

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

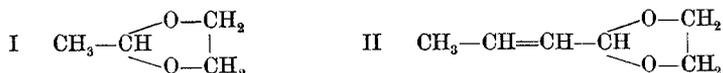
Über die Stabilisierung von Ketoverbindungen durch Acetalisierung

Von **Martin Kühn**

(Eingegangen am 20. Juni 1940)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Stabilisierung von Ketoverbindungen durch Acetalisierung als Arbeitsmethode angewandt, um Verbindungen herzustellen, die vermöge ihrer Fähigkeit, leicht Peroxyde zu bilden, als Katalysatoren bei Polymerisationsvorgängen geeignet sind.

Die Bildung solcher Peroxyde erfolgt sehr leicht bei den cyclischen Acetalen von Aldehyden und Ketonen. Derartige Stoffe sind teilweise schon bekannt gewesen. So war das Äthylenacetal des Acetaldehyds (Formel I) von Verlay¹⁾ aus Acetaldehyd und Glykol und später von Hibbert und Hill²⁾ durch Anlagerung von Acetylen an Glykol erhalten worden. Das Crotonaldehyd-äthylenacetal (Formel II) war von Leopold und Michael³⁾ aus Crotonaldehyd und Äthylenglykol bei Gegenwart von wasserfreier Salzsäure und Chlorcalcium dargestellt worden.



In einer während der Bearbeitung meiner Versuche erschienenen Mitteilung wurde von K. Hess⁴⁾ darauf hingewiesen, daß beim Dioxan dessen Gehalt an Isodioxan, also das Acetaldehyd-äthylenacetal, wahrscheinlich die Ursache für die Per-

¹⁾ Bull. Soc. chim. France, Mém. (3) **21**, 276 (1899).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **45**, 3108 (1923).

³⁾ DRP. 434989; C. **1926**, I, 2845; Frdl. **15**, 1715.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2627 (1938).

oxydbildung des Dioxans ist. Gelegentlich früherer Versuche über die Verwendbarkeit von Glykoläthern als Lösungsvermittler für in Wasser schwer lösliche Stoffe war beobachtet worden, daß die Glykoläther und Diglykoläther bei Anwesenheit von Sauerstoff, besonders leicht unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht, Peroxyde bilden. Da ja die Äthylenacetale als cyclische Äther des Glykols aufgefaßt werden können, war vorauszusehen, daß auch diese cyclischen Äther Peroxyde bilden würden. Die Herstellung der Peroxyde gelang bei den dargestellten cyclischen Acetalen leicht beim Belichten mit der Quecksilberlampe unter Sauerstoff.

Die Darstellung solcher cyclischer Ketale aus Ketoverbindungen wurde von mir vor einigen Jahren erstmalig bei Aminoketonen durchgeführt¹⁾. Die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen erfolgt nur bei Gegenwart saurer Katalysatoren wie z. B. gasförmiger Salzsäure in wasserfreier alkoholischer Lösung. Um diese Reaktion auf basische Ketone anwenden zu können, mußte man diese vorher in ihre Salze überführen. Zur Entfernung der letzten Spuren des den Salzen von der Herstellung her anhaftenden Wassers benutzte ich die azeotrope Destillation mit Benzol. Zur Bildung der Acetale wurden die so entwässerten Salze nach Zusatz von 2 Mol Alkohol bzw. 1 Mol Glykol und einer geringen Menge Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure unter Rückfluß des Benzols gekocht, bis die berechnete Menge Wasser abdestilliert war²⁾. Diese

¹⁾ Nach bisher unveröffentlichten Versuchen aus dem Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Elberfeld.

²⁾ Diese Arbeitsweise, die sich aus der Notwendigkeit der restlosen Entwässerung der Salze der Ketobasen ergab, ist von mir schon 1935 im Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Elberfeld ausgearbeitet worden. Eine Veröffentlichung ist aus bestimmten Gründen damals nicht erfolgt. Die Anwendbarkeit der Methode auf Ketosäureester war ebenfalls von mir festgestellt worden und ist in der Zwischenzeit weiter untersucht worden.

Die gleiche Arbeitsweise ist für die Herstellung der cyclischen Ketale nicht basischer Ketone vor kurzem von E. Salmi, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1803 (1938) als neu beschrieben worden. Sie war aber unabhängig von meinen Versuchen auch von anderer Seite schon vor der Mitteilung von Salmi angewandt und auch beschrieben worden. British Celanese Ltd. E.P. 16890/38 v. 7. 6. 38, Amer. Prior. v. 9. 6. 37.

Arbeitsweise führte zu gleich guten Ausbeuten bei Aminoketonen wie auch bei Ketosäureestern und einfachen Ketonen.

Es war damit also experimentell die Möglichkeit eröffnet, zahlreiche cyclische Ketale herzustellen, die in Peroxyde übergeführt werden können, die je nach dem zugrunde liegenden Keton die verschiedensten Löslichkeitseigenschaften aufweisen können.

Für die Polymerisation in der homogenen Lösung, die Wärme- oder Block-Polymerisation, kommen nur die in organischen Lösungsmitteln löslichen Peroxyde aus den cyclischen Ketalen der einfachen Ketone und Ketosäureester in Frage. Durch orientierende Vorversuche mit Vinylacetat konnte festgestellt werden, daß die beim Belichten dieser Ketale mit ultraviolettem Licht entstandenen Peroxyde die Polymerisation beschleunigten.

Für die Verwendung bei der Emulsionspolymerisation war es dagegen von Interesse, Peroxyde herzustellen, die durch den Aufbau ihres Moleküls Löslichkeitseigenschaften aufweisen, die diese Stoffe befähigen, sich an der Phasengrenzfläche, an der die Primärreaktion der Polymerisation erfolgt, anzureichern. Es mußten also Stoffe sein, die sowohl wasserlösliche als auch fettlösliche Gruppen enthalten, also selbst die Eigenschaften eines Emulgators besitzen, und dabei ein zur Peroxydbildung befähigtes Zentrum in ihrem Molekül enthalten. Es wurde darum versucht, solche Stoffe herzustellen, welche einen Fettrest enthalten, worunter ein Alkylrest mit einer geraden Kette von 8 und mehr Kohlenstoffatomen zu verstehen ist, und weiter als wasserlösliche Gruppe eine Carboxylgruppe oder quaternäre Ammoniumsalz-Gruppe, sowie als zur Peroxydbildung befähigtes Zentrum einen Acetalring und gegebenenfalls noch eine Doppelbindung aufweisen. Für eine systematische Untersuchung war die Herstellung ähnlicher Säuren und quaternärer Salze erforderlich, bei denen das Verhältnis zwischen Fettlöslichkeit und Wasserlöslichkeit durch Veränderung der Kettenlänge des Fettrestes und durch Einführung von Hydroxylgruppen in den Acetalring beeinflußt werden konnte.

Acetalisierung von Ketosäureestern

Bei meinen früheren Versuchen hatte ich beobachtet, daß sich der Acetessigester genau so wie einfache Ketone in das

cyclische Ketal überführen ließ. Die bemerkenswerteste Eigenschaft des erhaltenen Ketal-esters war seine auffallende Stabilität. Es konnte festgestellt werden, daß ganz allgemein die cyclischen Ketale der β -Ketosäureester im Gegensatz zu den zugrunde liegenden β -Ketosäureestern bei der Verseifung mit Alkali nicht nach dem Schema der Säurespaltung der β -Ketosäuren zerfielen, sondern die entsprechenden Ketal-carbonsäuren lieferten. Es war durch diese Beobachtung also möglich gemacht, die Acetessigestersynthese für die Herstellung von Ketal-carbonsäuren mit verschieden langer Kohlenstoffkette zu benutzen. Es gelang glatt, durch Einführung von Fettresten, z. B. mittels Dodecylbromid, in den Acetessigester, zu stabilen Ketal-carbonsäuren zu gelangen, die Peroxyde bilden konnten, und in Form ihrer Alkali- oder Triäthanolamin-Salze eine seifenähnliche emulgierende Wirkung zeigten.

Die Darstellung der cyclischen Acetale und Ketale erfolgte, wie schon eingangs erwähnt, durch Kochen der Keto-Verbindung mit einem Glykol bei Gegenwart eines sauren Katalysators in Benzol oder Trichloräthylen und Abdestillieren des entstandenen Reaktionswassers. Die Bildung von offenen Ketalen aus einwertigen Alkoholen und Ketonen gelang nach dieser Arbeitsweise nicht.

Diese von mir erstmalig angewandte Arbeitsweise zur Gewinnung der cyclischen Ketale ist während der Bearbeitung meiner Versuche auch von anderer Seite angewandt und beschrieben worden¹⁾. Die Fortführung meiner Versuche erfolgte selbstverständlich unter klarer Abgrenzung von den Versuchen des Herrn Salmi, deren Richtung aus seinen späteren Mitteilungen hervorgeht²⁾.

Die leichte Bildung der cyclischen Ketale mit 5 und 6 Ringgliedern wurde bei allen Ketosäuren beobachtet, einerlei, ob sich die Ketogruppe in α -, β -, γ - oder δ -Stellung zum Carboxyl befand.

Die wichtigste Feststellung war die durch die Einführung des Ketalringes an Stelle der Ketogruppe bewirkte Stabilisierung dieser Ketosäuren. Namentlich für die β -Ketosäuren ist diese Feststellung bemerkenswert. Während die offenen Acetale von

¹⁾ Salmi, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).

²⁾ Salmi, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 319, 601, 789, 1767 (1939).

Ketosäuren, Ketonen und Aldehyden schon bei Zimmertemperatur durch Mineralsäuren, und teilweise schon durch Weinsäure¹⁾, aufgespalten werden, werden die cyclischen Ketale durch verdünnte Salzsäure erst oberhalb 50° in größerem Ausmaße angegriffen.

Vollkommen resistent sind die cyclischen Ketale der Ketosäureester bei der alkalischen Verseifung. Sie liefern dabei glatt die entsprechenden Carbonsäuren, die an Stelle der CO-Gruppe den sauerstoffhaltigen Ring enthalten. Für die α -Ketosäuren war dieses Verhalten nach einer Beobachtung von Boeseken²⁾ bekannt. Es zeigte sich, daß auch die Ketale der β -, γ - und δ -Ketosäuren gegenüber Alkali vollkommen beständig sind. Bei der alkalischen Verseifung der Ester entstanden die entsprechenden Ketale der freien Carbonsäuren, die rückwärts wieder in die Ester übergeführt werden konnten.

Die gleiche Beständigkeit der cyclischen Ketale zeigte sich bei ihrem Verhalten gegenüber Temperaturerhöhung. Während das Diäthylacetal des Acetessigesters nach Claisen³⁾ beim Erwärmen in Alkohol und β -Äthoxybuttersäureester zerfällt, läßt sich das aus Acetessigester und Glykol dargestellte cyclische Ketal bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren.

