

299. Einar J. Salmi: Untersuchungen über ätherartige Verbindungen, I. Mitteil.: Zur Darstellung der Acetale und Ketale.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 15. Juli 1938.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ teilen Böeseken und Tellegen mit, daß ihnen die Darstellung bestimmter cyclischer Ketale, z. B. des Cyclopentanons und Acetessigesters nach der „Phosphorpenoxyd-Methode“ von Smith und Lindbergh²⁾ nicht gelungen ist. Dies veranlaßt uns, über unsere Untersuchungen zur Darstellung cyclischer Ketale kurz zu berichten, da wir die genannten Verbindungen nach einer anderen Methode ohne Schwierigkeiten gewinnen konnten.

Nach unserer Erfahrung wird das bei der Kondensationsreaktion gebildete, die weitere Ketalbildung hemmende Wasser in zahlreichen Fällen am vorteilhaftesten nach Young durch Überdestillieren in azeotroper Mischung entfernt, im Destillat bildet das Wasser beim Abkühlen eine abtrennbare Schicht. Eigentümlicherweise ist dieses Verfahren bei der Darstellung von Acetalen und Ketalen nur selten benutzt worden. Eingehende Untersuchungen über seine Anwendungsmöglichkeit bei verschiedenen Aldehyden, Ketonen oder Alkoholen fehlen. Diese Lücke soll vorliegende Arbeit ausfüllen.

Haworth und Lapworth³⁾ haben bei der Darstellung einiger Acetale der Reaktionsmischung Benzol zugesetzt, um so die Entfernung des Wassers in azeotroper Mischung beim Destillieren zu ermöglichen. Der übergegangene Teil wurde nach der Behandlung mit Calciumcarbid durch Destillation der eigentlichen Reaktionsflüssigkeit wieder zugeführt; dadurch wurde kontinuierliches Arbeiten ermöglicht und die nötige Benzolmenge herabgesetzt. In gleicher Weise bediente sich Böeseken⁴⁾ des Benzols bei der Darstellung eines spiranförmigen Ketals des Pentaerythrits, jedoch ohne Zurückführung. In gewissen Fällen kann das entstehende Acetal eine Komponente der azeotropen Mischung bilden, wie nach Ghysels⁵⁾ die niedrigeren Homologen der acyclischen Formaldehydacetale und nach unseren Beobachtungen die cyclischen Formaldehydacetale von Äthylenglykol und von Propylenglykol-(1.2). Bredereck⁶⁾ hat bei der Darstellung der Furyliden-Derivate von α -Methyl-glucosid und -mannosid die Reaktionsmischung durch Erhitzen bei etwas erniedrigtem Druck zum Sieden gebracht. Das übergehende wasserhaltige Furfurol wurde in einem aufgesetzten Soxhlet mit Calciumchlorid getrocknet und dem Reaktionskolben wieder zugeführt.

Die verhältnismäßig seltene Verwendung der vorteilhaften azeotropen Destillation bei der Darstellung von Estern, Äthern und Acetalen ist auf den Mangel an einer einfachen und leicht herstellbaren Apparatur zurückzuführen. Die einfachste ist die von H. Meyer⁷⁾ zur Darstellung von aromatischen Sulfonsäuren angegebene.

Der in Abbild. 1 dargestellte Apparat wird dann angewandt, wenn das abgeschiedene Wasser schwerer ist, als das übrige Destillat, die Anordnung der Abbild. 2 dann, wenn das Wasser obenauf schwimmt. Der Einsatz B wird angewandt, wenn sich das Wasser ohne weiteres aus der Mischung abscheidet. Ist jedoch die Gleichgewichtslage dem Acetal oder Ketal ungünstiger, so kann der in die Reaktionsmischung zurücklaufende Teil der azeotropen Mischung fortwährend so viel Wasser enthalten, daß die Bildung des Acetals oder Ketals vorzeitig aufhört. Arbeitet man mit einer verhältnismäßig niedrig siedenden Alkohol- oder Aldehydkomponente, so destilliert soviel von dieser

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 133 [1938].

²⁾ B. **64**, 505 [1931].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 81 [1922].

