

104. Einar J. Salmi und Väinö Rannikko: Untersuchungen über ätherartige Verbindungen, III. Mitteil.*): Zur Kenntnis der cyclischen Ketale acyclischer Ketone.

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

(Eingegangen am 21. Februar 1939.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde von dem einen von uns eine die Eigenschaften der azeotropen Mischung verwertende Methode und die dazu geeignete Apparatur zur Darstellung der Acetale und Ketale näher beschrieben. Die meisten von den im Zusammenhang damit beschriebenen cyclischen Ketalen waren Derivate alicyclischer Ketone. Nur diejenigen des Acetessigesters waren Ketale eines offenkettigen Ketons. Dabei wurde jedoch erwähnt, daß unter Zuhilfenahme dieses Verfahrens die entsprechenden Verbindungen auch anderer acyclischer Ketone vorteilhaft darzustellen sind.

Dieser Umstand ist in gewissen Fällen von großer Wichtigkeit. Die Reingewinnung mancher niedrigsiedender cyclischer Ketale, z. B. derjenigen des Trimethylenglykols, ist deshalb mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, weil die Trennung des Ketals durch Fraktionieren vom Überschuss des Ketons, welchen die anderen zur Verfügung stehenden Methoden erfordern, schwer durchzuführen ist²⁾. Die Anwendung eines solchen Überschusses ist bei dem von uns vorgeschlagenen Verfahren ganz unnötig, denn das Wasser, das die Lage des Gleichgewichts bei der Ketalbildung wesentlich beeinflusst, wird dabei aus der Reaktionsmischung entfernt. Bei Methoden dagegen, bei denen die lästige Wirkung des Wassers weniger wirksam verhindert wird, muß man, um die Menge des gebildeten Ketals bei der ungünstigen Gleichgewichtslage zu vermehren, eine Reaktionskomponente, das Keton, im Überschuss zusetzen. Die Anwendung dieses Überschusses kennzeichnet folgende, mit dem benutzten Katalysator bezeichnete Methoden, die von allgemeinerer Anwendbarkeit sind: Chlorwasserstoff³⁾, Kupfersulfat⁴⁾, Schwefelsäure⁵⁾, Zinkchlorid⁶⁾, *p*-Toluolsulfonsäure⁷⁾, Phosphorpentoxyd⁸⁾.

Wir sind auf die in der früheren Untersuchung erwähnten Schwierigkeiten bei der Trennung des gebildeten Ketals von dem als Lösungsmittel benutzten Benzol nur bei der Herstellung der Aceton-ketale des Äthylenglykols und Propylenglykols-(1.2) gestoßen⁹⁾. Beim Entwässern des Destillats wurde CaCl₂ als Trockenmittel benutzt. Aus der azeotropen Mischung von Aceton, Benzol und Wasser scheidet sich das Wasser nicht ohne das aufgelöste Salz ab. Bei den anderen benutzten Ketonen ist die Anwendung des Calciumchlorids erst gegen Ende der Reaktion angebracht.

Die Ausbeuten bei der Herstellung der im folgenden beschriebenen cyclischen Ketale nach unserem Verfahren sind befriedigend, etwa 70—90 %

*) II. Mitteil.: Salmi, B. **72**, 319 [1939]. 1) Salmi, B. **71**, 1803 [1938].

2) Vergl. Böeseken u. Hermans, B. **55**, 3759 [1922]; Smith u. Lindberg, B. **64**, 509 [1931]. 3) E. Fischer u. Pfähler; B. **53**, 1607 [1920].

4) Ohle u. Koller, B. **57**, 1566 [1924].

5) Böeseken u. Hermans, B. **55**, 3760 [1922].

6) H. O. L. Fischer u. Taube, B. **60**, 485 [1927].

7) Skrabal u. Zlatewa, Ztschr. physik. Chem. **119**, 310 [1926]; vergl. auch Leutner, Monatsh. Chem. **60**, 329 [1932].