Genau so wie die Ketale der Ketosäureester verhalten sich auch die cyclischen Acetale der Aldehydosäureester, die durch Kondensation von Fettsäureestern mit Ameisensäureester leicht zugänglich sind.

Bei der großen Variationsmöglichkeit der Acetessigester-synthese besteht also die Möglichkeit zum Aufbau der verschiedensten Derivate der cyclischen Ketale mit den verschiedensten Löslichkeitseigenschaften.

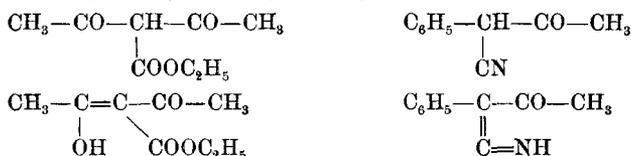
Die Überführung der Ketosäureester in die Ketale gelang jedoch nicht in allen Fällen. Sie versagte, wie dies auch bei den einfachen Ketonen und Aminoketonen beobachtet worden war, wenn sich in α,β -Stellung zur CO-Gruppe eine Doppelbindung befand, wie z. B. im Benzyliden- und Furfuryliden-acetessigester. Auch die Tatsache, daß beim Di-acetyl-essigester und beim Acetyl-benzylcyanid die Acetalisierung nicht

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 494, 272 (1932).

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1855 (1928).

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3905 (1907).

gelang, kann so erklärt werden, wenn man für diese Verbindungen ihre Enolform zugrunde legt, wobei auch hier eine zur CO-Gruppe α, β -ständige Doppelbindung anzunehmen ist.



Auch beim Diäthylacetessigester, wo, wie in den vorgenannten Fällen an dem zur CO-Gruppe α -ständigen Kohlenstoffatom kein Wasserstoff mehr zur Enolisierung der CO-Gruppe verfügbar ist, erfolgte keine Acetalisierung. Bei monoalkylierten Acetessigestern dagegen, wo noch ein Wasserstoffatom zur Enolisierung vorhanden ist, erfolgte die Bildung der cyclischen Ketale glatt.

Im Gegensatz zu den ungesättigten Ketoverbindungen gelang die Herstellung der cyclischen Acetale bei ungesättigten Aldehyden, wie beim Crotonaldehyd und beim Formyl-benzylcyanid, dessen tautomere Form man als α, β -ungesättigten Aldehyd auffassen kann. Die Untersuchung des Verhaltens der Aldehydo-carbonsäure-ester und Nitrile gegenüber einwertigen Alkoholen ist noch nicht abgeschlossen.

Die Überführung der Ketosäuren in die cyclischen Ketale bewirkt weiter eine Stabilisierung solcher Ketoverbindungen, die als solche leicht in cyclische Verbindungen übergehen, oder in anderer Weise Kondensationen eingehen können. So geht der Phenacyl-acetessigester beim Destillieren, selbst i. V., in das γ -Oxy- γ -phenyl- α -acetyl-vinyllessigsäurelacton über¹⁾. Durch Umsetzung mit Glykol läßt sich der Phenacyl-acetessigester leicht in das Bis-äthylen-ketal überführen, und dieses ist i. V. unzersetzt destillierbar. Unter den Bedingungen der Bildung des Ketals entsteht aber gleichzeitig auch durch Wasserabspaltung aus dem Di-enol der 5-Phenyl-2-Methyl-Furan-3-carbonsäureester, dessen Bildung schon von Paal bei der Einwirkung von Salzsäure auf den Phenacyl-acetessigester beobachtet worden war²⁾.

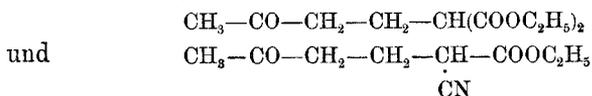
¹⁾ Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1813 (1906).

²⁾ Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2764 (1884).

Ausschließlich in dieser Richtung erfolgte die Reaktion bei dem aus α -Chlorcyclohexanon und Acetessigester hergestellten Cyclohexanon-acetessigester. Hierbei konnte kein Ketal gefaßt werden, sondern es entstand der 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure-ester.

Der Methylen-bis-acetessigester, der, nach den Untersuchungen von Knoevenagel¹⁾, sich beim Destillieren zersetzt und bei der Einwirkung von Salzsäure sich zu dem ebenfalls sich bei der Destillation i. V. zersetzenden 1-Methylcyclohexanon-(6)-on-(5)-dicarbonsäureester-(2,4) kondensiert, liefert bei der Umsetzung mit Glykol das Bis-Äthylen-ketal des Bis-Methylen-bis-acetessigesters. Dieses läßt sich ohne jede Zersetzung destillieren und liefert bei der alkalischen Verseifung die entsprechende Dicarbonsäure.

Die durch Anlagerung von Malonester und Cyanessigester an Vinyl-Methyl-keton dargestellten Ketosäureester



lieferten bei der Umsetzung mit Glykol die entsprechenden cyclischen Ketale. Die Bildung der nach den Beobachtungen von Vorländer aus ungesättigten Ketonen und Malonester entstehenden Hydroresorcinderivate²⁾ wird also durch die Acetalisierung verhindert.

Acetalisierung von Aminoketonen

Bei den Aminoketonen wurde, wie schon oben erwähnt, die Herstellung der Ketale in der Weise vorgenommen, daß die durch Auflösen der Ketobasen in Salzsäure und Eindampfen der Lösung i. V. erhaltenen und durch Kochen mit Benzol entwässerten Salze mit 2 Mol eines einwertigen Alkohols oder 1 Mol eines Glykols bei Gegenwart freier Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure unter Rühren gekocht wurden, bis die berechnete Menge Wasser abdestilliert war.

Bei den Versuchen, nach dieser Arbeitsweise offene Ketale mit einwertigen Alkoholen darzustellen, konnten diese in keinem

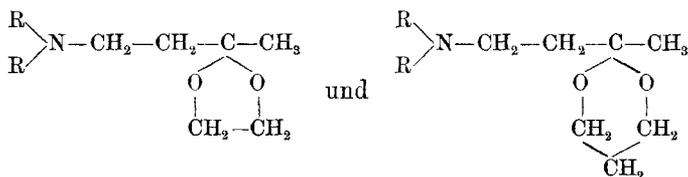
¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 281, 94 (1894).

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2053 (1894).

Falle, auch bei Verwendung höhersiedender Alkohole wie n-Butanol, Amylalkohol und Octylalkohol und von Xylol oder Dekalin als Hilfsflüssigkeit, erhalten werden. Auch durch Umsetzung der wasserfreien Salze der Aminoketone mit Orthokieselsäureestern konnten keine offenen Ketale erhalten werden, während bei den einfachen Ketonen nach dieser Methode die Darstellung der offenen Ketale mit guter Ausbeute gelingt¹⁾. Als einzige brauchbare Methode zur Gewinnung der offenen Ketale der Aminoketone erwies sich die Umsetzung der in wasserfreiem Alkohol gelösten Salze mit Orthoameisensäureester.

Mit überraschender Leichtigkeit erfolgte dagegen die Acetalisierung sowohl bei einfachen Ketonen als auch bei Keto-säureestern und den Salzen der Aminoketone, wenn an Stelle von 2 Mol eines einwertigen Alkoholes ein Mol eines Glykols angewandt wurde. Die Umsetzung erfolgte gleich gut mit 1,2- und 1,3-Glykolen, sowie mit Glycerin, das als 1,2- oder als 1,3-Glykol reagieren kann, unter Bildung cyclischer Ketale. Die Ausbeuten waren hierbei nahezu quantitativ. Dagegen erfolgte zwischen 1,4-Glykolen und Ketonen keine Reaktion.

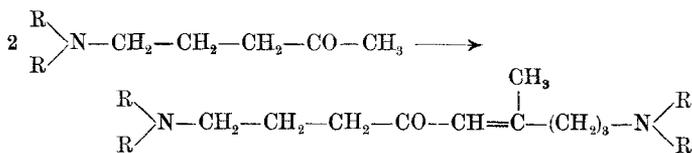
Die Bildung von Verbindungen mit einem 5- oder 6-Ring mit zwei Sauerstoffatomen tritt also bevorzugt ein, während die Bildung des 7-gliedrigen Ringes und der offenen Dialkylketale unter den gleichen Bedingungen nicht möglich ist. Die so leicht erhältlichen cyclischen Ketale



erwiesen sich als äußerst beständige Stoffe gegenüber den ihnen zugrunde liegenden Aminoketonen.

Während die γ -Aminoketone verhältnismäßig beständig sind und erst beim Erwärmen mit alkalischen Kondensationsmitteln sich nach dem Schema der Adolkondensation und nachfolgender Wasserabspaltung unter Bildung ungesättigter Basenkondensieren,

¹⁾ Helferich, Hausen, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 795 (1924).



sind die β -Aminoketone viel weniger beständig¹⁾, und die α -Aminoketone sind teilweise überhaupt nur in Form ihrer Salze haltbar. Die cyclischen Ketale der Ketobasen sind dagegen viel beständiger. Sie lassen sich alle unzersetzt destillieren, teilweise ohne Anwendung von Vakuum.

Auch gegenüber den offenen Ketalen weisen sie eine erhöhte Beständigkeit auf. Während die Dimethyl- und Diäthylacetale der Aminoketone sich schon beim Erwärmen in salzsäurehaltiger alkoholischer Lösung wieder aufspalten, und auch beim Erwärmen mit einer kleinen Menge Salmiak oder Zinkchlorid wieder in Alkohol und Aminoketon zerfallen, erwiesen sich die cyclischen Ketale unter den gleichen Bedingungen als vollkommen beständig.

Genau so wie die cyclischen Ketale konnten auch durch Umsetzung der Salze der Aminoketone mit Äthylenmercaptan an Stelle von Glykol die cyclischen Mercaptole der Aminoketone erhalten werden. Über diese Versuche, die noch im Gange sind, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden,

Es wurde das Verhalten von Ketonen untersucht, die eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumsalzgruppe in α -, β - oder γ -Stellung zur Keto-Gruppe enthielten. Die Darstellung der Aminoketone erfolgte nach bekannten Verfahren.

Die α -Aminoketone wurden durch Alkylierung von Aminen mit α -Halogenketonen dargestellt. Das ω -Aminoacetophenon wurde durch Reduktion von Isonitroso-acetophenon gewonnen und als salzsaures Salz isoliert. Für die Gewinnung der β -Aminoketone kam die Kondensation von Ketonen mit Formaldehyd und Aminen nach Mannich in Frage¹⁾, die aber nur tertiäre Aminoketone liefert. Die Herstellung von primären und sekundären β -Aminoketonen erfolgte durch Anlagerung von Ammoniak und primären Aminen an ungesättigte Ketone,

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1875 (1920).

wie Mesityloxyd und Vinyl-methyl-keton. Die Herstellung der γ -Aminoketone erfolgte durch Alkylierung von Acetessigester mit β -Diäthylaminoäthylchlorid und anschließende Ketonspaltung des basischen Acetessigesters¹⁾.