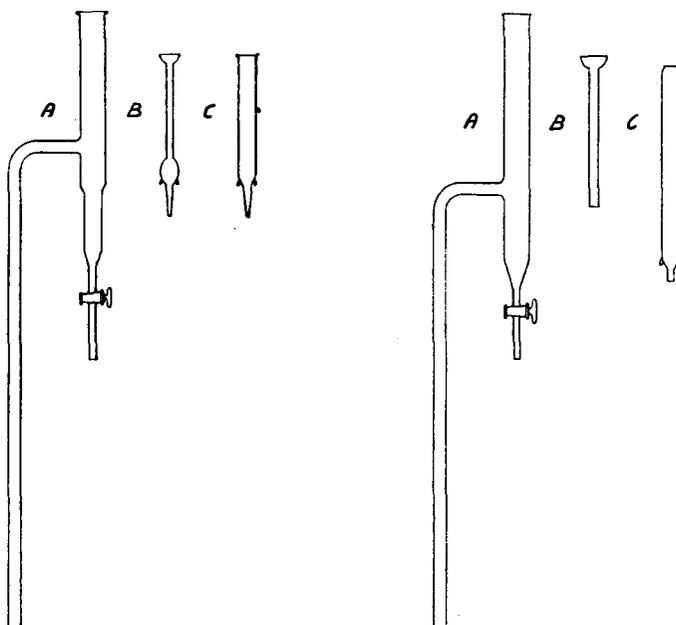
⁴⁾ B. **61**, 1856 [1928].

⁵⁾ C. **1924** I, 2241.

⁶⁾ B. **68**, 780 [1935].

⁷⁾ A. **433**, 331 [1923].

mit über, daß die Abscheidung des Wassers sehr unvollständig wird oder ganz ausbleibt. In diesem Falle muß man zum Entwässern des Destillats Trockenmittel wie CaCl_2 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , CuSO_4 und CaC_2 anwenden. Diese werden in dem Einsatz C lose auf Glaswolle geschichtet. Das Durchlaufen der Flüssigkeit wird hierdurch nicht behindert.



Abbild. 1.

Abbild. 2.

Bei Anwendung von Lösungsmitteln, die schwerer als Wasser sind, bleibt das Wasser im Einsatz C. Das Destillat läuft durch das Trichterchen B in das Rohr C. Nach unseren Erfahrungen wirkt diese Anordnung besser, als wenn man das Trichterchen wegläßt und den Zusatz C verwendet ohne dessen oberen Teil zu verengern. Die Länge der Dephlegmatorröhre des Apparates A beträgt etwa 30—40 cm, der Rauminhalt des oberen Teils etwa 25—40 ccm. Als Lösungsmittel eignen sich Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Diese Art der Entwässerung bei der Darstellung von Acetalen und Ketalen besitzt u. a. folgende Vorzüge:

Die fortlaufende Entfernung des Wassers aus der Reaktionsmischung verhindert die der Acetalbildung entgegenwirkende Hydrolyse, und die Acetalbildung kann nahezu bis zum Ende fortschreiten.

Man kommt mit den berechneten Mengen der Ausgangsstoffe aus.

Die für die Acetalbildung nötige Menge Katalysatorsäure braucht nur gering zu sein. Wir sind bei einer Reaktionslösung von etwa 100 g mit einigen Kryställchen *p*-Toluolsulfonsäure ausgekommen. Dadurch werden nachteilige Nebenreaktionen vermieden, die von einem in größerer Menge zugegebenen reaktionsfähigen Katalysator hervorgerufen werden.

Das nach der Reaktion im Rundkolben zurückgebliebene Produkt ist wasserfrei und leichter aufzuarbeiten. Die Acetale können durch Vakuumdestillation von der Katalysatorsäure befreit werden.

An der Menge des im Apparat A sich ansammelnden Wassers kann man das Fortschreiten der Reaktion und deren Ende erkennen.

In einigen Fällen ist die beschriebene Methode weniger zweckmäßig oder gänzlich ungeeignet, z. B. wenn die angewandten Aldehyde oder Alkohole so niedrig siedend sind, daß sie den Hauptteil des Destillats bilden; dabei tritt kein Wasser aus, und das Trocknen des Destillats mit Hilfe des von uns angewandten Apparats wird schwierig. Sie ist daher zur Darstellung der Dimethyl- oder Diäthyl-acetale, der Acetaldehyd-acetale oder Dialkyl-acetonale ungeeignet.

Auch können die Siedepunkte des Lösungsmittels und des gebildeten Acetals so nahe beieinander liegen, daß deren Trennung erschwert ist. Dies haben wir bei Darstellung der Acetonketale des Äthylenglykols und Propylenglykols-(1.2) mit Benzol als Lösungsmittel festgestellt. Die entsprechenden Derivate des Trimethylenglykols und Butylenglykols-(1.3) können dagegen durch Destillation leicht vom Benzol getrennt werden. Auch die entsprechenden cyclischen Ketale des Methyläthyl-ketons sind ohne Schwierigkeiten rein darzustellen.

