

leitung  $G_1$  langsam in das Reaktionsgefäß geleitet. Überschüssiges HCl kann über  $G_2$  durch die Vorratsflasche F und die ebenfalls mit  $H_2SO_4$  beschickte Waschflasche  $W_2$  entweichen. Das Manometer M dient zur Kontrolle des Druckes in der Apparatur. Je nach dem Wassergehalt der angewandten Cellulose macht sich früher oder später Wärmeentwicklung bemerkbar, worauf das Reaktionsgefäß A sofort durch Überführen in ein Gefäß mit Kältemischung zu kühlen ist. Je nach den Versuchsbedingungen ist die Hauptreaktion nach 1—2 Stdn. beendet. Bei länger ausgedehnten Versuchen kann die Apparatur nach Abschalten der HCl-Zufuhr sich selbst überlassen bleiben, wobei die in der Vorratsflasche F vorhandene HCl-Menge für längere Zeit (bis 10 Stdn. oder mehr) ausreicht. Sollte das Manometer M Unterdruck zeigen, so wird erneut etwas HCl-Gas zugeführt. Nach Abbruch der Reaktion wird das Reaktionsgefäß C in ein dickwandiges Druckrohr übergeführt und nicht fest gebundenes HCl und überschüssiges  $H_2O$  im Hochvakuum abgepumpt. Hierbei bleibt, nachdem in 15—25 Min. ein Hochvakuum von etwa  $5 \times 10^{-4}$  mm erreicht ist, das Präparat 2 Stdn. dem Hochvakuum ausgesetzt. Nach Wägung des Abpumprückstandes wird dieser in einen gewogenen Filtertiegel G 3 von Schott u. Gen., Jena, übergeführt und mit Wasser (etwa 40—50 ccm) bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Das Gewicht des unlöslichen, im Tiegel 10 Stdn. bei  $105^\circ$  getrockneten Rückstands entspricht der nicht in Reaktion getretenen Cellulose. In 10 ccm des Filtrats wird durch Titration mit  $n/10$ -NaOH vorhandener HCl bestimmt. Die bei der HCl-Titration anfallende neutrale Lösung kann ohne weiteres auch zur Bestimmung des Reduktionswertes der umgewandelten Cellulose in % Glucose nach Bertrand benutzt werden.

## 19. Georg Willfang: Über eine katalytische Darstellungsmethode cyclischer Acetale der Aldehyde und Ketone.

[Aus d. Physiolog.-Chem. Institut d. Universität, Marburg a. d. L.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1940.)

In einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> wurde anlässlich anderer Arbeiten<sup>2)</sup> von mir die Möglichkeit nachgewiesen, cyclische Acetale von Fettaldehyden der Kettenlänge  $C_3$  bis  $C_{12}$  mit recht guter Ausbeute in sehr einfacher und glatter Weise zu synthetisieren<sup>3)</sup>.

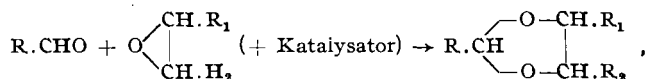
Es wurde dabei von einer erforderlichenfalls mit indifferentem Lösungsmittel verdünnten äquimolekularen Alkylenoxyd-Aldehyd-Mischung ausgegangen, die unter Rühren und bei Zimmertemperatur in eine vorgelegte

<sup>1)</sup> Bersin u. Willfang, B. **70**, 2167 [1937]; daselbst weitere Literaturangaben.

<sup>2)</sup> Bersin u. Mitarbb., Ref. im Kongr.-Ber. XVI. Intern. Physiol. Kongr., Zürich 1938, S. 106.

<sup>3)</sup> Aus äußeren Gründen wurde die Untersuchung seinerzeit auf die gesättigten aliphatischen Aldehyde beschränkt. Dank der lebenswürdigen Unterstützung von Hrn. Prof. Bersin, den Forschungsmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G., denen an dieser Stelle nochmals gedankt sei, bin ich in die Lage versetzt worden, weitere Untersuchungen anzustellen, über die hier berichtet wird.

verdünnte nichtwäßrige Katalysatorlösung eingetropfte wurde. In exothermer Reaktion, entsprechend der Gleichung



bildete sich praktisch sofort das entsprechende Acetal. Der Katalysator wurde nunmehr vorsichtig zerstört, das Lösungsgemisch getrennt und destilliert. Die Acetale wurden als mehr oder minder dickflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeiten aufgefangen.