8) Smith u. Lindberg, B. **64**, 505 [1931]; vergl. auch van Ekenstein u. Blanksma, C. **1906** II, 24. 9) Salmi, B. **71**, 1805 [1938].

d. Th.; sie können bei Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaßregeln bei der Reinigung besonders flüchtiger Ketalen wohl noch erhöht werden.

Dworzak und Herrmann haben bei ihren Untersuchungen¹⁰⁾ über Acetalbildung mit Hilfe verschiedener Katalysatoren die Erfahrung gemacht, daß bei Ketonen und aromatischen Aldehyden die im Molekül vorhandenen Methylgruppen die Acetalbildung im allgemeinen zu beeinträchtigen scheinen. Wir konnten einen ungünstigen Einfluß der Methylgruppen bei unseren Versuchen nicht beobachten.

Unseres Wissens sind bisher weder cyclische noch acyclische Ketalen des Pinakolins ebensowenig wie des Mesityloxyds und Methyl-*n*-hexyl-ketons beschrieben worden. Mit den benutzten 1.3-Glykolen, Trimethylenglykol und Butylenglykol-(1.3) reagierte das reaktionsfähige Mesityloxyd nicht normal unter Bildung des entsprechenden Ketals, sondern lieferte ein dickflüssiges Reaktionsprodukt, dessen Zusammensetzung noch nicht näher bestimmt worden ist.

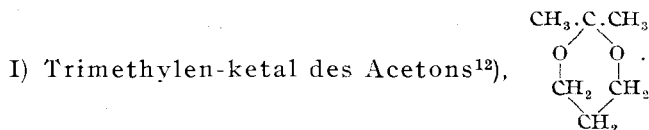
Die Menge des freien Ketons ist in den von uns hergestellten Präparaten ohne Zweifel unbedeutend; wir verzichteten auf dessen Entfernung durch Kochen mit Phenylhydrazin usw.¹¹⁾.

Diese Ketalen werden von uns u. a. zur Untersuchung der sauren Acetal-Hydrolyse verwendet.

Beschreibung der Versuche.

Die Ketalen folgender Ketone wurden untersucht: Aceton (I—II), Methyl-äthyl-keton (III—VI), Methyl-*n*-hexyl-keton (VII—X), Pinakolin (XI—XIV) und Mesityloxyd (XV—XVI).

Die angewandten Glykole: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1.2), Trimethylenglykol und Butylenglykol-(1.3) wurden durch Fraktionieren unter vermindertem Druck sorgfältig gereinigt, obwohl unser Verfahren keineswegs völlig wasserfreie Ausgangsstoffe bedingt.



Wegen der bedeutenden Löslichkeit des Acetons in wäßr. Calciumchlorid-Lösung wurden für 1 Mol. Glykol 1.3 Mol. Aceton genommen. Das weitere Verfahren ist früher bei dem Äthylen-ketal des Acetessigesters beschrieben¹³⁾.

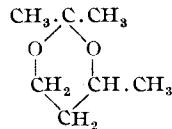
Sdp.₇₆₈ 124.0—124.2°. — d_4^{20} : 0.9584. — n_D^{20} : 1.41793, n_D^{30} : 1.42007, n_D^{40} : 1.42470. — $M_a = 30.52$ (ber. 30.86), $M_D = 30.66$ (30.99), $M_p = 30.95$ (31.31).

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **52**, 87 [1929].

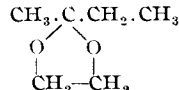
¹¹⁾ Böeseken u. Hermans, B. **55**, 3759 [1922]; Smith u. Lindberg, B. **64**, 509 [1931].