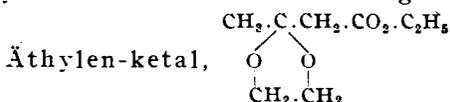
Das Verfahren eignet sich gut zur Darstellung der Acetale und Ketale einwertiger Alkohole, wie *n*-Butanol, der Monoäther der Glykole usw. Besonders gute Ausbeuten werden mit mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Propylenglykol-(1.2), Trimethylenglykol, Butylenglykol-(1.3), Glycerin, Pentaerythrit, Mannit und Sorbit, erzielt, ebenso mit sekundären und tertiären α -Oxysäuren, Weinsäure-estern und Brenzcatechin. Bei der Darstellung der cyclischen Acetale und Ketale des Benzaldehyds, Anisaldehyds, Furfurols, Cyclopentanons und -hexanons, Menthons, Acetessigesters und Acetophenons näherte sich die Ausbeute der theoretisch berechneten. Als Stichprobe für die Anwendbarkeit der Methode wurde auch das Äthylen-ketal des Camphers dargestellt.

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß, während das Benzoin und das Furoin mittels dieses Verfahrens die Äthylen-ketale ergeben, das Benzophenon unter gleichen Umständen nicht ketalisiert wird.

Beschreibung der Versuche.

Weil wir in anderem Zusammenhange näher auf die von uns hergestellten Acetale und Ketale eingehen werden, seien im folgenden nur einige Verbindungstypen kurz besprochen.

Cyclische Ketale des Acetessigesters.



30 g (1 Mol.) Acetessigester, 16 g (1.1 Mol.) Äthylenglykol, einige Krystalle *p*-Toluolsulfonsäure und 50 ccm Benzol wurden in einem mit dem oben beschriebenen Apparat (Abbild. 1) und Rückflußkühler versehenen Rundkolben bis zum Aufhören des Wasseraustrittens auf einem Sandbad erhitzt. Nach der erstmaligen Destillation des Reaktionsproduktes in weiten Grenzen unter erniedrigtem Druck wurde dieses fraktioniert; die Hauptmenge siedete bei 99.5—101.0°/17—18 mm. Ausb. 35 g (87% d. Th.).

d_4^{20} : 1.0858. — n_D^{20} : 1.43041, n_D^{25} : 1.43262, n_D^{30} : 1.43760. — M_u = 41.45 (ber. 41.70), M_D = 41.64 (41.88), M_B = 42.06 (42.31).

0.1768 g Sbst.: 0.3567 g CO_2 , 0.1302 g H_2O .

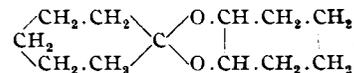
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 55.03, H 8.24.

Wir haben auch die entsprechenden cyclischen Ketal des Cyclohexanons hergestellt. Sie zeigten nach Reinigung durch Fraktionieren folgende physikalische Eigenschaften:

Äthylen-ketal, Sdp.₁₆73.0°. — d_4^{20} : 1.0280. — n_D^{20} : 1.45599, n_D^{30} : 1.45828, n_D^{40} : 1.46370; Propylen-1.2-ketal, Sdp.₁₅76.0—76.8°. — d_4^{20} : 0.9955. — n_D^{20} : 1.44990, n_D^{30} : 1.45214, n_D^{40} : 1.45755; Trimethylen-ketal, Sdp.₁₆91.5—93.0°. — d_4^{20} : 1.0302. — n_D^{20} : 1.46690, n_D^{30} : 1.46924, n_D^{40} : 1.46477; Butylen-1.3-ketal, Sdp.₁₄92.0—92.8°. — d_4^{20} : 0.9939. — n_D^{20} : 1.45957, n_D^{30} : 1.46204, n_D^{40} : 1.46770.

Alle diese Ketalen gaben, nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, nahezu die berechneten Ausbeuten.

Cyclohexanon-ketal des Hexahydro-
brenzcatechins,

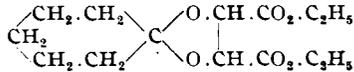


Sdp.₄105.0—106.1°. — d_4^{20} : 1.0400. — n_D^{20} : 1.48341, n_D^{30} : 1.48599, n_D^{40} : 1.49169. — M_a = 53.91 (ber. 54.07), M_D = 54.15 (54.30), M_B = 54.69 (54.85).

0.1593 g Sbst.: 0.4281 g CO₂, 0.1469 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.30, H 10.32.

Cyclohexanon-ketal des *d*-Diäthyl-
tartrats,



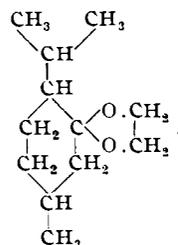
Sdp.₃160.0—161.3°. — d_4^{20} : 1.1376. — n_D^{20} : 1.45734, n_D^{30} : 1.45977, n_D^{40} : 1.46517. — M_a = 68.56 (ber. 68.74), M_D = 68.87 (69.05), M_B = 69.57 (69.75).

0.1627 g Sbst.: 0.3509 g CO₂, 0.1133 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₆. Ber. C 58.71, H 7.75. Gef. C 58.82, H 7.65.

Die Methode ist auch bei der Darstellung der cyclischen Ketalen des Menthons verwendbar; die Ausbeuten waren sehr befriedigend (80—90% d. Th.).

