

nach mehrstündigem Stehen zweimal in derselben Weise im Vakuum destilliert wurde. Nachdem die überschüssige Salzsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit Kalk entfernt war, gab das Produkt weder Reaktion auf Chlor, noch auf Keton.

Dieses Verfahren leidet an dem Übelstand, daß das Phenylhydrazin wegen seines verhältnismäßig geringen Dampfdrucks mit in das Destillat geht und sich nur schwer entfernen läßt. Ersteres läßt sich bei dem mit Isopropylalkohol und Methylpropylcarbinol eingeschlagenen Wege allerdings nicht ganz vermeiden, aber die Methode führt leichter zu einem ketonfreien Präparat. Diese besteht darin, daß man an Stelle des Hydrazins Semicarbazid<sup>1)</sup> anwendet und im übrigen wie oben (Stehenlassen, Fraktionieren Zufügen von Salzsäure usw.) verfährt. Jedoch genügt nach Zufügen von Salzsäure zur Befreiung von überschüssigem Semicarbazid einmalige Destillation im Vakuum.

---

**465. Arthur Michael und Karl Wolgast:  
Zur Darstellung reiner Ketone mittels Acetessigester.**

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Nach der üblichen Methode zur Darstellung von Ketonen aus den Alkylacetessigestern wird das aus Alkylhalid und Natracetessigester gewonnene Reaktionsprodukt so lange fraktioniert, bis man einen zwischen einigen Graden siedenden Anteil erhält und dieser dann entweder mit alkoholischem oder wäßrigem verdünntem Kali oder Baryt, in manchen Fällen mit verdünnter Schwefelsäure, stundenlang zum Sieden erhitzt. Der eine von uns<sup>2)</sup> hat aber nachgewiesen, daß ein nach diesem Verfahren dargestellter Alkyl-acetessigester, selbst wenn er fast konstant siedet, noch Dialkyl-acetessigester in nicht unbeträchtlicher Menge enthält, und daß das Monoalkylderivat nur auf chemischem Wege unter nicht unbedeutendem Verlust rein erhalten werden kann. Zur Darstellung reiner Ketone ist es indessen nicht notwendig, vom reinen Alkylacetessigester auszugehen, da Ceresole<sup>3)</sup> zeigte, daß solche Derivate in der Kälte durch wäßriges Alkali glatt verseift werden, während bekanntlich die Dialkylacetessigester mit Ausnahme des Dimethylderivats sehr beständig

---

<sup>1)</sup> Dieses läßt sich aus dem Chlorhydrat durch Versetzen mit einem Überschuß an konzentrierter Kalilauge, Verdampfen des Wassers im Vakuum-exsiccator, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Umkristallisieren aus derselben Flüssigkeit rein erhalten.

<sup>2)</sup> Michael, diese Berichte **38**, 2093 [1905]. <sup>3)</sup> Ibid. **15**, 1876 [1882].

sind<sup>1)</sup>. Es genügt, das Rohprodukt der Reaktion zwischen Alkyljodid und Natracetessigester zunächst durch Ausschütteln mit Ammoniak vom Acetessigester zu befreien<sup>2)</sup>, dann nach einmaligem Fraktionieren mit verdünntem wäßrigem Alkali gut auszuschütteln und den unter Verseifung in Lösung gehenden Monoalkyl- vom unlöslichen Dialkylacetessigester mechanisch zu trennen, um durch weitere Verarbeitung der Lösung ein einheitliches Keton zu gewinnen. Das in Alkali unlösliche Öl besteht aus dem Dialkylacetessigester und kann durch Fraktionieren leicht rein erhalten und zur Darstellung von reinen, unsymmetrischen Dialkylacetonen verwandt werden. Die Verseifung dieser Ester mittels Alkalien geht sehr langsam vor sich. Daß man früher zur Darstellung der Monoalkylacetone andauernd mit Alkali erhitze, hat eben seinen Grund darin, daß die Operation bis zur Verseifung des Dialkylacetessigesters fortgesetzt wurde.

Wir führen hier die Einzelheiten bei der Darstellung des Methylpropylketons an:

Äthylacetessigester wurde nach viermaligem Ausschütteln mit verdünntem Ammoniak und einmaliger Behandlung mit Wasser 15 Minuten mit überschüssiger 5-prozentiger Kalilauge geschüttelt.

Die Verseifung des Monoäthylacetessigesters geht rasch vor sich, und wir überzeugten uns, daß der Diäthylester in diesem Zeitraum so gut wie gar nicht angegriffen wird. Die vom Öl abgetrennte alkalische Lösung wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, sodann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und allmählich am Rückflußkühler erhitzt. Bei 40—50° geht die Spaltung unter Kohlensäureentwicklung vor sich, und nach 6-stündigem Erhitzen ist die Reaktion vollendet. Die Flüssigkeit wird solange destilliert, als noch am Geruch kenntliches Keton übergeht. Das Destillat enthält Alkohol, welcher selbst durch wiederholtes Fraktionieren nicht völlig entfernt werden kann. Das Gemisch wird daher mit frisch dargestelltem Natriumhydrosulfit geschüttelt; die Doppelverbindung wurde abfiltriert, wenig mit sehr konzentrierter Hydrosulfitlösung gewaschen, abgepreßt und sodann mittels konzentrierter Kalilauge das reine Keton abgeschieden. Da das Natriumbisulfitsalz nicht unlöslich ist, kann man durch Verarbeitung des Filtrats eine weitere Menge Keton gewinnen.

---

<sup>1)</sup> Zur Erklärung dieser Erscheinung vergl. Michael, Journ. f. prakt. Chem. N. J. 72, 541.

<sup>2)</sup> Michael, diese Berichte 38, 2093 [1905].