

I. Bei 25 mm Hg und 50—65° ging ein farbloses, ähnlich dem Oktachlor-diäthyläther riechendes Öl über, das bei wiederholter Destillation kein Produkt von konstantem Siedepunkt lieferte und chlor-, sowie fluor-haltig war.

II. Bei 20 mm Hg und 90—129° destillierte ebenfalls ein nicht konstant siedendes Öl von ähnlichen Eigenschaften.

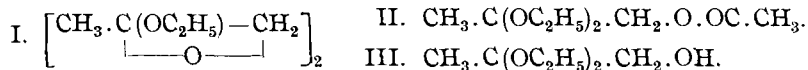
III. Bei 13 mm Hg und 130—133° destillierte ein farbloses Öl, das nach dem Kühlen mit Kältemischung (Kohlensäure-Aceton) weitere 5 g Oktachlor-diäthyläther lieferte, der durch Misch-Schmp. und Analyse identifiziert wurde.

377. W. W. Ewlampiew: Über die Ketale der Oxy-ketone.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Staatl. Universität Kasan.]

(Eingegangen am 27. Juli 1929.)

Beim Zusammenwirken von Orthoameisensäure-ester und Ketonen in Gegenwart von Katalysatoren werden Ketale gebildet. Von H. O. L. Fischer¹⁾ ist bereits eine Reaktion zwischen Orthoameisensäure-ester und Dioxy-aceton beschrieben worden, die aber nicht zur Bildung des Ketals des Dioxy-acetons, sondern zu dessen Lactolid geführt hat. Ich habe das Zusammenwirken von orthoameisensaurem Äthyl und Acetol untersucht. In Gegenwart von Salzsäure als Katalysator wurde das Äthyl-lactolid des Acetols (I) in kristallisiertem, also assoziiertem Zustande²⁾,



gewonnen, das seinen Eigenschaften nach identisch mit dem von M. Bergmann³⁾ auf andere Art hergestellten Lactolid ist. In Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nach den Ergebnissen der Analyse ebenfalls der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ des Acetol-Äthyl-lactolids entspricht, die aber auch bei langem Stehenlassen und Impfen mit Krystallen nicht kristallisiert. Die Bestimmung des Molekulargewichts nach dem Gefrierverfahren in Benzol ergab keine genauen Hinweise über den Molekularzustand. Die Bildung der Dioxy-aceton- und Acetol-lactolide berechtigt demnach zur Behauptung, daß die 1.2-Oxy-ketone bei der Einwirkung von Orthoameisensäure-ester keine Ketale bilden.

Zwecks Gewinnung der Ketale von 1.2-Oxy-ketonen auf einem anderen Wege wurden nunmehr Versuche angestellt, das Halogenatom des Chloraceton-Ketals und der von mir erhaltenen Ketale aus dem Brom- und Jodaceton durch Hydroxyl bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder durch die Acetoxygruppe bei der Einwirkung von Silberacetat zu substituieren. In der Mehrzahl der Versuche blieben aber die Ketale der Halogenketone hierbei unverändert, während bei energischerem Einwirken der genannten Substanzen ein Zerfall der Moleküle stattfand. Bei diesen Versuchen trat eine erhebliche Stabilität des in α -Stellung zu zwei *O*-Alkylgruppen stehenden Halogens hervor.

Schließlich gelang es aber, das Ketal des Acetols (III) auf einem anderen Wege darzustellen: Aus Acetol-acetat wurde dessen Äthyl-ketal

¹⁾ B. 57, 707 [1924].

²⁾ M. Bergmann, A. 452, 121 [1927].

³⁾ A. 448, 731 [1926].

(II) erhalten und durch alkalische Hydrolyse dann die Acetylgruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht. Ein Versuch, das Ketal des Acetol-formiats zu gewinnen, führte wiederum zur Bildung von krystallisiertem Acetol-lactolid (I).