¹²⁾ Speier, B. **28**, 2531 [1895] (mit HCl, negatives Ergebnis); E. Fischer u. Pfähler, B. **53**, 1611 [1920] (mit HCl, negatives Ergebnis); Böeseken u. Hermans, B. **55**, 3759 [1922] (mit H₂SO₄, nach Smith u. Lindberg: eine „sehr schlechte Ausbeute“); Smith u. Lindberg, B. **64**, 510 [1931] (mit P₂O₅, Gesamtausbeute 35 %); Dworzak u. Herrmann, Monatsh. Chem. **52**, 95 [1929] (mit HCl und H₂SO₄, negatives Ergebnis); Leutner, Monatsh. Chem. **60**, 338 [1932] (mit *p*-Toluolsulfonsäure, negatives Ergebnis).

¹³⁾ Salmi, B. **71**, 1805 [1938].

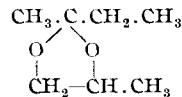
II) Butylen-1.3-ketal des Acetons¹⁴⁾,

Sdp.₇₆₈ 130.0—131.2°. — d_4^{20} : 0.9267. — n_D^{20} : 1.41684, n_D^{30} : 1.41896, n_D^{35} : 1.42380. — $M_a = 35.29$ (ber. 35.46), $M_D = 35.45$ (35.61), $M_\beta = 35.81$ (35.97).

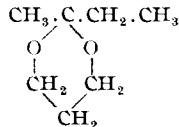
III) Äthylen-ketal des Methyl-äthylketons¹⁵⁾,

Sdp.₇₆₃ 115.4—116.2°. — d_4^{20} : 0.9374. — n_D^{20} : 1.40765, n_D^{30} : 1.40965, n_D^{35} : 1.41423. — $M_a = 30.53$ (ber. 30.86), $M_D = 30.66$ (30.99), $M_\beta = 30.96$ (31.31).

IV) Propylen-1.2-ketal des Methyl-äthylketons,

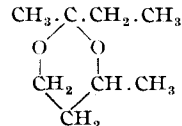


Sdp.₇₅₉ 122.5—123.4°. — d_4^{20} : 0.9100. — n_D^{20} : 1.40434, n_D^{30} : 1.40639, n_D^{35} : 1.41096. — $M_a = 34.99$ (ber. 35.46), $M_D = 35.15$ (35.61), $M_\beta = 35.50$ (35.97).
0.1283 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.1229 g H₂O.
C₇H₁₄O₂. Ber. C 64.56, H 10.84. Gef. C 64.71, H 10.72.

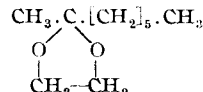
V) Trimethylen-ketal des Methyl-äthylketons¹⁶⁾,

Sdp.₇₄₇ 146.2—147.0°. — d_4^{20} : 0.9539. — n_D^{20} : 1.42674, n_D^{30} : 1.42878, n_D^{35} : 1.43363, n_D^{40} : 1.43778. — $M_a = 35.00$ (ber. 35.46), $M_D = 35.15$ (35.61), $M_\beta = 35.49$ (35.97), $M_\gamma = 35.79$ (36.29).
0.1895 g Sbst.: 0.4497 g CO₂, 0.1793 g H₂O.
C₇H₁₄O₂. Ber. C 64.56, H 10.84. Gef. C 64.72, H 10.59.

VI) Butylen-1.3-ketal des Methyl-äthylketons,



Sdp.₇₆₆ 151.0—152.0°. — d_4^{20} : 0.9228. — n_D^{20} : 1.42283, n_D^{30} : 1.42491, n_D^{35} : 1.42985. — $M_a = 39.76$ (ber. 40.06), $M_D = 39.93$ (40.23), $M_\beta = 40.33$ (40.64).
0.1417 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.1406 g H₂O.
C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.61, H 11.19. Gef. C 66.48, H 11.10.