Es interessierte insbesondere die Frage, ob diese Reaktion zur Darstellung komplizierterer Acetale herangezogen werden könnte, die entweder für sich, als Zwischenprodukte bei bestimmten Reaktionsmechanismen oder als Ausgangsmaterial für die Synthese bisher unzugänglicher Körper in Frage kämen<sup>4)</sup>.

Nebenher wurden besondere Eigenschaften der gebildeten Acetale untersucht, um möglicherweise einen Einblick in den Chemismus ihrer Selbstzersetzung zu erlangen.

Wieweit die Ausbeute vom Charakter des jeweiligen Aldehyd- oder Ketonmoleküls und u. U. darin enthaltener polarer Gruppen abhängt, wurde an einigen besonders typischen Beispielen geprüft. Die Acetalausbeute war durchweg gut und lag zwischen 65 und 83% des eingesetzten Aldehydes oder Ketons, etwa im Sinne der früher (l. c.) angegebenen Ausbeuten. Beim Acetaldehyd fiel die Ausbeute auf etwa 45%, beim Aldol war keine merkbare Einwirkung feststellbar und ein großer Teil des Ausgangsmaterials zurückzugewinnen, p-Benzochinon lieferte ein viscoses hochsiedendes Öl, das nicht eingehender untersucht wurde. Das Ausgangsmaterial war hier jedoch fast restlos verbraucht. Beim Campher als Vertreter der hydroaromatischen Reihe lag die Ausbeute mit 83% am höchsten. Über alle bisher nach diesem Verfahren dargestellten und untersuchten Acetale unterrichtet die folgende Tafel 1.

Tafel 1.

Cycloacetal	% Ausbeute
Acetaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	etwa 45
Propionaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	64
Butyraldehyd- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	61
Octylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	68
Decylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	65
Dodecylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	63
Crotonaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	75
Chloral- $\gamma$ -brompropylenacetal . . . . .	(54)
Diäthylketon- $\gamma$ -brompropylenacetal . . . . .	69
Cyclopentadecanon- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	—
<i>racem.</i> Campher- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	83
Bromacetophenon- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	65
Benzophenon- $\gamma$ -chlorpropylenacetal . . . . .	71

<sup>4)</sup> E. Fischer, B. **53**, 1603, 1621 [1920]; H. O. L. Fischer, Baer u. Feldmann, B. **63**, 1732 [1930]; Butenandt, Schmidt-Thomé u. Weiß, B. **72**, 417 [1939]; Wittig u. Henkel, A. **542**, 130 [1939].

Diese Beispiele lassen sich beliebig erweitern und machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Soweit noch nicht beschrieben, finden sich weitere Angaben im Versuchsteil. Die Reaktion scheint bisher nur bei solchen Oxo-Verbindungen zu versagen, die noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, sofern man die angegebenen Versuchsbedingungen einhält.