Das Acetol-Äthyl-ketal ist in organischen Lösungsmitteln löslich, kann in beliebigen Verhältnissen mit Wasser vermischt werden und bleibt in neutraler und alkalischer Lösung unverändert, läßt sich aber leicht in Gegenwart von Säure-Spuren hydrolysieren. Die Untersuchungen von A. Arbusow⁴⁾ und Mitarbeitern haben gezeigt, daß die Hydrolyse der Ketale den seltenen Fall einer irreversiblen endothermischen Reaktion darstellt. Die Hydrolyse des Acetol-ketals mit $n/_{10}$ -Schwefelsäure lehrte, daß es sich hier um eine gleichartige, von starker Wärme-Absorption begleitete Reaktion handelt.

Beim Acetylieren des Acetol-ketals mit Essigsäure-anhydrid wurde das Ausgangs-Acetol-acetat-Ketal erhalten.

Zurzeit werden Versuche zur Darstellung von Ketalen anderer Oxyketone angestellt.

Beschreibung der Versuche.

Äthyl-lactolid des Acetols.

Zu einem Gemisch von 16.5 g Acetol und 31.2 g orthoameisensaurem Äthyl wurde 1 Tropfen Schwefelsäure (ca. 0.02 g) hinzugefügt. Nach mehreren Stunden wurde das Gemisch mit Dimethyl-anilin neutralisiert; dann wurden unter gewöhnlichem Druck bei 56–82° 25.9 g abdestilliert. Die theoretische Menge des ameisensauren Äthyls und Äthylalkohols betrug 25.3 g. Durch Vakuum-Destillation unter 12 mm Druck wurden erhalten: 1. Sdp. 52–73° ... 3.4 g; 2. Sdp. 74–76° ... 11.9 g; 3. Sdp. 76–80° ... 3 g. Bei der nachfolgenden Destillation von 5 g der Fraktion 74–76° unter 9 mm Druck wurden erhalten: 1. Sdp. 64.5–65.5° ... 1.7 g, 2. Sdp. 65.5–78° ... 1.3 g. Bei weiteren, gelegentlich anderer Versuche ausgeführten Destillationen stieg der Siedepunkt mit jeder folgenden Destillation.

Fraktion vom Sdp.₁₂ 74–76°: 0.1465 g Sbst.: 0.3141 g CO₂, 0.1347 g H₂O.
C₅H₁₀O₂ (102.08). Ber. C 58.77, H 9.87. Gef. C 58.47, H 10.29.

Fraktion vom Sdp.₉ 65–78°: 0.1896 g Sbst.: 0.4072 g CO₂, 0.1601 g H₂O.
Gef. C 58.57, H 9.45.

Bei Bestimmung des Molekulargewichts nach dem Gefrierverfahren in Benzol kamen wir zu verschiedenen Werten von 128–165. Die Ursache dieser Erscheinung war vorläufig nicht endgültig aufzuklären.

Versuche mit Salzsäure als Katalysator wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Fraktionen mit Sdpp. über 60° bei 10 mm Druck krystallisierten. Schmp. 73.2–73.5° (unkorr.). Molekulargewicht in Benzol 189.6.

Äthyl-ketal des Chlor-acetons⁵⁾.

10.77 g Chlor-aceton, 17.25 g orthoameisensaures Äthyl, 1.25 ccm absol. Äthylalkohol, 1 Tropfen Schwefelsäure (ca. 0.02 g). Nach 24 Std. war die Säure neutralisiert. Gewonnen 16.9 g. Sdp.₁₄ 52–53°. Ausbeute 87%.

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **121**, 209 [1926].

⁵⁾ Arbusow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 637 [1908].

Äthyl-ketal des Brom-acetons.

12.3 g Brom-aceton, 13.3 g orthoameisensaures Äthyl, 1.0 ccm absol. Äthylalkohol, 1 Tropfen Schwefelsäure. Nach Neutralisieren wurden durch Destillation 8.5 g gewonnen. Ausbeute 45%. Flüssigkeit mit Campher-Geruch.

