

### 157. Burokhardt Helferich und Josef Hausen: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Acetale von Aldehyden und Ketonen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. April 1924.)

Zur Darstellung von Acetalen der Aldehyde und Ketone stehen im wesentlichen bisher zwei Verfahren zur Verfügung: das von E. Fischer<sup>1)</sup> mit alkohol. Salzsäure und das von Claisen<sup>2)</sup> mit fertigem oder naszierendem Orthoameisensäure-ester. Ein neues Verfahren sei in der folgenden Arbeit beschrieben.

Mit dem den Orthoameisensäure-estern ganz analog gebauten Silico-orthoameisensäure-methylester läßt sich ebenfalls eine Acetalisierung — analog der Claisenschen — erreichen. Von dieser Beobachtung ausgehend, untersuchten wir auch die Orthoester der Kieselsäure selbst, die aus Siliciumtetrachlorid und jedem beliebigen Alkohol sehr bequem und leicht zugänglich sind. Es stellte sich heraus, daß sich in vielen Fällen eine glatte Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen erreichen läßt.

Ein Nachteil des neuen Verfahrens ist, daß es nicht in allen Fällen zum Ziel führt. So konnten wir z. B. kein Diäthylacetal vom Benzophenon erhalten. Auch wird es in all den Fällen, wo Acetale nach der Fischerschen Methode in guter Ausbeute zugänglich sind, keine Vorteile bieten. Gegenüber dem Claisenschen Verfahren bietet es den Vorteil, daß die Orthoester der Kieselsäure sehr viel leichter und bequemer darzustellen sind als die Orthoameisensäure-ester. Ein weiterer Vorteil ist, daß in einigen Fällen auch aus ungesättigten Aldehyden und Ketonen Acetale ohne Anlagerung von Alkohol an die Doppelbindung gewonnen werden konnten.

Zu dem im Versuchsteil beschriebenen Verfahren sei noch Folgendes bemerkt: Als Katalysator können an Stelle von Salzsäure auch andere Säuren, saure Salze und Ammoniumnitrat verwandt werden. Der geeignetste Katalysator ist für jeden einzelnen Fall auszuprobieren.

Bei Versuchen, die Verbindungen zu fassen, die bei dem Verfahren aus dem Orthosilicat entstehen, konnte eine Verbindung isoliert werden, die mit dem in der Literatur beschriebenen<sup>3)</sup> Hexamethyl-disilicat identisch zu sein scheint. Es sei bemerkt, daß dieses selbst ebenso wie die Orthoester, noch acetalisierend wirkt. In der Hauptsache entstehen dabei methoxylierte Polykieselsäuren, die in sehr weiten Grenzen sieden (zwischen 100° und 240° bei 11—13 mm Druck), deren Methoxylgehalt aber in den verschiedenen Fraktionen nicht allzusehr verschieden ist und sich von dem für eine Verbindung  $\text{SiO}(\text{OCH}_3)_2$  berechneten (58.34 %) nur um höchstens einige Prozent unterscheidet. Es handelt sich also vielleicht um Polymere dieser einfachen Formel.

#### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Orthokieselsäure-estern.

Zu 4.4 Molen des betreffenden wasserfreien Alkohols wird unter Feuchtigkeitsabschluß 1 Mol Siliciumtetrachlorid unter Kühlung mit Kältemischung langsam zutropft. (Hahn des Tropftrichters stark einfetten! Siedesteinchen zur Erleichterung der Salzsäure-Entwicklung!) Dann

1) B. 30, 3053 [1897], 31, 545 [1898].

2) B. 29, 1005 [1896], 40, 3904 [1907].

3) A. ch. [4] 9, 35.

erhitzt man die Mischung ganz allmählich am Rückflußkühler (etwa im Verlauf einer Stunde) zum Sieden, oder, wenn es sich um höhere Alkohole handelt, im Ölbad auf höchstens 150°. Nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen, wenn keine Salzsäure mehr entweicht, wird die Flüssigkeit in Kältemischung abgekühlt und, um ganz salzsäure-freie Präparate zu erhalten, mit einer Natriumalkoholat-Lösung tropfenweise unter Schütteln versetzt, bis Kongopapier eben nicht mehr gebläut wird. Ohne Rücksicht auf das ausgefallene Kochsalz wird der Alkohol mit gutem Fraktionieraufsatz abdestilliert (bei den höheren Alkoholen unter vermindertem Druck) und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert.