Die Überführung der Ketobasen in die cyclischen Ketalen erfolgte in der Weise, daß deren salz- oder schwefelsauren Salze bei Gegenwart freier Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure mit dem Glykol in siedendem Benzol oder Trichloräthylbenzol verrührt wurden. Die Abspaltung des Reaktionswassers setzte dann sofort ein, wobei die Reaktion dadurch erleichtert wurde, daß das Glykol im Anfang als Lösungsmittel für die in Benzol unlöslichen Salze wirkte.

Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß, nachdem die Wasserabspaltung beendet war, das aus einer unteren Schicht des meist öligen Salzes und einer überstehenden Benzolschicht bestehende Reaktionsprodukt zur Abstumpfung überschüssiger Schwefelsäure mit Natriumacetatlösung versetzt wurde. Aus der essigsäuren Lösung wurden die Basen mit Natronlauge gefällt, in Benzol aufgenommen und destilliert.

Die erhaltenen Ketalbasen liefern fast alle keine kristallisierten Salze und sind nur durch ihre physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet.

Die Bildung der Ketalen erfolgte in den meisten Fällen glatt. Nur in wenigen Fällen wurde ein abweichendes Verhalten beobachtet. So entstand beim Kochen des schwefelsauren Salzes der aus Cyclohexylamin durch Kondensation mit Formaldehyd und Vinyl-methyl-keton dargestellten Base



mit Glykol nicht die Ketalbase, sondern die Ketobase wurde unverändert zurückerhalten. Als Ursache dieses abweichenden Verhaltens wurde die zur CO-Gruppe α, β -ständige Doppelbindung erkannt, die ganz allgemein, auch bei einfachen Ketonen und Ketosäuren, die Acetalisierung erschwert.

Ebenfalls abweichend war das Verhalten des Diacetonamins. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Glykol in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure erfolgte keine

¹⁾ C. 1929, I, 1967.

Acetalbildung, sondern Aufspaltung des Salzes in Salmiak und Mesityloxyd. In geringerem Umfang trat diese Zersetzung auch bei der aus Mesityloxyd und Äthylamin dargestellten sekundären Ketobase ein. Hier gelang es aber, neben Mesityloxyd und Äthylamin die Ketalbase zu fassen.

Ein anderes abweichendes Verhalten wurde bei der Kondensation von Cyclohexylamin mit Formaldehyd und Ketonen beobachtet. Bei Anwendung der freien Base wurden keine Ketobasen, sondern nur Methylolcyclohexylamin erhalten. Bei der Umsetzung von salzsaurem Cyclohexylamin mit Formaldehyd und Cyclohexanon entstand nicht die durch 2-maligen Eintritt von Formaldehyd und Keton zu erwartende tertiäre Diketobase, sondern es wurde die durch Reaktion von 1 Mol Keton und Formaldehyd mit dem vorher durch Formaldehyd methylierten Cyclohexylamin entstandene Ketobase in Form ihres Ketals erhalten.

Es wurde noch versucht, die cyclischen Acetale der durch Kondensation von Aminsalzen mit Formaldehyd und aliphatischen Aldehyden entstehenden, unbeständigen β -Aminoaldehyde herzustellen. Bei der Umsetzung der Salze dieser Basen mit Glykol wurden aber fast nur hochmolekulare Kondensationsprodukte erhalten, so daß diese Versuche bisher noch nicht zu einem greifbaren Ergebnis führten.

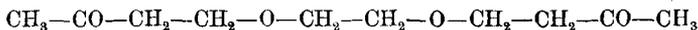
Acetalisierung einfacher Ketone

Neben den Ketosäuren und Aminoketonen, deren Überführung in ihre cyclischen Ketale wegen der Möglichkeit der Gewinnung von, wenn auch nur begrenzt beständigen, wasserlöslichen Peroxyden zunächst Gegenstand der Bearbeitung war, wurden auch einfache Ketone in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

Für die Verwendung als Katalysatoren bei der Polymerisation homogener organischer Flüssigkeiten erschienen mir die aus den Ketalen ungesättigter Ketone herzustellenden Peroxyde besonders interessant, weil in diesen neben dem Ketalring noch die Doppelbindung zur Anlagerung von Sauerstoff unter Peroxydbildung befähigt ist.

Als eine für diese Versuche besonders geeignete Verbindung kam das leicht polymerisierbare Vinyl-methylketon in Frage.

Bei der Umsetzung mit Glykol wurde aber daraus nicht das Äthylenketal des Vinyl-methylketons erhalten, sondern es erfolgte zunächst Anlagerung des Glykols an die Vinylgruppe unter Bildung des folgenden Diketonglykoläthers.



Die beobachtete Wasserabspaltung stammte aus der Bildung des Diketals aus diesem primär entstandenen Äther-diketon. Es wurde darum versucht, auf einem Umweg zu dem Vinylketal zu gelangen, indem zunächst an das Vinyl-methylketon Salzsäure angelagert wurde und dann das β -Chloräthyl-methylketon mit Glykol umgesetzt wurde. Hierbei erfolgte schon beim Kochen Abspaltung von Salzsäure unter Rückbildung von Vinyl-methylketon. Aus dem daneben entstandenen chlorhaltigen Ketal erfolgte die Salzsäureabspaltung bei der Einwirkung von Alkali nur unvollständig, und das Äthylenketal des Vinyl-methylketons konnte noch nicht rein erhalten werden.

Gänzlich negativ verliefen die Versuche beim Benzalacetone, Furalacetone und Benzalacetophenone. Bei diesen ungesättigten Ketonen, bei denen die Doppelbindung in α, β -Stellung zur CO-Gruppe steht, erfolgte keine Spur einer Ketalbildung. Scheinbar ist für die Ketalbildung die Enolisierung der CO-Gruppe erforderlich, die durch die benachbarte Doppelbindung erschwert wird.

Dagegen gelang die Bildung der cyclischen Ketale beim Acetophenone, und sie ist von Salmi¹⁾ auch beim Mesityloxyd beobachtet worden.

Die Ketalbildung gelang beim Acetophenone auch noch, wenn in der Acetylgruppe ein Wasserstoff durch Halogen ersetzt war, dagegen nicht mehr beim ω, ω' -Dichloracetophenone, bei dem zwei Wasserstoffatome der Acetylgruppe durch Halogen ersetzt sind.

Um Ketale mit noch weiteren Äthergruppen herzustellen, wurde versucht, α -Halogenketone mit den Na-Alkoholaten des Methylglykols und Methyldiglykols zu veräthern. Wie zu erwarten war, erfolgte aber durch die Einwirkung des Alkali-alkoholates völlige Verharzung. Beim Versuch, an Stelle der Halogenketone deren Ketale mit den Na-Alkoholaten umzusetzen,

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 604 (1939).

zeigte sich ein überraschendes Verhalten der Halogen-ketale, indem selbst bei 180° keinerlei Umsetzung erfolgte. Eine durch die Acetalisierung bewirkte gewisse Verminderung der Reaktionsfähigkeit des Halogens war schon beim Chloracetal beobachtet worden¹⁾.

In noch viel stärkerem Maße wurde sie bei den cyclischen Ketalen der α -Halogenketone festgestellt. Während in den α -Halogenketonen das Halogen infolge der Aktivierung durch die benachbarte CO-Gruppe äußerst beweglich ist, und diese Stoffe dadurch starke Reizwirkungen zeigen, ist in den entsprechenden Ketalen die Reaktionsfähigkeit des Halogens so stark vermindert, daß es so reaktionsträge geworden ist wie aromatisch gebundenes Halogen. Dieses Verhalten des Halogens wurde bei allen untersuchten α -halogenierten und α, α' -dihalogenierten Ketonen beobachtet. Lediglich das α -Chlorcyclohexanon verhielt sich abweichend, indem es beim Kochen mit Glykol in Salzsäure und Cyclohexanon zerfiel.

Der große Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Halogen-ketalen und den zugrundeliegenden α -Halogenketonen wurde zur Ausarbeitung einer Methode benutzt, die Geschwindigkeit der Aufspaltung des Ketalringes unter dem Einfluß von Wasserstoffionen zu messen.

Aus einer schwefelsauren, homogenen, wäßrig alkoholischen Lösung der Halogenketale wurden bei verschiedenen Temperaturen und Zeitabständen Proben entnommen, und der durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge ermittelte Gehalt an abspaltbarem Halogen bestimmt, der ein Maß für die Rückbildung des reaktionsfähigen Halogenketons aus dem Ketal darstellt.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der Halogen-ketale war ihr Verhalten gegen Magnesium, mit dem sie genau so wie Brombenzol unter Bildung von Grignard-Verbindungen reagierten. Die Umsetzung dieser Mg-Verbindungen mit Metallhalogeniden eröffnet die Möglichkeit der Herstellung der verschiedensten metallorganischen Verbindungen, aus denen hinter-

¹⁾ Störmer, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1504 (1897); Paal, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **246**, 306 (1908).

her durch Aufspaltung des Ketalringes die Ketoderivate der metallorganischen Verbindungen regeneriert werden können, die zu zahlreichen Synthesen benutzt werden können¹⁾. So können, um nur eine dieser synthetischen Möglichkeiten anzudeuten, über die Oxime Aminoderivate metallorganischer Verbindungen gewonnen werden, die besonders im Hinblick auf ihre chemotherapeutische Anwendungsmöglichkeit interessant sind.

Die Arbeitsweise zur Überführung von Ketonen in cyclische Ketale erwies sich weiter als geeignet, wasserunlösliche Ketone in eine wasserlösliche Form zu bringen. Es gelang glatt, wasserlösliche Derivate von Ketonen auf folgendem Wege herzustellen. Durch Kochen mit Glycerin wurde aus dem Keton das Oxy-propylen-ketal hergestellt, dieses mit Chloressigsäure verestert und das Chloracetat durch Anlagerung an ein tertiäres Amin in ein wasserlösliches quaternäres Salz übergeführt. Durch Umsetzung der Chloracetate mit primären oder sekundären Aminen können säurelösliche Aminoderivate erhalten werden. Über das pharmakologische Verhalten solcher Ketale ist noch nichts bekannt. Es ist aber anzunehmen, daß die Acetalbindung ähnlich wie die Esterbindung im Körper leicht aufgespalten wird, und das zugrunde liegende Keton zur Wirkung kommt.

Es wurde ferner noch festgestellt, daß auch Poly-oxy-Verbindungen unter den angewandten Arbeitsbedingungen mit Ketonen unter Bildung cyclischer Ketale reagierten. So wurde durch Umsetzung von 1 Mol Glucose mit 2 Mol Cyclohexanon ein destillierbares Di-ketal erhalten.