Wegen seiner bequemen Handhabung, seiner günstigen Löslichkeitsverhältnisse und nicht zu heftigen Einwirkung hat sich nach wie vor Zinntetrachlorid vor z. B. Aluminium-, Eisen- und Antimonpentachlorid bewährt. Die Reaktion ist nicht besonders feuchtigkeitsempfindlich, so daß die Reagenzien auch ohne umständliche Trockenoperationen verwendbar sind, sofern man nicht auf besondere Höchstausbeuten Wert legt. Je nach der Natur der verwendeten und entstandenen Substanzen wird das Reaktionsgemisch durch Eintragen in starke Alkaliacetat- oder -tartrat- und ähnliche Lösungen, meistens unter Zusatz von berechneten Alkalihydroxydmengen, wenn es die Verhältnisse erlauben, durch direktes Eintragen in Alkalihydroxydlösungen zerlegt. Die Zerstörung der Katalysatoren kann auch durch Zusätze von organischen und anorganischen Basen, wie Pyridin, Alkylaminen und Ammoniak, durch Komplexbildung und Abtrennen der schwer löslichen Niederschläge erfolgen. Die dargestellten Acetale sind meist nach einer Destillation im Vakuum oder Hochvakuum schon so rein, daß sie für präparative und technische Zwecke ohne weiteres brauchbar sind. Mitunter fällt ein zu hoher Chlorgehalt auf, der bei den niedrigsten Gliedern auf gechlorte ätherartige Körper bei den höheren Gliedern mitunter auf das Zusammenfallen des Siedebereichs des gebildeten Acetals mit dem der vom Katalysator halogenierten niedrigen Alkylenoxydpolymerisate zurückführbar ist<sup>5)</sup>.

In solchen Fällen wird die Reinigung durch Fraktionieren und Überführen der Polymeren in schwerflüchtige Hydroxylderivate erzielt.

Die hier beschriebenen Cycloacetale sind mit Ausnahme des Benzophenonacetals ölige, mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeiten von charakteristischem Eigengeruch, die im Gegensatz zum Dioxan in Wasser wenig löslich sind. Das Muscosyn (Cyclopentadecanon)-acetal entwickelt dank der Fixierung des Riechstoffes erst nach Spaltung Muschußgeruch.

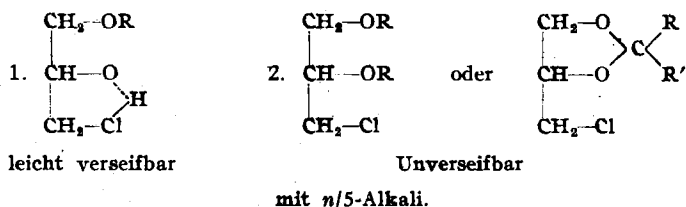
Das Bromacetophenonacetal ist viele Monate in dunkler Flasche haltbar. Zunächst farblos, nimmt es bei Belichtung und Luftzutritt smaragdgrüne Farbe an, die sich allmählich in Olivgrün verwandelt.

Die in der Seitenkette substituierten Cycloacetale überraschen durch ihre Reaktionsträgheit bei Austauschreaktionen im Gegensatz zu den Ausgangshalohydrinen und -epihydrinen<sup>6)</sup>, entsprechend den Diäthern der Glycerinhalohydrine und ihrer höheren Homologen. Sie liefern z. B. mit Pyridin nur in minimaler Ausbeute die Salze der quartären Basen, reagieren sehr langsam und unvollständig mit Silbersalzen und praktisch sehr schwer mit aktiviertem Magnesium. Im Gegensatz zu den mit  $n/5$ -Alkali verseifbaren Halohydrinen lassen sich die Cycloacetale der  $\gamma$ -Halogen-propylenreihe damit nicht verseifen, entsprechend den Diäthern dieser Reihe. Die Halogenabspaltung gelingt nur mit sehr energischen Mitteln unter weitergehender Umwandlung des Moleküls.

<sup>5)</sup> Willfang, Dissertat. Marburg 1937.

<sup>6)</sup> Nef, A. **335**, 238 [1904]; Cohn u. Friedländer, B. **37**, 3034 [1904]; T. Fukagawa, B. **68**, 1344 [1935].

Eine sterische Hinderung kommt nicht in Frage, es dürfte der Fortfall von Brückenwasserstoff bei den Diäthern und Cycloacetalen für die überraschend große Haftfestigkeit des Halogens die wahrscheinlichste Ursache sein, entsprechend etwa folgenden Möglichkeiten:



Ihrer Äthernatur entsprechend bilden die Cycloacetale an der Luft, besonders bei Belichtung, Peroxyde; über die beobachteten Erscheinungen auf Zusatz von KJ-Lösung unterrichtet die folgende Tafel 2:

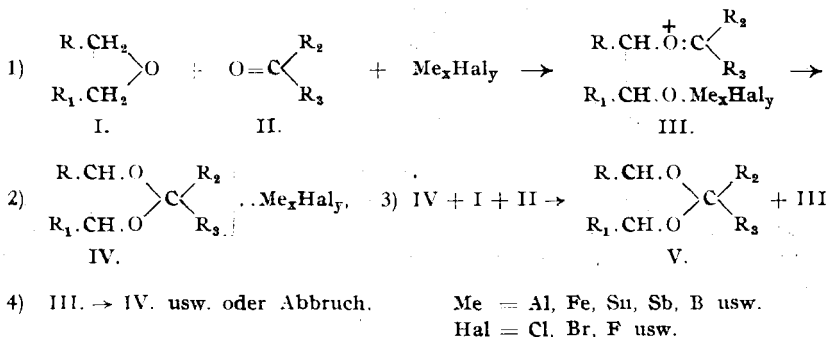
Tafel 2.

Cycloacetal	Reaktion nach a Min.	Intensität der Reaktion	Bemerkungen
$\gamma$ -Chlorpropylen-propylaldehydacetal .....	einige Min.	+++ (deutlich)	---
$\gamma$ -Chlorpropylen-dodecylaldehydacetal .....	Keine Reaktion (Nach längerem Stehenlassen wenig)	---	---
$\gamma$ -Chlorpropylen-crotonaldehydacetal .....	5	---	---
	6	+ (sehr schwach)	---
	Nach Schütteln an der Luft	---	---
	22	++ +++	---
$\gamma$ -Chlorpropylen-diäthylketonacetal .....	sofort (Sehr starke Reaktion)	+++++	hat längere Zeit in halbgefüllter Flasche gestanden
$\gamma$ -Brompropylen-chloralacetal .....	30	---	---
	60	+	---
$\gamma$ -Chlorpropylen-benzophenonacetal .....	30	---	---
	60	+	---
$\gamma$ -Chlorpropylen-campheracetal .....	30	---	1. Fraktion
	60	---	---
	2.5	- (+)	2. Fraktion
	24	+++	---
$\gamma$ -Oxypropylen-butryaldehydacetal .....	Keine Reaktion (Nach längerem Stehenlassen wenig)	---	Aus Butyraldehyd und Glycerin

Wie schon aus dieser kleinen Aufstellung hervorgeht, neigen besonders die niedrigeren Glieder der Cycloacetalreihe zur Peroxybildung, sofern

nicht stark polare Substituenten im Molekül vorhanden sind, wie beim Cycloacetal des Chlorals, oder lange Alkylreste oder Phenylreste am Kohlenstoff der acetalisierten Oxyverbindung haften. Über weitere Befunde wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Über den Bildungsmechanismus der Acetale sind sichere Anhaltspunkte bisher nicht in ausreichendem Maße gewonnen worden. Es fällt jedoch bei genügender Konzentration der Agenzien, besonders beim Campher und Benzophenon, im Laufe der Reaktion aus der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff eine fast farblose, kristallinische Masse, die an der Luft äußerst zerfließlich ist, aus. Sie entspricht in ihrem Verhalten den beschriebenen  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen des  $\gamma$ -Chlorpropylendiäthyläthers (l. c.). Es handelt sich also um entsprechende  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen der betreffenden Cycloacetale. Der Katalysator wird übrigens durch diesen Vorgang nicht merklich beeinträchtigt. Im Sinne der unlängst von Meerwein und Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen<sup>7)</sup> wäre etwa folgender Kettenablauf denkbar:



In guter Übereinstimmung mit dieser Hypothese steht der außerordentlich rasche Reaktionsablauf und, unter geeigneten Bedingungen das Auftreten der Verbindung IV. Für den Abbruch der Reaktionskette durch Eintritt von Halogen des Katalysators in das intermediär gebildete aktive Alkylenmolekül spricht das Nachlassen seiner Wirkung und das Auftreten halogenierter Nebenprodukte. Nebenher geht ein geringerer Anteil des Alkylenoxyds durch Polymerisation verloren (l. c.). Der rasche Reaktionsablauf steht ebenfalls in Einklang mit der zu erwartenden außerordentlichen Unbeständigkeit einer derartigen Oxoniumstruktur. Die entsprechenden bekannten tertiären „Oxoniumbetaine“ sind bereits sehr labile Körper.