Die Ausbeuten betragen bei diesem Verfahren 70–80% und darüber. Von den noch nicht bekannten Orthoestern wurden auf diese Weise die folgenden dargestellt:

Tetraallylorthosilicat. Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 115–116°.

0.1786 g Sbst.: 0.3650 g CO<sub>2</sub>, 0.1279 g H<sub>2</sub>O. — 0.2735 g Sbst.: 0.0638 g Si O<sub>2</sub> (nach Abrauchen mit HNO<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si (256.5). Ber. C 56.16, H 7.85, Si 11.03. Gef. C 55.76, H 8.01, Si 10.96.

$d_4^{17}$ : 0.9842;  $n_D^{17}$ : 1.4347.

Tetrabenzylorthosilicat. Lange Nadeln vom Schmp. 32.5° (nach Umkrystallisieren aus absol. Alkohol), Sdp.<sub>12</sub> 305°.

0.1132 g Sbst.: 0.3052 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.2322 g Sbst.: 0.0303 g Si O<sub>2</sub> (nach Abrauchen mit HNO<sub>3</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Si (456.6). Ber. C 73.60, H 6.18, Si 6.19. Gef. C 73.55, H 6.52, Si 6.12.

Tetracyclohexylorthosilicat. Dieser Ester krystallisiert ohne weitere Neutralisation mit Alkoholat aus der Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten und wird durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt. Nadeln. Schmp. (nach 4-maligem Umkrystallisieren) 88.5°, Sdp.<sub>11</sub> 230–240°.

0.1208 g Sbst.: 0.2988 g CO<sub>2</sub>, 0.1134 g H<sub>2</sub>O. — 0.1988 g Sbst.: 0.0280 g Si O<sub>2</sub> (nach Abrauchen mit HNO<sub>3</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>Si (424.7). Ber. C 67.82, H 10.44, Si 6.66. Gef. C 67.48, H 10.50, Si 6.61.

Tetra-cetyl-orthosilicat. Eine Destillation dieses Esters bei Wasserstrahlpumpen-Vakuum gelingt nicht ohne Zersetzung. Daher wurde das nicht neutralisierte Reaktionsgemisch durch Abkühlen zum Erstarren gebracht, auf Ton von einer geringen Menge Öl befreit und in möglichst wenig Äther von 25° aufgelöst. Beim Abkühlen in Kältemischung fällt zur Weiterverarbeitung genügend reiner Ester aus.

Zur Entfernung des noch beigefügten Cetylalkohols für die Analyse wurden einige Gramm dreimal mit 4 Tln. Methylalkohol erwärmt, der dabei zurückbleibende Ester durch Dekantieren gereinigt und schließlich mehrfach aus wenig Äther umgelöst. Krystallformen waren unter dem gewöhnlichen Mikroskop nicht zu erkennen. Schmp. 46.5–48.5°.

0.1773 g Sbst.: 0.5045 g CO<sub>2</sub>, 0.2141 g H<sub>2</sub>O. — 0.2533 g Sbst.: 0.0155 g Si O<sub>2</sub> (nach Abrauchen mit HNO<sub>3</sub>).

C<sub>64</sub>H<sub>132</sub>O<sub>4</sub>Si (993.7). Ber. C 77.31, H 13.39, Si 2.85. Gef. C 77.63, H 13.51, Si 2.87.

Von den schon bekannten Estern seien die bisher nicht bestimmten Siedepunkte unter vermindertem Druck angegeben.

Tetramethylorthosilicat Sd.<sub>12</sub> 25–27°; Tetraäthylorthosilicat Sdp.<sub>12</sub> 60–62°; Tetraisobutylorthosilicat Sdp.<sub>13</sub> 129–131°; Tetraisoomylorthosilicat Sdp.<sub>12</sub> 173–176°.

Auf die gleiche Weise wie die Orthokieselsäure-ester wurde auch der Silicoorthoameisensäure-methylester dargestellt. Er entsteht in einer Ausbeute von 66% aus Silicochloroform und Methylalkohol als Flüssigkeit vom Sdp.<sub>760</sub> 104—106°.

