

**656. I. Salkind und Frau T. Beburischwili: Über die  
Synthese von Ketonen mittels magnesiumorganischer  
Verbindungen.**

(Eingegangen am 11. November 1909.)

Im Heft 14 der diesjährigen Berichte<sup>1)</sup> ist eine Abhandlung von H. Simonis und K. Arand erschienen, die eine Methode zur Überführung der Carboxylgruppe in die Ketongruppe, wenigstens für Phthalsäure und ihre Derivate, enthält. Da wir ebenfalls mit der Darstellung von Ketonen aus Säuren mittels magnesiumorganischer Verbindungen beschäftigt sind<sup>2)</sup>, möchten wir kurz die Resultate unserer, übrigens noch nicht abgeschlossenen Arbeit mitteilen.

Wie bekannt, reagieren die Ester der Carbonsäuren immer mit 2 Mol. von Organomagnesiumverbindungen unter Bildung tertiärer Alkohole (nach Zersetzen des primären Produktes mit Wasser).

Bei den weniger reaktionsfähigen Zinkalkylverbindungen, die überhaupt nur mit Säurechloriden reagieren, gelingt es, das Additionsprodukt aus je einem Molekül Zinkalkyl und Säurechlorid zu isolieren und nach Zersetzen mit Wasser Ketone zu erhalten<sup>3)</sup>.

Will man bei den so bequemen Magnesiumverbindungen bleiben, so muß man die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppe zu hemmen suchen. Nun scheinen zwei Wege zu diesem Ziele zu führen: entweder könnte man die Carboxylgruppe selbst so umändern, daß die Reaktion nicht so energisch vor sich geht und nach Addition eines Moleküls der Magnesiumverbindung viel langsamer wird, oder neue Substituenten in das Molekül der Säure einführen, die die Reaktionsfähigkeit des Carboxyls vermindern.

Beide Methoden haben sich, wenigstens in gewissen Fällen, experimentell bewährt. So konnten H. Simonis und K. Arand<sup>4)</sup> Ketosäuren aus Phthal-, Dibromphthal- und Hemipinsäure und Brommagnesiumäthyl darstellen, obgleich Grignard<sup>5)</sup> aus freien Säuren und Organomagnesiumverbindungen nur tertiäre Alkohole erhalten hatte: die zweite Carboxylgruppe scheint also bei den Versuchen von H. Simonis und K. Arand die Reaktionsfähigkeit der benachbarten .COOH-Gruppe vermindert zu haben. Vielleicht gehört hierher auch die von dem einen von uns<sup>6)</sup> und gleichzeitig von S. Re-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 3721 [1909].

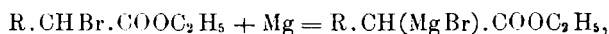
<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 725.

<sup>3)</sup> A. Freund, Ann. d. Chem. **118**, 1.      <sup>4)</sup> loc. cit.

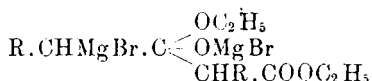
<sup>5)</sup> Compt. rend. **138**, 152; auch Houben, Chem.-Ztg. **29**, 667.

<sup>6)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 97; daselbst **40**, 327, I. Salkind und A. Baskow.

formatsky und Zeltner<sup>1)</sup> entdeckte Bildung von  $\beta$ -Ketosäureester beim Einwirken von Magnesium auf  $\alpha$ -Bromsäureester. Zunächst entsteht hier nach gewöhnlicher Art eine Magnesiumverbindung



die sich aber sogleich mit der Carboxylgruppe unter Bildung eines Produktes der Formel



kondensiert, worauf nach Zersetzen mit Wasser, substituierte Acetessigester und zwar in guter Ausbeute entstehen. Tertiäre Oxyssäuren wurden nie erhalten, also wird auch hier kein zweites Molekül der Grignardschen Verbindung addiert. Weitere Untersuchungen werden hoffentlich noch mehr dergleichen Fälle ergeben.