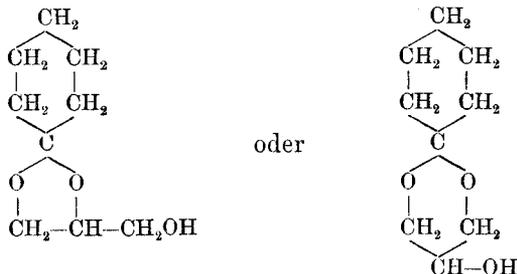
Auch Phenylglucosazon reagierte unter den angewandten Bedingungen mit Cyclohexanon. Während das Phenylglucosazon in Benzol so gut wie unlöslich ist, war das erhaltene harzige Reaktionsprodukt in Benzol leicht löslich. Auch aus Aceton und Phenylglucosazon bildete sich eine in Benzol leicht lösliche Verbindung, desgleichen aus Phenylglucosazon allein beim Kochen in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure und Abdestillieren von Wasser.

¹⁾ Genau so wie bei den α -Halogenketonen ließ sich im p-Bromacetophenon die Ketogruppe durch Überführung in das cyclische Ketal blockieren.

Beschreibung der Versuche

Cyclische Ketale einfacher Ketone

Oxy-propylen-ketal des Cyclohexanons,

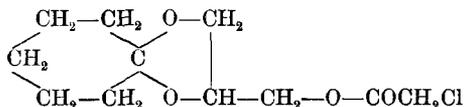


49 g Cyclohexanon (0,5 Mol) wurden mit 48 g Glycerin und 0,1 g Benzolsulfosäure in 100 ccm Benzol an einem Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht und innerhalb 2 Stunden 9 ccm Wasser abdestilliert, die Benzollösung wurde mit Wasser und Na-Bicarbonatlösung gewaschen und destilliert. Es wurden 55 g = 64 % d. Th. Oxyketal als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 133—135° erhalten. Die Flüssigkeit ist in Wasser wenig löslich. Beim Belichten mit ultraviolettem Licht der Quecksilberlampe erfolgte starke Peroxyd-bildung.

$d_4^{20} = 1,1237$. 28,42 mg Subst.: 65,25 mg CO_2 , 23,5 mg H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (172) Ber. C 62,76 H 9,30 Gef. C 62,60 H 9,2

Das von Salmi¹⁾ beschriebene Äthylenketal des Cyclohexanons zeigt ebenfalls beim Belichten mit ultraviolettem Licht schon nach kurzer Zeit starke Peroxydreaktion.

Chloressigsäureester des Oxy-propylen-ketals
des Cyclohexanons,



27 g Oxyketal wurden mit 25 g Chloressigsäure und zehn Tropfen Schwefelsäure in Benzol gekocht und 5 ccm (ber. 4,5 ccm)

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1803 (1938).

Wasser abdestilliert. Die Benzollösung wurde nach dem Auswaschen mit Sodalösung destilliert. Dabei wurden 38 g Chloracetat des Oxyketals = 97,5% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 170—174° erhalten.

$d_4^{20} = 1,2278$. 0,2614 g mit NaOH verseift in salpetersaurer Lösung mit n/10-AgNO₃ titriert, verbrauchten 10,4 ccm. Ber. 10,48 ccm n/10-AgNO₃.

C₁₁H₁₇O₄Cl (248,5) Ber. Cl 14,27 Gef. Cl 14,18

Anlagerung des Chloressigsäureesters an Diäthylaminoäthanol

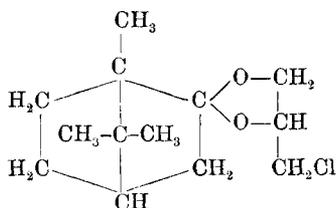
25 g Chloracetat des Oxyketals wurden mit 1,2 g Diäthylaminoäthanol (je 1 Mol) in 3 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt und dabei der Alkohol abdestilliert. Nach Entfernen des letzten Restes Alkohol durch Erwärmen i. V. blieben 3,7 g eines hellgelblichen, dicken, in Wasser leicht löslichen Öles, das allmählich kristallisierte. Schmp. 196° u. Zers.

0,3100 g des Salzes verbrauchten 8,5 ccm n/10-AgNO₃. Ber. 8,5 ccm n/10-AgNO₃.

C₁₇H₃₂O₅NCl (365,5) Ber. Cl 9,67 Gef. Cl 9,67

Das Chloracetat läßt sich ebenso mit Diäthylamin zum Diäthylaminoessigsäureester des Oxyketals umsetzen. Die Isolierung des basischen Esters wurde vorläufig zurückgestellt.

1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Camphers,



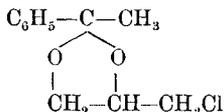
25 g Campher und 20 g Glycerin- α -monochlorhydrin wurden mit 0,1 g Benzolsulfosäure in 100 ccm Benzol gekocht und innerhalb 5 Stunden 2,4 ccm Wasser abdestilliert (ber. 3 ccm). Die mit Bicarbonatlösung gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Nach einem Vorlauf von 13 g unverändertem Campher wurden 22,4 g = 56% d. Th. Chlorpropylenketal als farblose,

schwach campherähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 17 mm 146° erhalten.

$d_4^{15} = 1,1141$. 0,1008 g Subst.: 0,1008 g AgCl.

$C_{13}H_{21}O_2Cl$ (244,5) Ber. Cl 14,5 Gef. Cl 14,0

1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetophenons,

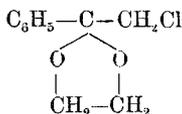


120 g Acetophenon und 110,5 g Glycerin- α -monochlorhydrin (je 1 Mol) wurden in 150 ccm Toluol bei Gegenwart von 2 g Schwefelsäure gekocht und 18 ccm Wasser abdestilliert. Die Toluollösung wurde mit Sodalösung ausgewaschen und destilliert. Nach einem in der Hauptsache aus unverändertem Acetophenon bestehenden Vorlauf wurden 117 g = 55 d. Th. an Chlorketal als fast farblose ölige Flüssigkeit vom Sp. 15 mm 138—140° erhalten.

$d_4^{18} = 1,1712$. 0,1982 g Subst.: 0,1907 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ (212,5) Ber. Cl 16,67 Gef. Cl 16,31

Äthylen-ketal des ω -Chloracetophenons,



77,5 g ω -Chloracetophenon wurden mit 35 g Glykol, ber. 31 g (= je 1 Mol) in 100 ccm Benzol bei Gegenwart von 0,2 g Benzolsulfosäure gekocht und 9 ccm Wasser abdestilliert. Die mit Sodalösung gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Es wurden 94 g = 95% d. Th. unter 15 mm bei 144—146° übergehende, sofort erstarrende farblose Flüssigkeit erhalten. Aus Methanol umgelöst, zeigten die Krystalle den Schmp. 67°.

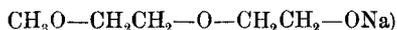
Die Krystalle äußern noch eine schwache Reizwirkung auf die Schleimhäute, die aber wahrscheinlich durch geringe noch anhaftende Spuren des äußerst aggressiven Chloracetophenons bedingt ist. Beim Versuch der Chlorbestimmung durch Hydrolyse mit alkoholischer Natronlauge erfolgte bei mehrstündigem Kochen keine Spur von NaCl-Abscheidung.

0,2356 g Subst.: 0,1716 g AgCl (Carius).

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,5) Ber. Cl 17,9 Gef. Cl 18,1

Beim Kochen des Chlorketals mit Acetessigester-Na in Toluol erfolgte innerhalb 6 Stunden keine Umsetzung. Das eingesetzte Chlorketal wurde fast quantitativ unverändert zurückgehalten.

Es wurde versucht, das Chlorketal mit dem Na-Alkoholat des Methylglykols



zu einem Keton mit einer Anhäufung von Ätherbindungen umzusetzen. (Bei der Umsetzung des ω -Chloracetophenons erfolgte durch Einwirkung des Alkoholats auf das Ätherketon völlige Verharzung.) Nach 6-stündigem Kochen mit der Na-Verbindung des Methylglykols in Toluol wurden 90% des Chlorketals unverändert zurückgewonnen.

Die Prüfung der Beständigkeit des Ketalringes gegen die saure Hydrolyse wurde in der Weise vorgenommen, daß eine homogene methylalkoholische Lösung des Chlorketals, die 3,2% Schwefelsäure und 20% Wasser enthielt, auf 50 und 65° gehalten wurde.

Da das bei der Aufspaltung des Ketalringes zurückgebildete Chlorketon beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge schnell und quantitativ das Halogen abgespalten, konnte durch Bestimmung des beweglich gewordenen Halogens der Betrag des durch die saure Hydrolyse aufgespaltenen Ketals ermittelt werden.

In nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Proben wurde so das durch Aufspaltung des Ketalringes zurückgebildete Chloracetophenon bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

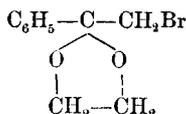
Temperatur	Einwirkungs- dauer	Betrag der Aufspaltung
83°	1 Stunde	100%
65°	2 Stunden	96%
50°	1 Stunde	25%
50°	4 Stunden	63%
50°	12 Stunden	100%

In saurer Lösung erfolgt also eine Aufspaltung, aber erheblich langsamer als bei offenen Acetalen, die teilweise schon durch wäßrige Weinsäurelösung gespalten werden¹⁾.

Das ω -Chloracetophenonketal reagiert in trockenem Äther mit Magnesium unter Bildung einer Grignard-Verbindung. Die Auflösung des Mg erfolgt aber sehr langsam.

Beim Kochen von 1 Mol Di-chloracetophenon ($C_6H_5COCHCl_2$) mit Glykol in Benzol mit Benzolsulfosäure erfolgte keine Wasserabscheidung. Bei der Aufarbeitung wurde das Dichloracetophenon unverändert zurückerhalten.

Äthylen-ketal des ω -Bromacetophenons,



Das ω -Bromacetophenon wurde durch Bromierung von 1 Mol Acetophenon und 1 Atom Brom bei Gegenwart von $NaClO_3$ in Anlehnung an die für die Herstellung von Bromacetophenon gegebene Vorschrift²⁾ hergestellt. Das Brom wurde unter schnellem Rühren bei einer Temperatur von 60° eingetropft und in dem Maße zutropfen gelassen, wie Entfärbung erfolgte. Das in 80% Ausbeute erhaltene Produkt erstarrte beim Erkalten sofort zu einer rein weißen Krystallmasse.

Das Bromketon wurde nach dem Abgießen der überstehenden wäßrigen Lösung in Benzol gelöst und durch Abdestillieren des noch anhaftenden Wassers am Abscheideaufsatz getrocknet. Zu der 160 g Bromacetophenon in 150 ccm Benzol enthaltenden Lösung wurden 62 g Glykol (= 1,2 Mol auf 1 Mol Keton) und 10 Tropfen Schwefelsäure zugegeben und innerhalb 3 Stunden die berechnete Menge von 14,4 ccm Wasser abdestilliert. Die mit Bicarbonat gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Dabei wurden 174 g = 92% d. Th. Bromketal als farblose, sofort zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit vom Sdp. 11 mm 142° erhalten. Aus Methanol krystallisierte das Bromketal in derben Prismen vom Schmp. $60-61^\circ$.