0.1553 g Sbst.: 0.1695 g CO<sub>2</sub>, 0.1160 g H<sub>2</sub>O. — 0.1337 g Sbst.: 0.0655 g Si O<sub>2</sub> (nach Abrauchen mit HNO<sub>3</sub>).

C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Si (122.39). Ber. C 29.43, H 8.23, Si 23.12. Gef. C 29.78, H 8.36, Si 22.99.

Das hierzu verwandte Silicochloroform war durch Überleiten von trockenem Salzsäuregas über kristallisiertes Silicium bei 300—350° nach der zuerst von Buff und Wöhler<sup>4)</sup> angewandten Methode dargestellt und durch mehrfaches Fraktionieren bis zum Sdp. 33—35° gereinigt worden. In 36 Stdn. wurde das angewandte Silicium zu nahezu 60% in Silicochloroform übergeführt<sup>5)</sup>.

Darstellung von Acetalen mit Hilfe der Orthokieselsäure-ester.

Man mischt 1 Gramm-Mol Aldehyd oder Keton mit 2—3 Molen des betreffenden — wasserfreien — Alkohols (ohne Alkohol oder in anderen Lösungsmitteln ist die Acetalisierung bisher nicht gelungen) und 1.1 Mol des Orthokieselsäure-esters und gibt 10 Tropfen alkohol. Salzsäure (bei Zimmertemperatur gesättigt) zu oder leitet einige Blasen trockner Salzsäure ein. In manchen Fällen gibt sich die Reaktion durch Erwärmung kund. Nun wird entweder einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt oder einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Die geeignetsten Bedingungen sind für jeden einzelnen Fall besonders auszuprobieren. Dasselbe gilt für die Isolierung. So kristallisiert beim Benzophenon das Dimethylacetal direkt in guter Ausbeute aus. In den meisten anderen Fällen kann man die Reaktionsflüssigkeit der fraktionierten Destillation, wenn nötig unter vermindertem Druck, unterwerfen. Doch erhält man dann die Acetale nicht ganz frei von Siliciumverbindungen. Zur Zerstörung dieser kann man das Destillat unter Zusatz von etwas Alkohol mit Kalilauge kochen oder von vornherein auf die folgende Weise mit dem nicht fraktionierten Reaktionsgemisch verfahren: Man gießt es (wenn nötig unter Kühlung) in etwa 30-proz. Kalilauge (500 ccm pro Gramm-Mol Orthoester). Bei Methyl- und Äthylacetalen genügt kurzes Schütteln bei Zimmertemperatur (etwa 10 Min.) zur Verseifung der Ester, bei höheren Alkoholen muß einige Zeit rückfließend gekocht werden. Die von Si befreite alkohol. Schicht wird entweder direkt abgehoben, mit Pottasche getrocknet und fraktioniert oder mit Äther aufgenommen. Manchmal hierbei auftretende Emulsionen lassen sich durch Zugabe von Pottaschelösung beseitigen.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden von bekannten Acetalen diejenigen des Methyl- und Äthylalkohols mit Aceton, Benzaldehyd und Acetaldehyd in einer Ausbeute von 70—90% dargestellt. Aus dem  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd läßt sich durch die neue Methode das schon früher mit alkohol. Salzsäure dargestellte Halbacetal<sup>6)</sup> in einer Ausbeute von fast 60% erhalten.

<sup>4)</sup> A. 104, 94.

<sup>5)</sup> Das kristallisierte Silicium zu diesem Versuch hat uns die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a.M., in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

<sup>6)</sup> B. Helferich, B. 31, 1015 [1898].

Beim Lävulinaldehyd entsteht eine Substanz, die anscheinend mit dem von Harries<sup>7)</sup> dargestellten Ketodimethylacetal identisch ist. Sie stellt eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. Sdp.<sub>10</sub> 76—80°.

0.1611 g Sbst.: 0.3379 g CO<sub>2</sub>, 0.1378 g H<sub>2</sub>O. — 0.1351 g Sbst.: 0.4309 g AgJ (Methoxyl-Bestimmung).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (146.14). Ber. C 57.50, H 9.65, CH<sub>3</sub>O 42.46. Gef. C 57.22, H 9.57, CH<sub>3</sub>O 42.15.