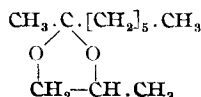
VII) Äthylen-ketal des Methyl-*n*-hexylketons,

Sdp.₁₁ 88—89°. — d_4^{20} : 0.8970. — n_D^{20} : 1.42673, n_D^{30} : 1.42897, n_D^{35} : 1.43393. — $M_a = 49.25$ (ber. 49.26), $M_D = 49.47$ (49.47), $M_\beta = 49.97$ (49.98).
0.1272 g Sbst.: 0.3245 g CO₂, 0.1358 g H₂O.
C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.71, H 11.71. Gef. C 69.57, H 11.95.

¹⁴⁾ Leutner, Monatsh. Chem. **66**, 236 [1935] (mit *p*-Toluolsulfonsäure, Ausbeute 34 % d. Th.).

¹⁵⁾ Dworzak u. Herrmann, Monatsh. Chem. **52**, 96 [1929] (mit HCl, 11 und 15 % d. Th.).

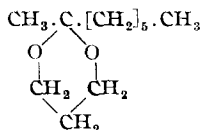
¹⁶⁾ Dworzak u. Herrmann, Monatsh. Chem. **52**, 97 [1929] (mit HCl und H₂SO₄, negatives Ergebnis).

VIII) Propylen-1,2-ketal des Methyl-*n*-hexyl-ketons,

Sdp.₉ 84—86°. — d_4^{20} : 0.8816. — n_D^{20} : 1.42374, n_D^{30} : 1.42582, n_D^{40} : 1.43090. — $M_a = 53.85$ (ber. 53.85), $M_D = 54.09$ (54.08), $M_\beta = 54.65$ (54.65).

0.1141 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.1251 g H₂O.

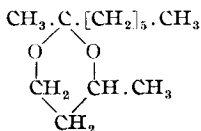
C₁₁H₂₂O₂. Ber. C 70.91, H 11.91. Gef. C 71.13, H 12.27.

IX) Trimethylen-ketal des Methyl-*n*-hexyl-ketons,

Sdp.₁₀ 104—106°. — d_4^{20} : 0.9143. — n_D^{20} : 1.43833, n_D^{30} : 1.44066, n_D^{40} : 1.44566. — $M_a = 53.49$ (ber. 53.85), $M_D = 53.73$ (54.08), $M_\beta = 54.26$ (54.65).

0.1624 g Sbst.: 0.4225 g CO₂, 0.1751 g H₂O.

C₁₁H₂₂O₂. Ber. C 70.91, H 11.91. Gef. C 70.95, H 12.07.

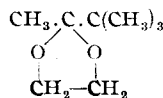
X) Butylen-1,3-ketal des Methyl-*n*-hexyl-ketons,

Sdp.₂ 81—82°. — d_4^{20} : 0.8967. — n_D^{20} : 1.43422, n_D^{30} : 1.43637, n_D^{40} : 1.44166. — $M_a = 58.16$ (ber. 58.45), $M_D = 58.41$ (58.70), $M_\beta = 59.03$ (59.31).

0.1397 g Sbst.: 0.3682 g CO₂, 0.1505 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 71.94, H 12.07. Gef. C 71.88, H 12.06.

XI) Äthylen-ketal des Pinakolins,

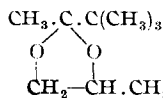


Sdp.₇₆₀ 147.0—147.5°. — d_4^{20} : 0.92395. — n_D^{20} : 1.42131, n_D^{30} : 1.42356, n_D^{40} : 1.42627. — $M_a = 39.58$ (ber. 40.05), $M_D = 39.77$ (40.23), $M_\beta = 39.99$ (40.64).

0.0957 g Sbst.: 0.2330 g CO₂, 0.0964 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.61, H 11.18. Gef. C 66.61, H 11.28.

XII) Propylen-1,2-ketal des Pinakolins,

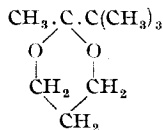


Sdp.₂₀ 55—56°. — d_4^{20} : 0.9002. — n_D^{20} : 1.41856, n_D^{30} : 1.42088, n_D^{40} : 1.42565. — $M_a = 44.26$ (ber. 44.65), $M_D = 44.47$ (44.85), $M_\beta = 44.92$ (45.31).