0,2664 g Subst.: 0,2070 g AgBr (Carius).

Ber. Br 32,9 Gef. Br 33

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 491, 272 (1932).

²⁾ C. 1927, II, 409.

Das noch nicht umgelöste Produkt zeigte noch eine deutliche Reizwirkung, die durch einen wenn auch geringen Gehalt an unverändertem Bromketon bedingt sein mußte. Zur Entfernung der letzten Spuren Bromketon wurde das Bromketal 170 g in 250 ccm Methanol warm gelöst und mit einer Lösung von 7 g Natrium in 50 ccm Methanol verrührt, wobei unter schwacher Erwärmung und Hellrotbraunfärbung sich eine Menge von etwa 3 g NaBr abschied, die sich beim 1-stündigen Kochen auf dem Wasserbad nicht mehr vermehrte. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt. Das sofort fest abgeschiedene Bromketal wurde abgesaugt und destilliert, Sdp. 17 mm 154°. Es zeigte einen süßlichen campherähnlichen Geruch. Beim Stehen am Licht erfolgte Verfärbung und, durch Wiederauftreten der Reizwirkung erkennbar, geringe Zersetzung. Das Bromketal muß darum im Dunkeln aufbewahrt werden.

Bei der Einwirkung von Na-methylat erfolgte bei 1-stündigem und bei 10-stündigem Kochen bei 70° keine Spur einer Umsetzung.

Die Aufspaltung des Ketalringes wurde wieder messend verfolgt durch Erwärmen einer homogenen methylalkoholischen Lösung, die 3% Schwefelsäure und 20% Wasser enthielt, auf 50°. Der Grad der Aufspaltung wurde durch Verseifung einer nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Probe mit alkoholischer Natronlauge und Titration des abgespaltenen Broms mit Silberlösung bestimmt.

Temperatur	Einwirkungs- dauer	Betrag der Aufspaltung
50°	1 Stunde	89%
50°	2 Stunden	99%
50°	3 Stunden	100%

Das Bromacetophenon-ketal reagiert in trockenem Äther mit Magnesium. Es ist jedoch erforderlich, ein absolut reines Präparat zu verwenden. Bei einem geringen Gehalt an Keton erfolgt bald Stillstand der Auflösung durch Verschmierung des Magnesiums durch eine flockige gelbliche Abscheidung. Es erwies sich als zweckmäßig, das Magnesium zunächst mit Bromäthyl anzuätzen und dann die ganze Menge Bromketal auf

einmal zuzugeben, wobei die anfangs heftige Reaktion durch Kühlung mit Eis gemäßigt werden kann.

Äthylen-ketal
des Monobromacetons und Dibromacetons,



Das Bromaceton wurde durch Bromierung von Aceton mit 1 Atom Brom auf 1 Mol Aceton bei Gegenwart von Natriumchloratlösung¹⁾ dargestellt. Das Rohprodukt wurde direkt mit Glykol (1,1 Mol auf 1 Mol Bromaceton) in Benzol bei Gegenwart von einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht. Nach Beendigung der Wasserabspaltung wurde die Benzollösung mit methylalkoholischer Natronlauge bei 40—50° ver-rührt, mit Wasser ausgewaschen und destilliert. Dabei wurden in einer Ausbeute von 60% d. Th. (bezogen auf Aceton) das Äthylenketal des Monobromacetons als farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, die keine Reizwirkung mehr hatte, vom Sdp. 16 mm 76—78° erhalten.

$d_4^{18} = 1,3223$. 0,1960 g Subst.: 0,2038 g AgBr (Carius).

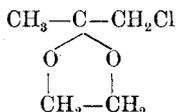
$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ (181) Ber. Br 44,2 Gef. Br 44

Daneben wurde noch in einer Ausbeute von 5% d. Th. das Äthylenketal des Dibromacetons als farblose süßlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 16 mm 113° erhalten. Auch dieses Ketal zeigte keinerlei Reizwirkung mehr.

$d_4^{14} = 1,8929$. 0,2161 g Subst.: 0,3119 g AgBr (Carius).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ (260) Ber. Br 61,5 Gef. Br 61,1

Äthylen-ketal des Monochloracetons,



80 g Chloraceton (1 Mol) und 59 g Glykol (1,1 Mol) wurden in 100 ccm Benzol mit 10 Tropfen Schwefelsäure gekocht, innerhalb 2 Stunden 17 ccm Wasser (ber. 15,7 ccm) abdestilliert.

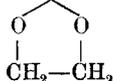
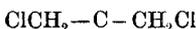
¹⁾ C. 1927, II, 409.

Die Benzollösung wurde mit 50 ccm Methanol und 50 ccm 25% iger Natronlauge bei 40—50° 1 Stunde gerührt, mit Wasser verdünnt und die abgetrennte Benzollösung destilliert. Es wurden 110 g = 93% d. Th. Chloracetonketal als farblose, süßlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 18 mm 62—64° erhalten. Das Ketal zeigte keinerlei Reizwirkung.

$d_4^{25} = 1,1835$. 0,2318 g Subst.: 0,2424 g AgCl (Carius).

$C_5H_9O_2Cl = 136,5$ Ber. Cl 26,0 Gef. Cl 25,8

Äthylen-ketal des Dichloracetons,



22 g Dichloraceton (1 Mol) und 14 g Glykol (1,2 Mol) wurden in 100 ccm Toluol mit 10 Tropfen Schwefelsäure gekocht. Nach Abdestillieren von 3,2 ccm Wasser (ber. 3,12 ccm) wurde die Toluollösung in der im vorigen Versuch beim Monochloraceton beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es wurden 25 g = 85% d. Th. Dichloraceton-ketal als farblose, völlig reizlose Flüssigkeit vom Sdp. 12 mm 105° erhalten.

$d_4^{25} = 1,3568$. 0,2074 g Subst.: 0,3460 g AgCl (Carius).

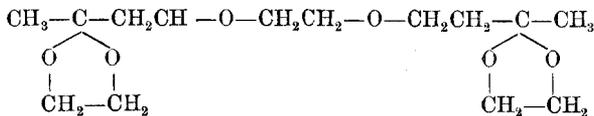
$C_5H_8O_2Cl_2$ (171) Ber. Cl 41,5 Gef. Cl 41,4

Versuche mit Vinyl-methyl-keton

70 g Vinyl-methylketon und 62 g Glykol (je 1 Mol) wurden in 100 ccm Benzol mit 0,2 g Benzolsulfosäure am Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht und innerhalb 4 Stunden 11 ccm Wasser abdestilliert. Nach Zusatz von weiteren 25 g Glykol zu der noch nach Vinylmethylketon riechenden Benzollösung wurden innerhalb 2 Stunden noch 2 ccm und innerhalb weiterer 2 Stunden noch 1,5 ccm Wasser, zusammen 14,5 ccm abdestilliert (ber. 18 ccm). Bei der Destillation der mit Wasser und Sodalösung ausgewaschenen Benzollösung wurden 63 g einer unter 18 mm von 100—160° übergehenden farblosen Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch erhalten, von der etwa $\frac{2}{3}$ bei 145—146° siedeten. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch des primär durch Anlagerung von 1 Mol Glykol an 2 Mol Vinylmethylketon entstandenen Äther-diketons

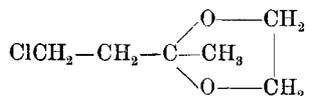


mit dem aus diesem gebildeten Ketal



Das Produkt reagierte mit Brom unter HBr-Entwicklung, was auf einen Gehalt an Keton schließen ließ. Das erwartete Äthylen-ketal des Vinylmethylketons war jedenfalls nicht entstanden.

Anlagerung von HCl an Vinylmethylketon und Umsetzung des β -Chloräthyl-methylketons mit Glykol,



In eine Lösung von 100 g Vinylmethylketon in 250 ccm Benzol wurden unter Eiskühlung 51,5 g Salzsäure eingeleitet. Nach Aufnahme der berechneten Menge Salzsäure färbte sich die vorher farblose Lösung braun. Die mit Wasser und Sodalösung ausgewaschene und dabei wieder fast farblos gewordene Benzollösung des Chloräthyl-methylketons wurde mit 100 g Glykol (ber. 87,5 g) und 0,2 g Benzolsulfosäure am Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht, wobei schnell Wasserabscheidung auftrat (27 ccm innerhalb 2 Stunden) und gleichzeitig unter Braunfärbung der Lösung Salzsäure entwickelt wurde, die in Strömen aus dem Kühler entwich und in Wasser aufgefangen wurde (gef. 9 g Salzsäure). Die nach Beendigung der Reaktion mit Wasser und Sodalösung gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Neben 26 g eines dunklen öligen Rückstandes wurden 98 g unter 30 mm von 50—70° übergehende farblose Flüssigkeit erhalten.

Für Vinylmethylketon-ketal . . . ber. 161 g

Für Chloräthylmethylketon-ketal . ber. 214 g

0,5648 g Subst.: 0,2152 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ (150,5) Ber. Cl 23,6 Gef. Cl 10,2

95 g Cl-haltiges Ketal wurden unter Rühren mit 20,5 g gepulvertem KOH versetzt (ber. für 10,2% Cl 16,4 g KOH).

Unter Erwärmung erfolgte sofort KCl-Abscheidung. Nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser wurde noch 1 Stunde bei Wasserbadtemperatur gerührt. Da eine entnommene Probe noch Cl-haltig war, wurden noch 25 ccm 30%-ige Natronlauge zugesetzt und noch 1 Stunde unter Rühren gekocht, danach mit Wasser verdünnt, die ölige Schicht abgetrennt und destilliert. Es wurden 50 g unter 20 mm bei 75—80° übergehende farblose, süßlich riechende Flüssigkeit erhalten.

0,3520 g Subst.: 0,2670 g AgCl (Carius).

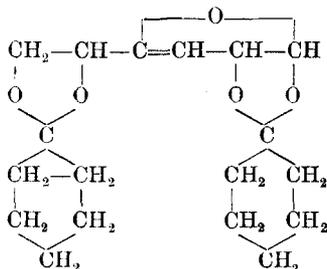
Ber. Cl-ketal 23,6 Gef. Cl 18,8

Die HCl-Abspaltung war also unvollständig. Es gelang auch auf dem Umweg über das Chloräthylmethylketon noch nicht, das Äthylenketal des Vinylmethylketons zu fassen.