$d_4^{20}$ : 0.9713;  $n_D^{20}$ : 1.4203; M<sub>D</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>'''). Ber. 37.82. Gef. 38.10.

Vom Cyclohexanon ließen sich ohne Schwierigkeit die Acetale der verschiedensten Alkohole darstellen.

Cyclohexanon-dimethylacetal. Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 54—56°. Ausbeute: 89 %.

0.1778 g Sbst.: 0.4360 g CO<sub>2</sub>, 0.1780 g H<sub>2</sub>O. — 0.1504 g Sbst.: 0.4883 g AgJ (Methoxyl-Bestimmung).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (144.17). Ber. C 66.61, H 11.18, CH<sub>3</sub>O 43.05. Gef. C 66.90, H 11.22, CH<sub>3</sub>O 42.90.

$d_4^{19.2}$ : 0.9528;  $n_D^{19.2}$ : 1.4416; M<sub>D</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>'). Ber. 40.22. Gef. 40.00.

Cyclohexanon-diäthylacetal. Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 75—76°. Ausbeute: 60 %.

0.1314 g Sbst.: 0.3344 g CO<sub>2</sub>, 0.1397 g H<sub>2</sub>O. — 0.1327 g Sbst.: 0.3612 g AgJ (Äthoxyl-Bestimmung).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (172.2). Ber. C 69.71, H 11.71, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 52.32. Gef. C 69.43, H 11.90, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 52.22.

$d_4^{17.5}$ : 0.9156;  $n_D^{17.5}$ : 1.4452; M<sub>D</sub> (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>'). Ber. 49.46. Gef. 49.68.

Cyclohexanon-diallylacetal. Flüssigkeit von mildem Pfefferminzgeruch. Sdp.<sub>13</sub> 106—108°. Ausbeute: 47 %.

0.2045 g Sbst.: 0.5475 g CO<sub>2</sub>, 0.1878 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196.22). Ber. C 73.42, H 10.27. Gef. C 73.04, H 10.28.

$d_4^{17.5}$ : 0.9410;  $n_D^{17.5}$ : 1.4632; M<sub>D</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> |  $\bar{2}$ ). Ber. 57.76. Gef. 57.45.

Cyclohexanon-diisobutylacetal. Esterartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 115—116°. Ausbeute: 60 %.

0.1334 g Sbst.: 0.3592 g CO<sub>2</sub>, 0.1480 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (228.29). Ber. C 73.62, H 12.36. Gef. C 73.46, H 12.41.

$d_4^{15.0}$ : 0.8927;  $n_D^{15.0}$ : 1.4413; M<sub>D</sub> (C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>'). Ber. 67.93. Gef. 67.57.

Cyclohexanon-diisoamylacetal. Esterartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 138—140°. Ausbeute: 43 %.

0.1492 g Sbst.: 0.4113 g CO<sub>2</sub>, 0.1651 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (256.34). Ber. C 74.93, H 12.58. Gef. C 75.20, H 12.38.

$d_4^{18.5}$ : 0.9165;  $n_D^{18.5}$ : 1.4605; M<sub>D</sub> (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>'). Ber. 77.17. Gef. 76.68.

Vom Benzaldehyd wurde das Isoamylacetal dargestellt. Esterartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 158—160°. Ausbeute: 80 %.

0.1168 g Sbst.: 0.3297 g CO<sub>2</sub>, 0.1115 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (264.3). Ber. C 77.22, H 10.68. Gef. C 77.01, H 10.68.

$d_4^{17.5}$ : 0.9177;  $n_D^{17.5}$ : 1.4722; M<sub>D</sub> (C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> |  $\bar{3}$ ). Ber. 80.39. Gef. 80.68.

Schließlich gelang es sogar, ein Cetylacetal des Benzaldehyds zu erhalten. Das Verfahren mußte hierzu wie folgt abgeändert werden:

5.0 g Benzaldehyd wurden mit 48 g Tetra-cetyl-orthosilicat und 12 g Cetylalkohol zusammengeschmolzen und etwa 10 Blasen trockner gasförmiger Salzsäure eingeleitet. Die Mischung wurde 4 Stdn. im Ölbad auf 150° erhitzt. Dann wurde mit 100 ccm etwa 30-proz. Natronlauge 3 Stdn. gekocht, bis sich in der auf der Lauge schwimmenden dunkelbraunen Schmelze kein

7) B. 31, 41 [1898].