### Beschreibung der Versuche.

Da die Versuchsmethodik schon früher eingehend beschrieben wurde (l. c.), wird nur eine ausführlichere Beschreibung gegeben, wo es die Umstände erfordern.

In einigen hier nicht angeführten Versuchen zur Ausbeutebestimmung wurde festgestellt, daß ein besonders hoher Reinheits- oder Trocknungsgrad der verwendeten Agenzien nicht erforderlich ist; die Versuche lassen sich auch mit Handelsware ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ergebnisse durchführen.

<sup>7)</sup> Meerwein u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. (N. F.) 147, 257 [1937]; 154, 83 [1939].

Acetaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

Eine eisgekühlte Mischung von 50.0 g Acetaldehyd, 95 g Epichlorhydrin und 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird bei 18—25° unter lebhaften Rühren innerhalb 1 Stde. in eine Lösung von 12 g Zinntetrachlorid in 50 ccm CCl<sub>4</sub> eingetragen. Bei der Aufarbeitung wird ein stechend riechendes Öl erhalten. Nach Abtrennung der Vorläufe geht dieses bei 760 mm von 158° bis 162° über. Ausb. 63.7 g = 45% bez. auf Aldehyd. Es ist farblos und mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut mischbar.

0.3243, 0.2977 g Sbst.: 24.10, 21.95 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Silbernitrat.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (136.53). Ber. Cl 25.97. Gef. Cl 26.35, 26.14.

Crotonaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

31.5 g Crotonaldehyd werden mit 44 g Epichlorhydrin (1:1.1 Mol.) in CCl<sub>4</sub> in Gegenwart von 10 g SnCl<sub>4</sub> umgesetzt. Es werden 53 g eines Öles vom Sdp.<sub>2</sub> 65—72° erhalten, entsprechend 75% Ausbeute, bezogen auf Aldehyd. Nochmalige Destillation liefert ein farbloses, angenehm riechendes, mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln beliebig mischbares Öl vom Sdp.<sub>1.5</sub> 68—70° in einer Ausbeute von 45 g.

0.3021, 0.3554 g Sbst.: 18.45, 21.90 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Silbernitrat.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl (162.55). Ber. Cl 21.81. Gef. Cl 21.61, 21.85.

Chloral- $\gamma$ -brompropylen-acetal.

50 g Epibromhydrin werden mit 50 g Chloral in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff vermischt und in eine Lösung von wenigen Tropfen Zinntetrachlorid in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. In dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, werden noch 6.25 g Katalysator, in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zugegeben. Nach 15 Min. ist die Reaktion unter Braunrotfärbung des Gemisches und Abkühlung von 20° auf 15° beendet. Es muß bei der Aufarbeitung sehr vorsichtig bei 0° unter Zusatz von Natriumacetat zur Zersetzungsmischung bei nicht zu hohem p<sub>H</sub> gearbeitet werden, da sonst leicht eine vollständige Zersetzung eintreten kann. Es wird hier nach der sonst unveränderten Aufarbeitungsweise ein sehr schweres, fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl erhalten, das nur 51 g wiegt, einer Ausbeute von 54% des Aldehyds entsprechend, und bei 14—15 mm und 94—100° übergeht. Die Ausbeute läßt sich steigern.

0.2670, 0.2543 g Sbst.: 0.1862, 0.1809 g AgBr, 0.4236, 0.4046 g AgCl (gravimetrisch bestimmt!).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br (271.34). Ber. Br 29.45, Cl 39.21. Gef. Br. 29.68, 29.58, Cl 39.25 39.36.

Diäthylketon- $\gamma$ -brompropylen-acetal.