Auch durch Veränderung am Carboxyl kann man zum Ziele gelangen. So hat Béis<sup>2)</sup> eine Methode zu Darstellung von Ketonen aus Säureamiden und Organomagnesiumverbindungen ausgearbeitet. Wir haben die Wirkung der Grignardschen Verbindungen auf Natriumsalze der Carbonsäuren studiert. Grignard hat gezeigt<sup>3)</sup>, daß Magnesiumsalze mit 2 Mol. der Organomagnesiumverbindungen reagieren; auch liegt ein Patent der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.<sup>4)</sup> vor, wonach überschüssige Magnesiumalkyle mit Kaliumacetat, Natriumbenzoat und ähnlichen Salzen tertiäre Alkohole liefern. Wir haben jedoch gefunden, daß, wenn man vollständig trocknes Natriumacetat bezw. Natriumpropionat zur berechneten Menge der magnesiumorganischen Verbindung unter Kühlung und bei fortwährendem Rühren zugibt, das Gemisch 24 Stunden stehen läßt und dann mit Eiswasser versetzt, nicht unbeträchtliche Mengen von Ketonen erhalten werden. Die mit Äther aufgenommenen Produkte sieden zwar in ziemlich weiten Grenzen, doch konnte gewöhnlich eine innerhalb 10—15° siedende Fraktion gesammelt werden, die mit Semicarbazid das entsprechende Semicarbazon und bei weiterer Reinigung das Keton mit allen seinen Eigenschaften lieferte. Die Ausbeute an diesem Rohketon betrug etwa 25—27% der theoretischen. Sorgfältige Kühlung und gutes Trocknen des Salzes scheinen besonders wichtig zu sein. Weitere Versuche werden uns zeigen, ob die Methode allgemein ist und ob die Ausbeuten verbessert werden können.

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 103; Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 97.

<sup>2)</sup> Compt. rend. **137**, 575.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> D. R.-P. Nr. 166 899.

## Experimentelles.

I. 69 g Isobutylbromid wurden mit gleichem Volumen von trockenem Äther vermischt und allmählich zu 13 g Magnesiumpulver zugegossen. Nachdem das Metall sich gelöst hatte, wurden unter Rühren und Kühlung 42 g entwässertes Natriumacetat zugegeben. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch in Eiswasser gebracht, die Produkte mit Äther aufgenommen, mit geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert. Dabei gingen 25 g zwischen 108—120° über, die bei weiterer Destillation reines Methyl-isobutyl-keton und mit Semicarbazidlösung Krystalle vom Schmp. 130°<sup>1)</sup> ergaben.

II. 13 g Magnesiumpulver wurden in 99 g Isoamyljodid, mit Äther vermischt, gelöst, dann mit 42 g Natriumacetat versetzt und weiter wie im Versuch I verarbeitet. Das Reaktionsprodukt siedet bei 128—150°. Es wurden 29 g noch nicht ganz reines Methyl-isoamyl-keton (Sdp. 144°) erhalten. Das Semicarbazon schmolz, wie nach H. Walbaum und O. Hüthig<sup>2)</sup>, bei 142—143°.

III. Brommagnesiumphenyl, aus 79 g Brombenzol und 13 g Magnesium bereitet, mit 42 g Natriumacetat vermischt und in beschriebener Weise verarbeitet, lieferte 30 g der Fraktion 198—218°, aus der Acetophenon (Schmp. 27°, Sdp. 212°) und ein Semicarbazon von Schmp. 196° erhalten wurden<sup>3)</sup>.

IV. Zum Brommagnesiumäthyl (aus 55 g Bromäthyl, Äther und 13 g Magnesium bereitet) wurden im Verlauf von 3 Stunden allmählich 48 g Natriumpropionat zugegeben, und das Gemisch wie die früheren verarbeitet. Es resultierten 21 g der Fraktion 90—110°, die hauptsächlich aus Diäthylketon (Sdp. 102°) bestand und das von W. Dilthey<sup>4)</sup> beschriebene Semicarbazon (Schmp. 139°) ergab.

St. Petersburg, 9. November 1909. Chemisches Laboratorium des Technologischen Instituts.

<sup>1)</sup> W. Dilthey, diese Berichte **34**, 2123 [1901].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **66**, 49.

<sup>3)</sup> Nach C. Bülow und H. Wagner schmilzt das Semicarbazon des Acetophenons bei 192° (diese Berichte **34**, 1797 [1901]); nach W. Borsche bei 198—199° (diese Berichte **34**, 4301 [1901]).

<sup>4)</sup> Diese Berichte **34**, 2122 [1901].