β -Chlorpropiophenon und Glykol

84 g β -Chlorpropiophenon [aus β -Chlorpropionylchlorid und Aluminiumchlorid in Benzol dargestellt¹⁾] wurden mit 31 g Glykol (je 1 Mol) mit 5 Tropfen Schwefelsäure in Benzol gekocht. Es erfolgte schnell Abspaltung von 9 ccm Wasser, wobei aus dem Kühler gasförmige Salzsäure ausströmte. Zur Vervollständigung der HCl-Abscheidung wurde die Benzollösung mit 75 ccm Sprit verdünnt und mit 30 g (1,5 Mol) gepulvertem KOH gerührt, wobei sich unter Selbsterwärmung KCl abschied. Nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde mit Wasser verdünnt und die abgetrennte Benzollösung eingedampft. Es wurden 68 g harziger Rückstand erhalten. Das entstandene Reaktionsprodukt war also schon bei seiner Bildung polymerisiert.

Umsetzung von Traubenzucker mit Cyclohexanon,



¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 41, 845 (1919).

18 g Traubenzucker (wasserfrei) (= 0,1 Mol) und 22 g Cyclohexanon (0,22 Mol) wurden in 50 ccm Benzol und 50 ccm Butanol mit 0,1 g Benzolsulfosäure unter Rühren gekocht. Es erfolgte sofort Wasserabspaltung, und der Traubenzucker ging allmählich in Lösung. Innerhalb 3 Stunden wurden 5,4 ccm Wasser abdestilliert (ber. 3,6 ccm Reaktionswasser aus 0,1 Mol Glucose und 0,2 Mol Keton). Die Benzol-Butanollösung wurde mit Na-Bicarbonatlösung gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene zähölige Rückstand wurde bei 0,5 mm destilliert. Neben 4 g glasigem Rückstand wurden 28 g von 180—210°, Hauptmenge bei 193—195° übergehendes, zähöliges, fast farbloses Destillat erhalten.

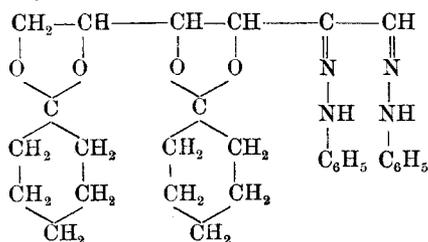
28,45 mg Subst.: 69,25 mg CO₂, 22,3 mg H₂O.

C₁₈H₂₈O₅ (322) Ber. C 66,0 H 8,15 Gef. C 66,50 H 8,70

Nach dem Ergebnis der Analyse und der 0,3 Mol betragenden Menge des abgespaltenen Wassers liegt also nicht mehr die wahrscheinlich zunächst gebildete Di-cyclohexanonglucose vor, sondern ein daraus durch Abspaltung von 1 Mol Wasser entstandenes ungesättigtes Ketal.

In Tetrachlorkohlenstoff gelöst nimmt die Substanz Brom auf, so daß auch hierdurch die Anwesenheit einer Doppelbindung bestätigt wird.

Phenylglucosazon und Cyclohexanon,



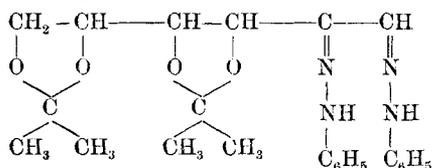
18 g Phenylglucosazon (0,05 Mol) und 10 g Cyclohexanon (0,1 Mol) wurden in 10 g Butanol und 100 ccm Benzol mit 0,1 g Benzolsulfosäure gekocht. Es erfolgte zunächst keine Veränderung. Nach Zusatz von weiteren 10 g Cyclohexanon und 0,5 g Benzolsulfosäure erfolgte innerhalb 1 Stunde Auflösung unter Abspaltung von 2 ccm Wasser (ber. 0,9 ccm). Nach Auswaschen der Benzollösung mit Bicarbonatlösung wurde das

Lösungsmittel und das überschüssige Cyclohexanon mit Wasserdampf abgeblasen. Es blieben 32 g dunkelbrauner harziger Rückstand (ber. 25,9 g für das Di-Cyclohexanon-ketal des Phenylglucosazons). Das harzige Produkt enthält wahrscheinlich Kondensationsprodukte des Cyclohexanons und nur 80% Osazon.

35,0 mg Subst.: 2,56 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{30}H_{38}O_4N_4$ (518) Ber. N 10,8 Gef. N 8,47
für das 80%-ige Produkt ber. 8,73% N

Phenylglucosazon und Aceton,



9 g Phenylglucosazon wurden in 50 ccm Aceton mit 0,1 g Benzolsulfosäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei alles in Lösung ging. Die Lösung hinterließ nach dem Abdampfen i. V. 11 g (ber. 10,9 g) eines dunkelbraunen harzigen Rückstandes.

36,4 mg Subst.: 4,05 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{24}H_{30}O_4N_4$ (438) Ber. N 12,75 Gef. N 12,97

Versuche mit Aminoketonen

Versuche zur Herstellung von offenen Acetalen
aus γ -Aminoketonen
und 1-wertigen primären Alkoholen

31,4 g (= 0,2 Mol) γ -Diäthylamino-propyl-methyl-keton¹⁾ wurden in verd. Salzsäure gelöst, und die Lösung i. V. zur Trockne eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit 200 ccm Benzol und 30 g Alkohol (ber. 18,4 g = 2 Mol auf 1 Mol Keton) sowie 1 ccm konz. Schwefelsäure unter Rühren an einem Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht. Innerhalb 2 Stunden wurden nur 2 ccm Wasser (ber. 3,6 ccm) abdestilliert. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten mit Natriumacetatlösung verrührt, aus der essigsäuren Lösung die Base mit Natronlauge gefällt, in Benzol aufgenommen und die Benzollösung

¹⁾ Dargestellt nach C 1929, I, 1967.

destilliert. Dabei wurden 30 g = 96% der Ketobase vom Siedepunkt 15 mm 82—85° unverändert zurückerhalten.

Das gleiche negative Ergebnis wurde erzielt bei Verwendung von 2 Mol Butanol oder Amylalkohol in Toluol als Hilfsflüssigkeit, sowie bei der Anwendung von Octylalkohol in Dekalin als Hilfsflüssigkeit.

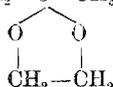
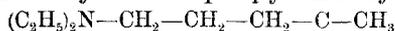
Auch das β -Diäthylamino-äthyl-methyl-keton¹⁾ lieferte unter den gleichen Arbeitsbedingungen keine offenen Acetale.

Die Herstellung der offenen Acetale dieser Aminoketone gelang schließlich durch Umsetzung der in Alkohol gelösten wasserfreien salzsauren Salze mit Orthoameisensäureester bei niedriger Temperatur bei Gegenwart einer geringen Menge gasförmiger Salzsäure.

Cyclische Ketal der Aminoketone

Äthylen-ketal

des γ -Diäthylamino-propyl-methyl-ketons,



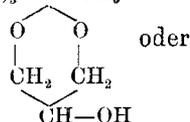
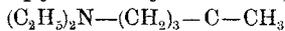
31,4 g Diäthylamino-propyl-methyl-keton wurden, wie oben beschrieben, in das salzsaure Salz übergeführt, und dieses unter Rühren in siedendem Benzol trocken gekocht. Nach Zusatz von 15 g Glykol (ber. 12,4 g) und 0,5 ccm Schwefelsäure wurde zum Sieden erhitzt und innerhalb 1 Stunde 3,6 ccm = 0,2 Mol Wasser abdestilliert. Die Aufarbeitung erfolgte, wie oben beschrieben. Bei der Destillation ging nach einigen Tropfen Vorlauf die Ketalbase als hellgelbliche Flüssigkeit von basischem Geruch vom Sdp. 15 mm 116° über. Ausbeute 34 g = 85% d. Th.

$d_4^{18} = 0,9253$. 34,8 mg Subst.: 2,14 ccm N (20°, 756 mm).

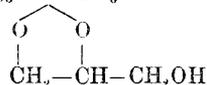
$C_{11}H_{23}O_2N$ (201) Ber. N 6,96 Gef. N 7,1

Oxy-propylen-ketal

des γ -Diäthylaminopropyl-methyl-ketons,



oder



¹⁾ DRP. 266 656; Frdl. 11, 786.

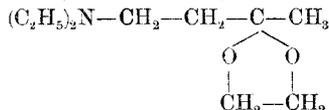
In derselben Weise aus dem schwefelsauren Salz der Ketobase und Glycerin bei Gegenwart von Schwefelsäure in siedendem Benzol dargestellt. Fast farblose, ölige Flüssigkeit von basischem Geruch. Sdp. 15 mm 163°.

$d_4^{18} = 0,9931$. 37,6 mg Subst.: 2,2 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_{26}O_3N$ (232) Ber. N 6,05 Gef. N 6,15

Der durch Schütteln mit Benzoylchlorid in Natronlauge dargestellte Benzoessäureester bildet eine dickkölige Flüssigkeit.

Äthylen-ketal
des β -Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons,



Die Ketobase¹⁾ wurde durch Kondensation von salzsaurem Diäthylamin mit Formaldehyd und Aceton in 70%-iger Ausbeute erhalten. 1 Mol Ketobase wurde in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, die Lösung i. V. eingedampft, nach Zusatz von 1,1 Mol Glykol in Benzol gekocht und innerhalb 1 Stunde 1 Mol Wasser abdestilliert. Die in 70%-iger Ausbeute erhaltene Ketalbase bildet eine farblose, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 760 mm 208°, Sdp. 13 mm 93—94°.

$d_4^{18} = 0,9438$. 0,3166 g Subst. verbrauchten 17,0 ccm n/10-HCl, ber. 17,0 ccm n/10-HCl. — 34,2 mg Subst.: 2,26 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{10}H_{21}O_2N$ (187) Ber. N 7,50 Gef. N 7,64

Beim Kochen der Ketalbase mit Anilin (je 1 Mol) in Gegenwart von Salmiak erfolgte keine Kondensation. Anilin und Ketalbase wurden unverändert zurückerhalten.

Anlagerung von Dodecylbromid an die Ketalbase

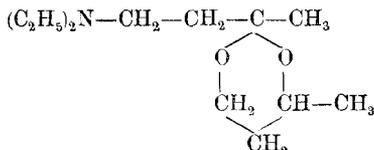
9,5 g Ketalbase und 12,5 g Dodecylbromid (je 1 Mol) wurden zum Sieden erhitzt, wobei sich die sofort beim Kochen auftretende ölige Trübung immer weiter vermehrte, bis nach $\frac{1}{2}$ Stunde alles in eine homogene, hellbraune, wachsartige Masse übergegangen war. Das erhaltene quaternäre Salz ist in Alkohol und in Benzol klar löslich. In Wasser löst es sich bis auf eine geringe Trübung. Die stark schäumende Lösung emulgiert ölige Flüssigkeiten.

¹⁾ DRP. 266 656; Frdl. 11, 786.

0,5640 g Subst. verbrauchten 12,7 ccm n/10-AgNO₃.