0.2422 g Sbst.: 0.2120 g AgBr. — $C_7H_{15}O_2Br$. Ber. Br 37.87. Gef. Br 37.25.

Spez. Gew.: Sbst. (0°) 2.2447, H_2O (0°) 2.0268. $d_0^\circ = 1.1075$.

Äthyl-ketal des Jod-acetons.

Die Gewinnung des Jod-aceton-Ketals ist sehr erschwert durch die leicht eintretende Zersetzung bei der Reaktion zwischen Orthoameisensäure-ester und Jod-aceton. Befriedigende Resultate ließen sich dagegen stets bei folgendem Verfahren erzielen: 26.3 g Jod-aceton⁶⁾, 21.6 g orthoameisensaures Äthyl, 2.5 ccm absol. Äthylalkohol, 1 Tropfen Schwefelsäure. Die Temperatur stieg rasch bis auf 50°. Nach 2 Stdn. wurden das feuchte Silberoxyd aus 3 g Silbernitrat und 3–5 ccm Wasser hinzugefügt; das Gemisch wurde stark geschüttelt, der Niederschlag abfiltriert, die untere Schicht abgetrennt und mit Pottasche getrocknet. Am besten ist es, mit der Destillation gleich im Vakuum zu beginnen. Gewonnen wurden 25 g Jod-aceton-Ketal = 68% d. Th. Sdp. 60° (unkorr.). Die farblose Flüssigkeit hatte einen würzigen Geruch.

0.1362 g Sbst.: 0.1222 g AgJ. — $C_7H_{15}O_2J$. Ber. J 49.18. Gef. J 48.47.

Spez. Gew.: Sbst. (0°) 2.9688 g, H_2O (0°) 2.0113 g. $d_0^\circ = 1.4761$.

Versuche mit Ketalen der Halogen-ketone.

1) 13.5 g Äthyl-ketal des Chlor-acetons, 10.2 g Kaliumformiat und 30 g Methylalkohol wurden 11 Stdn. erhitzt. Abdestilliert wurde das Ausgangs-Ketal. Negative Resultate wurden auch mit den Ketalen aus Brom- und Jod-aceton erhalten. Unter diesen Bedingungen kann aus Halogen-acetonen Acetol⁷⁾ gewonnen werden.

Ein negatives Resultat wurde auch beim Erhitzen des gleichen Gemisches in zugeschmolzenen Röhren bis auf 140° erhalten.

2) 8 g Jod-aceton-Äthyl-ketal, 2.3 g Natriumhydroxyd, 23 g Wasser wurden 3 Stdn. auf 120–130° erhitzt. Abdestilliert wurde unverändertes Ketal.

3) 8.5 g Jod-aceton-Äthyl-ketal und das feuchte Silberoxyd aus 7.5 g Silbernitrat wurden in siedendem Aceton, Methyl- und Äthylalkohol erhitzt. Das Ketal blieb unverändert.

Das gleiche Gemisch der Substanzen wurde in zugeschmolzenen Röhren auf 100–110° erwärmt. Auch in diesem Falle wurde das Ketal zurückgewonnen. Beim Erhitzen über 120° trat Zersetzung ein. Gleichartige Versuche unter Verwendung von Silberacetat ergaben gleichfalls negative Resultate.

Äthyl-ketal des Acetol-acetats (II).

16.6 g Acetol-acetat, 21.5 g orthoameisensaures Äthyl, 1.8 ccm absol. Äthylalkohol, 1 Tropfen Schwefelsäure (ca. 0.02 g). Nach 48 Stdn. wurde neutralisiert und destilliert. Erhalten wurden 22.3 g Substanz mit

⁶⁾ Bei der Gewinnung von Jod-aceton nach R. Scholl, B. **29**, 1558 [1896], wurde die beste Ausbeute unter folgenden Bedingungen erhalten: 20 g Chlor-aceton, 40 g KJ, 30 g H_2O , 7 ccm Methylalkohol ergaben 30 g Jod-aceton = 75% der Theorie.