50 g Epibromhydrin werden mit 30 g Diäthylketon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gemischt und mit 15 g Zinntetrachlorid in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Die Reaktionstemperatur ist 24—32°. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich dunkelrotbraun unter Abscheidung eines tief dunkelrotbraunen Öles. Es wird in der früher (1. c.) angegebenen Weise aufgearbeitet und 53.4 g eines farblosen, aromatisch riechenden Öles vom Sdp.<sub>2-08</sub> 82—85° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 68.5% des Ketons.

0.4958, 0.4241 g Sbst.: 22.40, 19.05 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Silbernitrat.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl (223.04). Ber. Br 35.83. Gef. Br 36.11, 35.90.

Cyclopentadecanon- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

Im trocknen Schriffkolben werden in 25 ccm gut getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff 0.5 g Zinntetrachlorid gelöst. Dazu wird vorsichtig eine Mischung von 1.0 g Cyclopentadecanon und 0.5 g Epichlorhydrin in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Nach 1-stdg. Stehenlassen wird vorsichtig aufgearbeitet und nach Trocknen und Wegdunsten des Lösungsmittels ein dickes lichtbrechendes Öl erhalten, das in einer Menge von 1.0 g bei 100—120° und 0.003—0.006 mm siedet. Es hinterbleibt ein bräunlicher Destillationsrückstand von Umsetzungsprodukten des überschüssigen Epichlorhydrins. Nach längerem Stehenlassen, besonders in der Kälte, erstarrt das Acetal zu farblosen Prismen, die bei 33° unscharf schmelzen. Die Geruchsnuance ist charakteristisch verschieden von der des Muscosyns. Erst nach einigem Lagern an der Luft entwickelt sich in immer stärkerem Maße der Moschusgeruch des Ketons.

0.0955, 0.1071 g Sbst.: 3.045, 3.345 ccm  $n_{10}^{20}$ -Silbernitrat.

$C_{18}H_{33}O_2Cl$  (316.72). Ber. Cl 11.20. Gef. Cl 11.31, 11.07.

Campher- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

76 g raffinierter synthetischer Campher werden mit 60 g Epichlorhydrin in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff vermischt und innerhalb 1 Stde. bei 30—35° mit 20 g Zinntetrachlorid in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Schon bald nach Eintropfen der Campher-Epichlorhydrin-Mischung scheidet sich ein rötlichgelbes zähes Harz ab, das bei tieferer Temperatur kristallinisch erstarrt. Die Reaktion läuft trotzdem gut weiter.

Nach der Zerlegung und Aufarbeitung werden zwei Fraktionen im Gesamtgewicht von 101.4 g entspr. einer Ausbeute von 83% erhalten, die beide ölige, farblose, angenehm nach Zedernholz riechende Flüssigkeiten darstellen. Die erste Fraktion im Gewicht von 70.6 g siedet bei 1.85 mm von 114° bis 118°, die zweite siedet bei 1.85 mm von 118° bis 122°.

0.5412, 0.5591 g Sbst.: 22.45, 23.00 ccm  $n_{10}^{20}$ -Silbernitrat.

$C_{13}H_{21}O_2Cl$  (244.43). Ber. Cl 14.51. Gef. Cl 14.71, 14.59.

Brom-acetophenon- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

32 g nach Rather u. Reid<sup>8)</sup> frisch bereitetes Bromacetophenon werden mit 20 g Epichlorhydrin in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 6.5 g Zinntetrachlorid in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff innerhalb 1 Stde. umgesetzt. Die Zersetzung des Katalysators wird mit sodaalkalischer Seignettesalzlösung unter Kühlung vorgenommen. Es werden 34.2 g, entsprechend 72.3% Ausbeute, eines fast farblosen, an der Luft schnell dunkler werdenden Öles vom Sdp.<sub>2</sub> 122—146° erhalten, nach erneuter Fraktionierung 31.6 g, entsprechend 65.3% Ausbeute, vom konstanten Sdp.<sub>1.5</sub> 133°. Bei Lichteinwirk. nahm das Öl rasch eine smaragdgrüne Tönung an, die unter gutem Verschuß auch nach wechselnden Temperaturbedingungen ein Jahr erhalten blieb. Nach erneutem Belichten des Vorratsgefäßes hatte sich nach einigen Wochen die Farbe vertieft.