C₂₂H₄₆O₂NBr (436) Ber. Br 18,35 Gef. Br 18,0

1,3-Butylen-ketal
des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons,

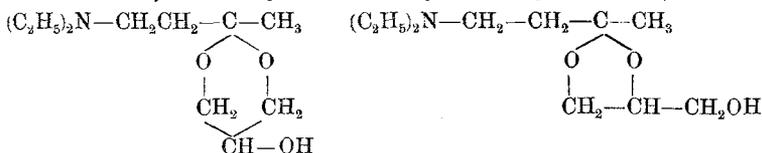


in der oben beschriebenen Weise aus dem schwefelsauren Salz der Ketobase und 1,3-Butylenglykol mit Schwefelsäure als Katalysator in 60^o/₁₀-iger Ausbeute neben unverändertem Aminoketon. Farblose, basisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 13 mm 112—113^o.

d₄¹⁸ = 0,9391. 0,1910 g Subst.: 8,80 ccm n/10-HCl, ber. 8,87 ccm n/10-HCl. — 30,5 mg Subst.: 1,74 ccm N (19^o, 748 mm).

C₁₂H₂₅O₂N (215) Ber. N 6,50 Gef. N 6,60

Oxy-propylen-ketal
des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons,

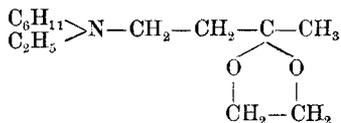


in derselben Weise aus dem schwefelsauren Salz der Ketobase (1 Mol und 1,1 Mol Glycerin mit Schwefelsäure als Katalysator in 40^o/₁₀-iger Ausbeute neben unveränderter Ketobase und harzigem, höhersiedendem Rückstand. Hellgelbe, dickkölige Flüssigkeit. Sdp. 12 mm 145—150^o.

d₄¹⁷ = 1,0228. 31,2 mg Subst.: 1,77 ccm N (20^o, 758 mm).

C₁₁H₂₄O₃N (218) Ber. N 6,42 Gef. N 6,60

Äthylen-ketal
des β-Cyclohexyl-β-äthylamino-äthyl-methyl-ketons,

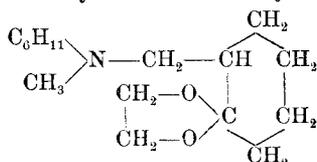


Das durch Kondensation von salzsaurem Cyclohexyläthylamin mit Formaldehyd und Aceton erhaltene salzsaure Salz der Ketobase wurde mit Glykol in Benzol bei Gegenwart einer Spur Benzolsulfosäure gekocht. Die Ketobase wurde nicht isoliert. Die Ketalbase wurde als hellgelbliche, ölige, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 166° erhalten.

1,050 g Subst.: 4,3 ccm n/1-HCl, ber. 4,35 ccm. — 35,25 mg Subst.: 1,90 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{14}H_{27}O_2N$ (241) Ber. N 5,81 Gef. N 6,3

Äthylen-ketal des
 α -Cyclohexyl-methyl-aminomethyl-cyclohexanons,



Eine Mischung von 2 Mol Cyclohexanon, 2 Mol Formaldehyd (40%ige Lösung) und 1 Mol salzsaurem Cyclohexylamin wurde zum Sieden erhitzt und siedete ohne weitere Wärmezufuhr von selbst weiter. Das bis auf einen harzigen Rückstand zum größten Teil in Wasser lösliche Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen i. V. mit 2 Mol Glykol bei Gegenwart einer kleinen Menge Benzolsulfosäure in Benzol gekocht und das Reaktionswasser abdestilliert. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde mit Natriumacetatlösung verrührt. Aus der essigsäuren Lösung wurde die Base mit Natronlauge gefällt, in Benzol aufgenommen und destilliert. Die in einer Ausbeute von 50% (ber. auf eingesetztes Cyclohexylamin) erhaltene Ketalbase ist eine farblose, dickölige Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 190—192°, Sdp. 1 mm 160—162°.

$d_4^{25} = 1,0375$. 2,550 g Subst.: 9,7 ccm n/1-HCl, ber. 9,55 ccm n/1-HCl. — 31,24 mg Subst.: 1,45 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{16}H_{29}O_2N$ (267) Ber. N 5,30 Gef. N 5,36

Umsetzung von Cyclohexylamin
mit Vinyl-methyl-keton und Formaldehyd,
 $(CH_2=CH-CO-CH_2-CH_2-)_2N-C_6H_{11}$

37 g Cyclohexylamin-sulfat (1 Mol) wurden mit 35 g Vinylmethylketon und 15 g Paraformaldehyd (je 2 Mol) in 30 g Eis-

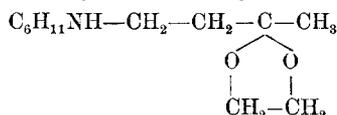
essig auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe in Wasser fast klar löslich war. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs i. V. wurde der ölige Rückstand mit 41,3 g Glykol (2 Mol) bei Gegenwart von Benzolsulfosäure in Benzol gekocht. Es wurden 5 ccm Wasser abdestilliert (ber. 9 ccm). Das Reaktionsprodukt wurde mit Natriumacetatlösung verrührt, aus der essigsäuren Lösung die Base mit Natronlauge als braunes Öl gefällt, in Benzol aufgenommen und bei 13 mm bis 120° abdestilliert. Die harzig-zähe Beschaffenheit der in einer Menge von 39 g zurückbleibenden Base läßt auf eine Polymerisation der Vinylgruppen schließen. Die zu niedrige Wasserabspaltung läßt auf Nebenreaktionen des Glykols schließen und berechtigt zu der Annahme, daß keine Acetalisierung erfolgt ist, wie allgemein bei α - β -ungesättigten Ketonen die Acetalisierung erschwert ist.

33,25 mg Subst.: 1,69 ccm N (20°, 758 m).

$C_{16}H_{18}O_2N$ (256) Ber. N 5,46 Gef. N 5,9

für die acetalisierte Base $C_{20}H_{26}O_4N$ (344), ber. N 4,07.

Äthylen-ketal
des β -cyclohexylaminoäthyl-methyl-ketons,



Die Ketobase wurde durch Anlagerung von Cyclohexylamin an Vinyl-methyl-keton dargestellt. Beim Destillieren der freien Base i. V., wobei diese von 120—160° übergang, erfolgte teilweise Verharzung durch Selbstkondensation.

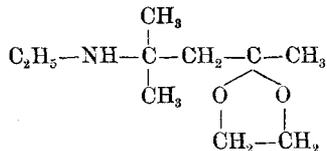
53,2 g Vinyl-methyl-keton wurden unter Kühlung zu 75 g Cyclohexylamin (je $\frac{3}{4}$ Mol) in 50 ccm Benzol zugetropft, die Benzollösung mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung i. V. zur Trockne eingedampft. Der Salzkückstand wurde in Benzol mit 50 g Glykol und 0,2 g Benzolsulfosäure bis zum Aufhören der Wasserabscheidung gekocht. Bei der Aufarbeitung in der beschriebenen Weise wurden neben 30 g unverändertem Cyclohexylamin und 25 g eines dunklen öligen Rückstandes 64 g Ketalbase (= 40% d. Th.) als hellgelbliche, ölige, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 18 mm 162—163° erhalten.

$d_4^{18} = 0,9962$. 1,955 g Subst.: 9,2 ccm n/1-HCl, ber. 9,17 ccm n/1-HCl. — 33,65 mg Subst.: 1,94 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{12}H_{23}O_2N$ (213) Ber. N 6,58 Gef. N 6,77

Die Benzoylverbindung der Acetalbase bildet eine dickkölige Flüssigkeit.

Äthylen-ketal des Diaceton-äthylamins,



Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 45 g Äthylamin und 98 g Mesityloxyd (je 1 Mol) wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die nicht mehr nach Mesityloxyd riechende Lösung wurde unter Kühlung in verd. Salzsäure eingerührt, die salzsaure Lösung i. V. eingedampft und der ölige Rückstand mit 65 g Glykol und 0,2 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in der üblichen Weise wurden neben unverändertem Mesityloxyd und 5 g eines höhersiedenden, dunklen, öligen Rückstandes 20 g Ketalbase (= 11,7% d. Th.) als gelbe, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 84—86° erhalten.

$d_4^{18} = 0,9796$. 1,368 g Subst.: 7,5 ccm n/1-HCl, ber. 7,35 ccm. — 31,54 mg Subst.: 2,08 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{10}H_{21}O_2N$ (187) Ber. N 7,49 Gef. N 7,72

Versuch mit Diacetonamin

1 Mol Diacetonamin aus 98 g Mesityloxyd und überschüssigem NH_3 in methylalkoholisch-wäßriger Lösung hergestellt, wurde unter Kühlung in verd. Salzsäure gelöst und die Lösung i. V. eingedampft und mit 65 g Glykol und 0,2 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht. Aus dem anfangs öligen Reaktionsprodukt schieden sich immer mehr Krystalle aus, die als Salmiak erkannt wurden. Bei der Aufarbeitung wurden nur Ammoniak und Mesityloxyd erhalten. Das Diacetonamin zerfällt also unter den angewandten Reaktionsbedingungen in seine Komponenten.

Cyclische Ketale von Ketosäureestern

Verseifung des Acetessigester-äthylenketals und Wiederveresterung der Carbonsäure

43,5 g (1 Mol) Acetessigester-äthylenketal¹⁾ wurden durch Kochen mit 5n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge verseift, die Lösung unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure fast neutral gestellt und die eben noch alkalische Lösung i. V. zur Trockne eingedampft. Die freie Säure ist äußerst leicht in Wasser löslich und konnte beim Ansäuern des Salzes mit Schwefelsäure nicht gefaßt werden. Das trockne Na-Salz wurde mit 50 ccm Alkohol und 200 ccm Benzol verrührt und 12,7 g 1,1 Äquivalent Schwefelsäure zugetropft und bis zum Aufhören der Wasserabscheidung gekocht. Aus der mit Wasser und Sodalösung ausgewaschenen Benzollösung wurden 20 g = 46% Acetessigester-äthylenketal vom Sdp. 25 mm 111—116° erhalten.

1,2640 g mit Natronlauge verseift, verbrauchten 7,25 ccm n/1-NaOH.

Ber. Mol.-Gew. = 174 Gef. Mol.-Gew. = 174

Alkalische Verseifung des Acetessigester-1,3-Butylenketals²⁾

2,6476 g wurden mit Natronlauge verseift. Verbrauch 13,1 ccm n/1-NaOH.

$C_{10}H_{18}O_4$ Ber. Mol.-Gew. = 202 Gef. Mol.-Gew. = 202

Bei der alkalischen Verseifung entstand also, genau wie bei dem 1,2-Ketal, die dem Ketal-ester entsprechende Carbonsäure. Die Säure ist in Wasser äußerst leicht löslich und wurde noch nicht isoliert.