Si mehr nachweisen ließ. (Prüfung: Abrauchen einer Probe mit  $\text{HNO}_3$  nach Waschen mit heißem Wasser.) Die Masse wurde auf  $50^\circ$  abgekühlt und der ölige Anteil, ohne ihn fest werden zu lassen, durch allmähliche Zugabe von 300 ccm Äther (Rückflußkühler!) in Lösung gebracht. Der Äther wurde abgehoben, getrocknet, verdampft, und von dem Rückstand bei allmählich gesteigerter Temperatur soviel abdestilliert, als bis  $210^\circ$  (Ölbad  $250^\circ$ ) bei 12 mm Druck übergang. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten. Er wurde 2-mal mit je 50 ccm heißen Methylalkohols ausgezogen (dekantiert) und der ungelöste Anteil unter Zusatz von Tierkohle 5-mal aus Äther umkristallisiert. Die Analyse des so gereinigten Produktes ergab noch keine einwandfreien Zahlen.

0.0856 g Sbst.: 0.2541 g  $\text{CO}_2$ , 0.0973 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{39}\text{H}_{72}\text{O}_2$  (572.78). Ber. C 81.75, H 12.68. Gef. C 80.98, H 12.72.

Jedoch ließ die folgende Probe, die mit einer anderen Portion der Substanz ausgeführt wurde, keinen Zweifel darüber, daß Benzaldehyd acetalartig gebunden darin vorliegt.

0.2 g Sbst. wurden mit 1 ccm Eisessig, 8 ccm Wasser und 0.3 ccm 2-n. Schwefelsäure im  $\text{CO}_2$ -Strom mit Wasserdampf destilliert und der übergehende Benzaldehyd mit Phenylhydrazin in Eisessig aufgenommen und als Phenylhydrazon identifiziert (Schmp. und Misch-Schmp.  $151$ – $153^\circ$ ). Die analysierte Substanz schmilzt bei  $52^\circ$ . Ihr Misch-Schmp. mit Cetylalkohol zeigt eine Depression von  $10^\circ$ .

Aus Crotonaldehyd und Methylheptenon lassen sich nach der neuen Methode die ungesättigten Dimethylacetale gewinnen.

Crotonaldehyd-dimethylacetal. Leicht bewegliche, angenehm acetalartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>760</sub>  $124$ – $128^\circ$ . Ausbeute nach 3-maligem Fraktionieren 50 %.

0.1669 g Sbst.: 0.3777 g  $\text{CO}_2$ , 0.1582 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1253 g Sbst.: 0.5051 g AgJ (Methoxyl-Bestimmung).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  (116.13). Ber. C 62.02, H 10.42,  $\text{CH}_3\text{O}$  53.44. Gef. C 61.74, H 10.61,  $\text{CH}_3\text{O}$  53.27.

$d_4^{18}$ : 0.8829;  $n_D^{18}$ : 0.4180;  $M_D$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$  |<sup>—</sup>). Ber. 32.73. Gef. 32.79.

Methylheptenon-dimethylacetal. Angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub>  $80$ – $83^\circ$ . Ausbeute nach 2-maligem Fraktionieren 47 %.

0.1315 g Sbst.: 0.3361 g  $\text{CO}_2$ , 0.1389 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1225 g Sbst. 0.3331 g AgJ (Methoxyl-Bestimmung).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (172.21). Ber. C 69.71, H 11.70,  $\text{CH}_3\text{O}$  36.04. Gef. C 69.73, H 11.82,  $\text{CH}_3\text{O}$  35.93.

$d_4^{18}$ : 0.8770;  $n_D^{18}$ : 1.4380;  $M_D$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  |<sup>—</sup>). Ber. 51.19. Gef. 50.96.

Die Darstellung von Diäthylacetalen gelang beim Methylheptenon bisher garnicht, beim Crotonaldehyd führte sie zu dem bereits nach den bisherigen Acetalisierungsverfahren zugänglichen  $\beta$ -Äthoxy-butyraldehyd-diäthylacetal.