

### 87. Helmuth Scheibler: Darstellung von Keten-diäthylacetal. (XV. Mitteil. über die Metallverbindungen der Enol-Formen von Mono-carbonylverbindungen.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. Februar 1933.)

Eine Mitteilung von J. M. Snell und S. M. McElvain<sup>1)</sup> gibt mir Veranlassung, auf die Darstellung von Keten-diäthylacetal<sup>2)</sup> zurückzukommen. Bei vielfacher Wiederholung haben sich noch einige Verbesserungen der früher angegebenen Arbeitsweise ergeben, wodurch sich die Ausbeute nicht unwesentlich erhöht:

Zu 25 g gepulvertem Natrium, das mit etwa 100 ccm Äther überschichtet war, wurden 25 g Äthylalkohol (die Hälfte der zur vollständigen Umwandlung in Natriumäthylat erforderlichen Menge) durch einen Rückflußkühler langsam zugetropft. Als nach mehrstündigem Stehen die Wasserstoff-Entwicklung beendet war, fügte man portionsweise 200 g Essigester und so viel Äther, daß das feste Reaktionsprodukt dauernd mit Flüssigkeit bedeckt blieb (etwa 200 ccm), unter zeitweisem Schütteln und Kühlen mit kaltem Wasser hinzu und ließ 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann wurde die Reaktionsmasse in einen leeren Vakuum-Exsiccator gegossen und dieser mit der Wasserstrahl-Luftpumpe bei zwischengeschaltetem Chlorcalcium-Turm verbunden. Der Äther und überschüssige Essigester wurden bei Zimmer-Temperatur abgesaugt und der noch Essigester enthaltende, krystallisierte Rückstand mit Äther verrieben. Nach dem Verdampfen der flüchtigen Bestandteile durch Evakuieren roch der Rückstand meist immer noch nach Essigester, doch wurden diese geringen Ester-Mengen bei der Weiterverarbeitung leicht verseift. Hierzu verrieb man die hellbraune, krystallisierte Masse mit 125 g Eiswasser, ließ einige Stdn. stehen, bis der Essigester-Geruch verschwunden war, fügte noch so viel Wasser (etwa 50 ccm) hinzu, bis sich das ausgeschiedene Natriumacetat gelöst hatte, und extrahierte dann 12 Stdn. mit Äther in einem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten. Nachdem das Lösungsmittel unter Verwendung einer hohen Fraktionierkolonne verdampft war, wurde mit 50 ccm wäßriger, gesättigter Chlorcalcium-Lösung 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, wieder mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde über eine hohe Fraktionierkolonne abgedampft und der Rückstand aus einem mit kurzer Fraktionierkolonne versehenen Kolben destilliert (Sdp. 77°). Die Ausbeute betrug meist 18 g = 15 % d. Th., berechnet auf das angewandte Natrium; bei besonders vorsichtiger Arbeitsweise wurden in einem Falle 37 g = 32 % d. Th. erhalten<sup>3)</sup>.

Keten-diäthylacetal reduziert stark soda-alkalische Permanganat-Lösung. — Zur Prüfung auf Reinheit eignet sich die Bestimmung der Äthoxylgruppen nach F. Vieböck und A. Schwappach<sup>4)</sup> (als Verunreinigungen kommen nur Äthylalkohol und Essigester in Betracht, die schon in geringer Menge den Äthoxylgehalt stark erniedrigen).

31.8 mg Sbst.: 32.9 ccm  $n_{D}^{20}$ -Thiosulfat-Lösg.

$C_6H_{12}O_2$  (116.10). Ber.  $OC_2H_5$  77.59. Gef.  $OC_2H_5$  77.66.

Für die Ausführung der Versuche bin ich besonders den HHrn. Dr.-Ingg. Delić, A. Hinz und G. Frickell zu Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 416, 427 [1933].

<sup>2)</sup> H. Scheibler u. H. Ziegner, B. **55**, 789 [1922]; H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nokolić, A. **458**, 28 [1928].

<sup>3)</sup> Hierbei hat sich die von J. Rosin angegebene „Einrichtung zum fraktionierten Rückflußkühlen von Dämpfen“, Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 570402, Kl. 42 1 (Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW 6) sehr bewährt.

<sup>4)</sup> B. **63**, 2818 [1930].