0.1256 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.1274 g H₂O.

C₉H₁₈O₂. Ber. C 68.29, H 11.47. Gef. C 68.27, H 11.35.

XIII) Trimethylen-ketal des Pinakolins,

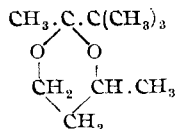


Sdp.₇₃₇ 172.0—174.0°. — d_4^{20} : 0.9387. — n_D^{20} : 1.43681, n_D^{30} : 1.43908, n_D^{40} : 1.44414. — $M_a = 44.12$ (ber. 44.66), $M_D = 44.32$ (44.85), $M_\beta = 44.76$ (45.31).

0.1145 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.1189 g H₂O.

C₉H₁₈O₂. Ber. C 68.29, H 11.47. Gef. C 68.59, H 11.62.

XIV) Butylen-1.3-ketal des Pinakolins,

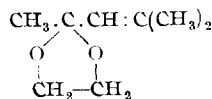


Sdp.₈ 57.0°. — d_4^{20} : 0.9082. — n_D^{20} : 1.42961, n_D^{20} : 1.43195, n_D^{20} : 1.43704. — $M_a = 48.93$ (ber. 49.26), $M_D = 49.16$ (49.47), $M_B = 49.67$ (49.98).

0.0903 g Sbst.: 0.2313 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.70, H 11.71. Gef. C 69.86, H 11.73.

XV) Äthylen-ketal des Mesityloxyds,

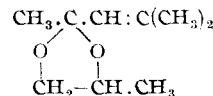


Sdp.₇₆₀ 155.0—156.0°. — d_4^{20} : 0.9471. — n_D^{20} : 1.43705, n_D^{20} : 1.43963, n_D^{20} : 1.44595. — $M_a = 39.31$ (ber. 39.56), $M_D = 39.52$ (39.76), $M_B = 40.01$ (40.24).

0.1925 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1705 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.55, H 9.93. Gef. C 67.44, H 9.91.

XVI) Propylen-1.2-ketal des Mesityloxyds,



Sdp.₉ 47.0—48.0°. — d_4^{20} : 0.9165. — n_D^{20} : 1.43047, n_D^{20} : 1.43302, n_D^{20} : 1.43930. — $M_a = 44.05$ (ber. 44.16), $M_D = 44.28$ (44.38), $M_B = 44.83$ (44.91).

0.1069 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.34. Gef. C 69.14, H 10.49.

Der Alfred Kordelinschen Stiftung sind wir für Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, dessen Entgegenkommen die Ausföhrung der Arbeit ermöglichte, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

105. Kurt Brass und Erich Clar: Über Perylen-trihalogenide. Schlußwort an A. Zinke und A. Pongratz.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutschen Techn. Hochschule Prag u. d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschin, Sudetenland.]
(Eingegangen am 22. Februar 1939.)

In einer weiteren Mitteilung nehmen A. Zinke und A. Pongratz¹⁾ nochmals Stellung zu unserer Arbeit über Trihalogenide des Perylens²⁾. Auf Grund von neuen Analysen glauben sie den Schluß ziehen zu können, daß unser Perylen-tribromid ein Perylen-tetrabromid, und unser Perylen-trijodid keine definierte Verbindung sei.

Obwohl für uns kein Anlaß besteht, unsere, auch von unbeteiligter, äußerst zuverlässiger Seite³⁾ nachgeprüften Analysen nochmals zu kontrollieren, wollen wir im folgenden doch zeigen, welche experimentellen Umstände Zinke und Pongratz ihren Ergebnissen und Schlüssen zugrunde legten.

¹⁾ B. 70, 214 [1937].

²⁾ K. Brass u. E. Clar, B. 65, 1660 [1932].

³⁾ Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.