⁷⁾ Nef, A. **335**, 257 [1904].

würzigem Geruch, in Wasser nicht löslich, in organ. Lösungsmitteln löslich. Sdp.₈ 78.5—79.5° (korr.). Ausbeute 82%.

0.1546 g Sbst.: 0.3234 g CO₂, 0.1352 g H₂O.

C₉H₁₈O₄ (190.13). Ber. C 56.80, H 9.53. Gef. C 57.05, H 9.72.

Spez. Gew.: Sbst. (0°) 1.8985 g, (25°) 1.8523 g, H₂O (0°) 1.9003 g. $d_0^0 = 0.9990$, $d_0^{25} = 0.9747$.

Äthyl-ketal des Acetols (III).

5.1 g Calciumoxyd wurden in 100 g Wasser in einem 250-ccm-Kolben gelöscht, zum heißen Gemisch 27.5 g Äthyl-ketal des Acetol-acetats hinzugefügt und im Schüttelapparat bei 80—90° geschüttelt. Nach 5—10 Min. verschwand die Schicht des Acetol-acetats, und ein flockiger Niederschlag trat auf. Nach dem Abfiltrieren der wäßrigen Lösung wurde mehrfach mit Äther extrahiert und der Extrakt mit Pottasche getrocknet. Abdestilliert wurden 18.2 g mit schwachem Ketal-Geruch. Sdp.₉ 68—68.5° (korr.). Bei der Destillation wurden keine anderen Fraktionen angetroffen. Ausbeute 85%.

0.1763 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.1770 g H₂O.

C₇H₁₆O₃ (148.13). Ber. C 56.71, H 10.87. Gef. C 56.68, H 11.23.

Spez. Gew.: Sbst. (0°) 1.8676 g, (25°) 1.8262 g. H₂O (0°) 1.9003 g. $d_0^0 = 0.9828$, $d_0^{25} = 0.9610$.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.1134 g Sbst. in 10.06 g Benzol: $\Delta = 0.409^0$. — C₇H₁₆O₃. Ber. Molgew. 148.11. Gef. Molgew. 138.0.

Acetylierung des Acetol-Äthyl-ketals.

5 g Acetol-Äthyl-ketal wurden mit 3.5 g Essigsäure-anhydrid in 70 g Äther 5 Stdn. erhitzt. Nach Neutralisieren mit Pottasche und Verjagen des Äthers unter 9 mm Druck wurden abdestilliert: 1. Sdp. 72—75°.. 1.6 g, 2. Sdp. 75—78° .. 3.0 g. Beide Fraktionen wurden zwecks Entfernung des nicht in Reaktion getretenen, in Wasser löslichen Acetol-ketals mit Wasser behandelt. Bei 77—79° (9 mm) wurden 3.5 g abdestilliert.

Spez. Gew. bei 25° $d_0^{25} = 0.9724$. Für das Äthyl-ketal des Acetol-acetats wurde gefunden $d_0^{25} = 0.9747$.

Hydrolyse des Acetol-Äthyl-ketals.

Zu 3 g Ketal wurden 0.370 ccm n_{10} -Schwefelsäure hinzugefügt; hierbei fiel die Temperatur in 10 Min. von 18° auf 8°. Bei der Fraktionierung wurden erhalten: 1. Fraktion Sdp. 78—85° unter gewöhnl. Druck ... 1.5 g, theoret. Menge des Äthylalkohols 1.86 g, und 2. Fraktion Sdp. 48—49° bei 9.5 mm ... 1.3 g, theoret. Menge des Acetols 1.51 g. Der Sdp. des Acetols bei 10 mm Druck war 52°, entsprechend meinen mehrfachen Beobachtungen.

Die Hydrolyse des in Wasser löslichen Acetol-ketals erfordert nicht, wie bei den anderen Keton-ketalen, die Anwesenheit von Lösungsmitteln und bietet deshalb eine günstige Gelegenheit, die Hydrolysen-Reaktion der Ketalen zu studieren.