkohol und 0.5 g Twitchells Reagens mehrere Stdn. im Ölbad auf 100° unter Rückfluß erhitzt. Der überschüssige Alkohol wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der Ölsäure-äthylester bei 15 mm fraktioniert. Sdp.<sub>15</sub> 216—218°. Ausbeute 9.5 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	91.0%	9.85 g
Erreichte Ausbeute .....	89.5 „	9.50 „

## 15) Oxalsäure-diäthylester.

18 g wasserfreie Oxalsäure wurden mit 55 g Alkohol unter Zusatz von 1.5 g Twitchells Reagens 20 Stdn. wie oben erhitzt. Der Überschuß an Alkohol wurde abdestilliert und die zwischen 120° und 180° siedende Fraktion in Wasser gegossen, der abgetrennte Ester mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und fraktioniert. Sdp.<sub>760</sub> 186°. Ausbeute 14.8 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	55 %	16.1 g
Erreichte Ausbeute .....	50.7 „	14.8 „

16) *d*-Weinsäure-diäthylester.

18 g *d*-Weinsäure, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0.5 g Twitchells Reagens versetzt und 8 Stdn. auf 100° unter Rückfluß erhitzt. Der überschüssige Alkohol wurde im Vak. abgedampft und der Ester bei 165°/20 mm fraktioniert. Das gelbliche Destillat wurde in Eis zur Erstarrung gebracht, der flüssige Anteil entfernt und der Rückstand erneut unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp.<sub>19</sub> 162—163°. Ausbeute 10.5 g.

Durch Titration errechnete Ausbeute	54.3%	11.2 g
Erreichte Ausbeute .....	51.0 „	10.5 „

## 17) Benzoesäure-äthylester.

11 g Benzoesäure wurden mit 46 g Alkohol (10-facher Überschuß) unter Zusatz von 1 g Twitchells Reagens mehrere Stdn. auf 100° unter Rückfluß erhitzt. Wie die Titration ergab, überschritt die Menge des entstandenen Esters 12% d. Th. nicht, auf seine Isolierung wurde daher verzichtet.

## 18) Salicylsäure-methylester.

14 g Salicylsäure wurden mit 30 g Methylalkohol unter Zusatz von 1 g Twitchells Reagens über 20 Stdn. wie oben erhitzt. Die durch Titration errechnete Ausbeute betrug etwa 7%; der entstandene Ester wurde nicht isoliert.

## 19) Zimtsäure-äthylester.

10 g Zimtsäure wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0.5 g Twitchells Reagens 8 Stdn. im Ölbad auf etwa 100° unter Rückfluß erhitzt. Bei der Verarbeitung des Reaktionsgemisches wurde übereinstimmend mit dem Ergebnis der Titration kein Ester isoliert.

20) *o*-Phthalsäure-diäthylester.

17 g Phthalsäure wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0.5 g Twitchells Reagens 6 Stdn. im Ölbad bei 100° unter Rückfluß erhitzt. Die nicht esterifizierte Phthalsäure wurde mit Soda-Lösung neutralisiert und die neutrale Lösung ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und fraktioniert. Es wurde kein Phthalsäure-diäthylester gewonnen.

## 21) Terephthalsäure-diäthylester.

2 g Terephthalsäure wurden in 30 ccm absol. Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 0.25 g Twitchells Reagens mehrere Stdn. direkt zum Sieden erhitzt. Es wurde kein Terephthalsäure-diäthylester isoliert.

## 22) Phenetol.

10 g Phenol wurden mit 0.5 g Twitchells Reagens in überschüssig. absol. Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Stdn. direkt unter Rückfluß erhitzt. Im Reaktionsgemisch hatte sich kein Phenetol gebildet.

Unserem Lehrer, Hrn. Prof. Dr. G. Th. Matthaïopoulos, Direktor des Institutes, möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

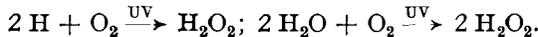
**414. Remy Cantieni: Photochemische Peroxyd-Bildung, IV. Mitteil.: Oxydation von Aceton mittels molekularen Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht. Photochemische Bildung von Peraceton.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Basel.]  
(Eingegangen am 7. September 1936.)

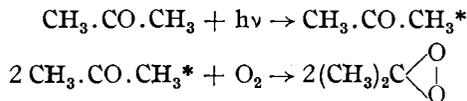
In den ersten drei Mitteilungen ist über die Bildung von Photoperoxyden aus einwertigen aliphatischen Alkoholen und aus Glycerin bei Gegenwart von molekularem Sauerstoff berichtet worden<sup>1)</sup>. Zur Untersuchung gelangt nun ein Keton: Aceton.

Aceton gibt bei Gegenwart von O<sub>2</sub> im unfiltrierten und glas-filtrierten Quarzlicht Peroxyd, wobei Zugabe von Wasser die Peroxyd-Bildung verlangsamt.

Da durch Photolyse von Aceton kein Wasserstoff gebildet wird<sup>2)</sup> und auch trocknes Aceton bei Gegenwart von O<sub>2</sub> im Ultraviolett Peroxyd gibt, ist Bildung von Wasserstoffperoxyd nach den folgenden Gleichungen ausgeschlossen:



Angenommen wird Bildung von Peraceton.



Das aus Aceton gebildete Peroxyd ist im UV unbeständig und zerfällt um so leichter, je höher seine Konzentration ist. Folgendes Reaktionsschema wird angenommen<sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> B. **69**, 1101, 1386, 1796 [1936].

<sup>2)</sup> Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 478 [1910].

<sup>3)</sup> Ciamician u. Silber finden im besonnenen wäßrigen Aceton Essigsäure, Ameisensäure und Formaldehyd (B. **36**, 1582 [1903]; **46**, 3077 [1913]).