Äthylen-ketal des *l*-Menthons,

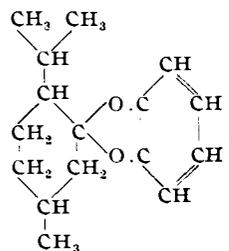


Sdp.₁₈114.3—116.2°. — d_4^{20} : 0.9625. — n_D^{20} : 1.45795, n_D^{30} : 1.46024, n_D^{40} : 1.46582. — M_a = 56.19 (ber. 56.26), M_D = 56.43 (56.50), M_B = 57.01 (57.08).

0.1574 g Sbst.: 0.4191 g CO₂, 0.1561 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₂. Ber. C 72.66, H 11.19. Gef. C 72.62, H 11.10.

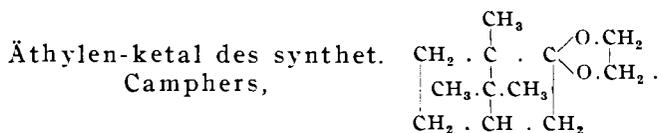
l-Menthon-ketal des
Brenzcatechins,



Sdp.₈140.8—141.7°. — d_4^{20} : 1.0292. — n_D^{20} : 1.51163, n_D^{30} : 1.51553, n_D^{40} : 1.52521. — M_a = 71.57 (ber. 70.97), M_D = 72.19 (71.37), M_B = 73.33 (72.31).

0.1948 g Sbst.: 0.5561 g CO₂, 0.1506 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₂. Ber. C 77.99, H 9.01. Gef. C 77.86, H 9.06.



Campherartig riechende Flüssigkeit.

Sdp.₁₅ 109.0—111.2°. — d_4^{20} : 1.0266. — n_D^{20} : 1.47697, n_D^{25} : 1.47945, n_D^{30} : 1.48533. — $M_o = 53.99$ (ber. 54.07), $M_D = 54.13$ (54.30), $M_B = 54.80$ (54.85).

0.2318 g Sbst.: 0.6230 g CO₂, 0.2154 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.30, H 10.40.

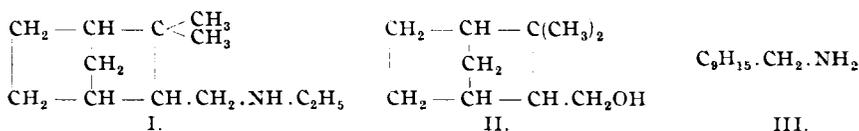
Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, dessen Entgegenkommen die Durchführung der Arbeit ermöglichte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

300. P. Lipp und H. Bräucker: Synthese des Äthyl-isocamphyl-amins*).

[Aus d. Organ. chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 25. Juli 1938.)

Unter den Umsetzungsprodukten des Isocamphylamins mit salpetriger Säure war neben solchen, die einer Ringerweiterung des methyl-beschwerten Fünfringes im Isocamphan-System ihre Entstehung verdanken, die Nitrosoverbindung eines sekundärenamins nachgewiesen worden, das der eine von uns zusammen mit H. Dessauer und E. Wolf auf Grund des analytischen Abbaues als Äthyl-isocamphyl-amin (I) ansprach¹⁾. Um diese Auffassung durch die Synthese zu stützen, setzten wir damals Semmlers Camphenylalkohol (II) in sein Bromid um und führten dieses mit Äthylamin in ein sekundäres Amin über, dessen salzsaures Salz sich in seinen krystalloptischen Eigenschaften als identisch mit dem auf dem Wege der Diazotierung erhaltenen salzsauren Amin erwies. Eine eingehendere Mitteilung dieser Synthese, besonders auch der analytischen Unterlagen hatten wir uns vorbehalten.



Wir haben nun die früheren Angaben nachgearbeitet, aber bei der Elementaranalyse des zur Charakterisierung des synthetischen sekundärenamins bereiteten Phenylharnstoffs feststellen müssen, daß er nicht die verlangte Zusammensetzung C₁₉H₂₈ON₂ besitzt sondern zwei Wasserstoffe weniger. Sein Schmp. 119—119,5° lag fast genau so hoch als der von Dessauers Präparat (122—122,5°), die Mischprobe schmolz jedoch schon zwischen 96° und 108°. Die Synthese des Äthyl-isocamphyl-amins war also trotz krystalloptischer Übereinstimmung der beiden salzsauren Amine nicht gelungen.

Inzwischen sind wir beim Studium der Umsetzungen des Isocamphanols, wie heute Semmlers Camphenylalkohol nach Hückels Vorschlag

*) mit finanzieller Unterstützung durch die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule. Wir danken ihr aufrichtig für ihr wiederholtes Entgegenkommen.

¹⁾ A. 525, 271 [1936].