0.4521, 0.3977 g Sbst.: 0.2924, 0.2565 g AgBr, 0.2230, 0.1940 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_2BrCl$  (291.48). Ber. Br 27.42. Cl 12.16.

Gef. „ 27.52, 27.45, „ 12.20, 12.06.

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 77 [1919].

Benzophenon- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

51 g Benzophenon werden mit 30 g Epichlorhydrin in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 13—25° innerhalb 1 Stde. mittels 10 g Zinntetrachlorids in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Aus der kräftig gerührten Reaktionsmischung fällt schon nach den ersten Anteilen ein schwach orangefarber, krystallinischer Niederschlag der Cycloacetal-Zinntetrachloridverbindung aus. Nach beendeter Reaktion wird, wie in den meisten Fällen, mit der ber. Menge 17-proz. Kalilauge zerlegt. Nach Abtrennen der Tetrachlorkohlenstofflösung wird wiederholt mit wenig Petroläther ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Es wird mit fast quantitativer Ausbeute ein schwach orangefarbenes Öl erhalten, das nochmals fraktioniert wird und in einer Menge von 56.0 g bei 159—167° unter 2—3 mm übergeht. Das stark lichtbrechende hochviscose Öl erstarrt nach mehrtägigem Stehenlassen unter beträchtlicher Wärmetönung zu einer farblosen krystallinischen Masse; das Rohprodukt schmilzt bei 43.5° (unkorr.), das durch Umkrystallisieren aus siedendem Methanol gereinigte Produkt schmilzt scharf bei 44.5°. Das Acetal löst sich mit Ausnahme der Alkohole, in denen es etwas schwerer löslich ist, sehr gut in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Es besitzt große Neigung zur Bildung unterkühlter Schmelzen. Seine Krystalle zeigen nach einigem Lagern eine Umwandlung der Krystallform. Die Krystallbildung wird durch kleine Beimengungen von Benzophenon empfindlich gestört. Es tritt alsbaldige Verflüssigung der Krystalle ein. Auf Grund dieser Erscheinung ist die Gegenwart von Säuredämpfen sehr leicht feststellbar. Das Acetal spaltet sich unter deren Einwirkung in freies Keton und Glycerinchlorhydrin und beginnt sich alsbald zu verflüssigen. Ausb. 73% der Theorie.

0.6311, 0.6008 g Sbst.: 23.05, 22.00 ccm  $n_{10}^2$ -Silbernitrat.

$C_{16}H_{16}O_2Cl$  (274.58). Ber. Cl 12.91. Gef. Cl 12.95, 12.98.

## Weitere Cyclisierungsversuche und Reaktionen der Acetale.

Mit Aldol: Es ist keine Reaktion festzustellen, fast 60 % des Aldols werden rein zurückgewonnen.

Versuch zur Gewinnung des  $\gamma$ -Oxypropylen-crotonaldehyd-acetals: Die Acetalisierung von Crotonaldehyd mit Glycerin im strömenden Benzoldampf mit *p*-Toluolsulfonsäure liefert neben sehr geringen Mengen an Acetal fast ausschließlich ein braunes, nicht völlig destillierbares, an der Luft verharzendes Öl.

Einwirkung von Pyridin auf  $\gamma$ -Brompropylen-acetal des Diäthylketons: Es werden 10 g des Acetals mit reinem, trockenem Pyridin im Überschuß erhitzt. Die Mischung färbt sich bräunlich unter Abscheidung eines feinen geringfügigen Niederschlages. Nach mehrstündigem Erhitzen auf die Siedetemperatur des Pyridins wird destilliert und das Ausgangsmaterial fast quantitativ wiedergewonnen.

Einwirkung von Pyridin auf Dodecylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal: Ein Parallelversuch mit dem Cycloacetal des Laurylaldehyds verläuft mit gleichem Ergebnis.

Einwirkung von Jodkalium auf Butyraldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal: 41 g Cycloacetal werden mit 90 g Jodkalium 14 Stdn. auf 100° gehalten. Etwa 4 % des Cycloacetals sind umgesetzt worden (vergl. dazu Nef, l. c.).



Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat auf Butyraldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal: 41 g Cycloacetal werden mit 21 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. auf 160° bis 180° erhitzt. 2,3 % sind umgesetzt worden.

Einwirkung von Silbernitrat auf Butyraldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal: Bei der Einwirkung von Silbernitrat in absol. ätherischer Lösung werden 3 % Umsetzung festgestellt.

Einwirkung von Magnesiumspänen in absol. Äther auf Diäthylketon- $\gamma$ -brompropylen-acetal und Benzophenon- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal: Die Umsetzung tritt trotz wiederholter Versuche unter Verwendung reiner Präparate und Zusatz von Aktivatoren nicht glatt ein. Das Diäthylketonacetal wird mit fast 90 % rein zurückgewonnen, das Benzophenonacetal mit 78 % eines analysenreinen Produktes und 15 % eines weniger reinen Produktes.

Ein Teil der vorstehend beschriebenen Versuche wurde am  $\gamma$ -Brompropylen-cycloacetal des Diäthylketons wiederholt: Es zeigte sich das gleiche Ergebnis. Das Halogen erwies sich als unerwartet schwer abspaltbar. Sehr deutlich trat dieser Unterschied beispielsweise beim Vergleich des  $\alpha$ -Monoäthyläthers des  $\gamma$ -Chlorpropylen-glykols<sup>9)</sup> mit dem Cycloacetal des  $\gamma$ -Chlorpropylen-glykols, das aus Butyraldehyd und Epichlorhydrin gewonnen war, hervor.

Vergleichende Behandlung von  $\gamma$ -Chlorpropylen-glykol- $\alpha$ -monoäthyl-äther und  $\gamma$ -Chlorpropylen-glykol-butyraldehyd-cycloacetal mit wäßriger  $n/5$ -NaOH:

1. Reiner Monoäther wird 1 Stde. bei Zimmertemperatur und unter öfterem Umschütteln mit einem Überschuß an wäßriger  $n/5$ -NaOH behandelt (Sdp.<sub>14</sub> des Monoäthers 72,5—75°).

0.2655 g Sbst.: 19.10 ccm  $n/10$ -Silbernitrat.

$C_8H_{11}O_2Cl$  (138.55). Ber. Cl 25.65. Gef. Cl 25.51.

2. Reines Butyraldehyd-cycloacetal wird 1 Stde. bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln mit wäßriger  $n/5$ -Natronlauge behandelt.

0.1521, 0.2298 g Sbst.: Weniger als 0.05 ccm  $n/10$ -Silbernitrat. Kontrolle (Verseifung mit gesättigter Amylalkohol. Kalilauge in der Hitze.)

1. Monoäther:

0.2511 g Sbst.: 18.15 ccm  $n/10$ -Silbernitrat.

$C_8H_{11}O_2Cl$  (138.55). Ber. Cl 25.65. Gef. Cl 25.62.

2. Cycloacetal:

0.2088, 0.3146 g Sbst.: 12.7, 19.3 ccm  $n/10$ -Silbernitrat.

$C_7H_{13}O_2Cl$  (164.52). Ber. Cl 21.55. Gef. Cl 21.57, 21.76.

Einwirkung von Jodkalium in neutraler wäßriger Lösung: Die in der oben angeführten Tafel 2 (S. 148) enthaltenen Acetale werden mit Jodkaliumlösung kräftig geschüttelt, wobei Verfärbung der Cycloacetalschicht, in der sich das ausgeschiedene Jod besser als in Wasser löst, erfolgt. Die Tönung ist dabei schwach gelblich rot bis kräftig violettrot. Zusatz von Stärkelösung kann erfolgen, jedoch treten oft schmutzige Mischfarben durch die Gegenwart des Acetals auf, nur bei sehr hohem Peroxydgehalt im Vergleich zu den anderen Acetalen ist die reine Jodstärkefärbung ungestört. Das pH der Jodkaliumlösung ist etwa 7.

<sup>9)</sup> Fourneau u. Ribas, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1584 [1926].