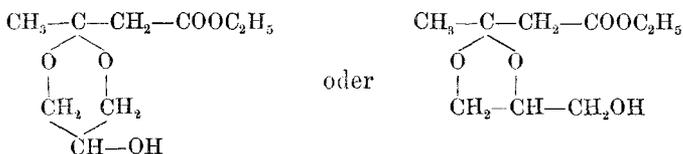
Acetessigester und 1,4-Butylenglykol

Beim Kochen von Acetessigester mit 1,4-Butylenglykol in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure erfolgte keine Wasserabscheidung. Das Ketal mit 7 Ringgliedern bildete sich also nicht aus dem Ketosäureester. Das anfangs aus 2 Schichten bestehende Reaktionsprodukt wurde beim Kochen homogen. Das abdestillierte Benzol enthielt die der eingesetzten Menge Acetessigester entsprechende Menge Alkohol. Es war also Umesterung eingetreten.

¹⁾ Darstellung, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1805 (1938).

²⁾ Darstellung, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1806 (1938).

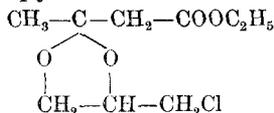
Oxy-propylen-ketal des Acetessigesters,



130 g Acetessigester, 93 g Glycerin (je 1 Mol) und 0,2 g Benzolsulfosäure wurden in 100 ccm Benzol gekocht und 20 ccm (ber. 18 ccm) Wasser abdestilliert. Aus der Benzollösung wurden bei der Destillation 143 g = 69,5 % d. Th. Oxy-ketalester als farblose, dicke, mit Wasser mischbare Flüssigkeit erhalten. Sdp. 14 mm 145°.

$d_4^{19} = 1,1559$. 0,145 g mit Natronlauge verseift. Verbrauch 7,1 ccm n/1-NaOH, ber. 7,1 ccm. — 34,18 mg Subst.: 64,7 mg CO_2 , 24,3 mg H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_5$ (204) Ber. C 51,80 H 7,83 Gef. C 51,64 H 7,9

1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters,

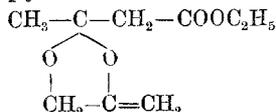


130 g Acetessigester und 110,5 g Glycerin-monochlorhydrin (je 1 Mol) wurden mit 0,2 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht, innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden 9,8 ccm (ber. 9 ccm) Wasser abdestilliert, die Benzollösung nach dem Auswaschen mit Wasser destilliert. Es wurden 187 g = 81 % d. Th. an Chlor-ketal als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 13 mm 132° erhalten.

$d_4^{19} = 1,1968$. 7,600 g Subst. mit Natronlauge verseift. Verbrauch: 68,5 ccm n/1-NaOH, ber. 68,2 ccm für 2 Äquivalent (1COOH + 1Cl). — 0,3040 g Subst.: 13,4 ccm n/10-AgNO₃.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$ (222,5) Ber. Cl 15,92 Gef. Cl 15,7

1,2 Δ -2,3-propylenketal des Acetessigesters,



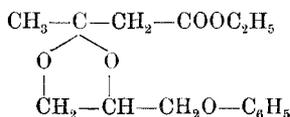
Bei der Einwirkung von Natriumbutylat auf das Chlor-ketal erfolgte sofort Umsetzung unter Abscheidung der berechneten Menge NaCl. Das Reaktionsprodukt, das begierig Brom aufnahm, siedete unscharf bei 12 mm von 120—180°

und hinterließ einen harzigen Rückstand. In der gleichen Weise reagierte das Chlorketal mit Na-Äthylat und Methylat nicht unter Bildung der entsprechenden Äther, sondern der Vinylverbindung.

22,2 g Chlorketal (0,1 Mol) wurden zu einer Lösung von 3 g Natrium (ber. 2,3 g) in 40 ccm Methanol zugesetzt, sofort NaCl-Abscheidung, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, Methanol i. V. abgedampft, Rückstand mit Wasser versetzt und das Öl in Benzol aufgenommen und destilliert. Sdp. 13 mm 118—120°. 15,5 g farblose, ölige Flüssigkeit = 83% d. Th., noch schwach Cl-haltig.

2,80 g Subst. mit Natronlauge verseift, verbrauchten 16,5 ccm n/1-NaOH, ber. 15,1 ccm n/1-NaOH für 1 COOH; für $C_9H_{13}O_4$ (185).

1-Phenoxy-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters,



Zu einer Lösung von 7,7 g Natrium in 100 ccm Methanol wurden 31,4 g Phenol ($\frac{1}{3}$ Mol) zugegeben und 74 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Chlor-ketal zugetropft. Beim Erwärmen NaCl-Abscheidung, 3 Stunden gekocht, Methanol abgedampft, das Öl in Benzol aufgenommen und destilliert. Nach einem bei 15 mm von 120 bis 150° aufgefangenen Vorlauf von 26 g Vinyl-ketal (= 42% d. Th.) wurden 25 g = 48% Phenoxy-ketal als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 11 mm 198° erhalten.

$d_4^{18} = 1,1653$. 28,4 mg Subst.: 66,8 mg CO_2 , 18,5 mg H_2O .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (280) Ber. C 64,20 H 7,12 Gef. C 64,08 H 7,25

12 g Substanz mit 5 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge verseift, verbrauchten 42,8 ccm n/1-NaOH, ber. 42,90 ccm für Mol. = 280. Aus der alkalischen Lösung wurden beim Ansäuern 10 g Säure als dickölige, nicht krystallisierende Flüssigkeit erhalten. 6 g dieser Säure lieferten bei der Veresterung mit Sprit in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure 6 g Ester vom Sdp. 13 mm 202°.

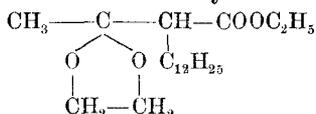
3,100 g des Esters verbrauchten bei der alkalischen Verseifung 11 ccm n/1-NaOH, ber. 11,1 ccm für Mol = 280.

Aus einer Benzollösung von 22 g = 0,1 Mol Benzylacetessigester und 7,5 g Glykol mit 0,1 g Benzolsulfosäure wurden innerhalb 2 Stunden 2 ccm, ber. 1,8 ccm Wasser abdestilliert. Aus der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Benzollösung wurden 25 g = 95% d. Th. Ketal-ester als farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 11 mm 178—179° erhalten.

$d_4^{15} = 1,1016$. 2,1356 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 24,8 ccm n/1-NaOH, ber. 24,6 ccm für $C_{15}H_{20}O_4$ (264).

Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung als gelbliche dickölige, nicht krystallisierende Flüssigkeit ausgefällte Ketal-carbonsäure $C_{13}H_{16}O_4 = 236$ verbrauchte für 1,4818 g 12,5 ccm n/2-NaOH, ber. 12,5 ccm.

Äthylen-ketal des Dodecylacetessigesters,



Dodecylacetessigester wurde in 74%-iger Ausbeute aus Acetessigester-Na und Dodecylbromid durch Kochen in Toluol als hellgelbliche, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 0,5 mm 168—170° erhalten.

29,6 mg Subst.: 79,0 mg CO_2 , 31,0 mg H_2O .

$C_{19}H_{34}O_3$ (298) Ber. C 72,48 H 11,41 Gef. C 72,62 H 11,63

60 g Dodecylacetessigester und 12,4 g Glykol (je 0,2 Mol) wurden mit 0,1 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht und innerhalb 2 Stunden 3,6 ccm Wasser abdestilliert. Bei der Destillation der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Benzollösung wurde nach 2-maligem Fraktionieren der Ketal-ester als hellgelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 0,5 mm 184—186° erhalten. Ausbeute 55 g = 80% d. Th.

29,74 mg Subst.: 76,2 mg CO_2 , 29,4 mg H_2O .

$C_{20}H_{38}O_4$ (342) Ber. C 70,05 H 11,12 Gef. C 69,90 H 11,00

53,8 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchen 160 ccm n/1-NaOH, ber. 159 ccm für Mol = 342. Die alkalische Lösung schäumt stark und emulgiert ölige Flüssigkeit. Beim Ansäuern schied sich daraus die Ketalcarbonsäure sofort in fettigen Krystallen ab (40 g). Aus Ligroin umgelöst Sdp. 63°.

Äthylen-ketal der Dodecyl-acetessigsäure

24,85 mg Subst.: 63,0 mg CO_2 , 23,7 mg H_2O .

$C_{18}H_{34}O_4$ (314) Ber. C 68,70 H 10,83 Gef. C 68,95 H 10,60

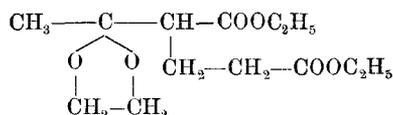
Versuche mit Ketosäureestern, bei denen
keine Acetalisierung erfolgte

Beim Kochen von je 1 Mol Diäthylacetessigester und Glykol in Benzol mit Benzolsulfosäure wurden innerhalb 1 Stunde nur wenige Tropfen Wasser abdestilliert. Aus der Benzollösung wurden 90% des Diäthylacetessigesters unverändert zurück- erhalten.

Aus Benzal-acetessigester und Glykol wurde kein Ketal erhalten, sondern der unveränderte Benzalacetessigester vom Sdp. 17 mm 180—182° wiedergewonnen.

Genau so verhielt sich der Furalacetessigester, der un- verändert bei 15 mm bei 166—168° siedete und schnell zu Krystallen vom Schmelzpunkt des Furalacetessigesters 62° erstarrte.

Äthylen-ketal des α -Acetyl-glutarsäurediäthylesters,



Der Acetylglutarsäureester bildet sich leicht nach den Angaben von Vorländer¹⁾ durch Anlagerung von Acrylsäure- ester an Acetessigester. Es zeigte sich, daß dafür nicht die äquivalente Menge Na-alkoholat erforderlich ist, sondern daß die Reaktion schon unter dem Einfluß geringer Mengen Na- alkoholat verläuft, wobei der Acetylglutarsäureester in einer Ausbeute von 75% erhalten wurde. Bei der Verseifung mit Natronlauge zerfällt dieser Ester in Essigsäure und Glutar- säure.

Der Ketosäureester lieferte beim Kochen mit Glykol in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure nach Abdestillieren der berechneten Menge Wasser das Äthylenketal in einer Aus- beute von 62% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 24 mm 180—182° neben einem, wahrscheinlich durch Umesterung des Diäthylesters mit Glykol entstandenen, zähölgigen Rückstand.

$d_4^{19} = 1,0950$. 30,9 mg Subst.: 64,2 mg CO_2 , 23,5 mg H_2O .

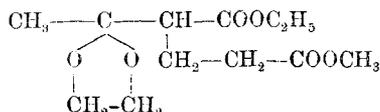
$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (274) Ber. C 56,81 H 8,22 Gef. C 56,65 H 8,09

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 294, 317 (1897).

5,60 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 40,5 ccm $n/1$ -NaOH, ber. 40,8 ccm für 2 COOH.

Die freie Ketal-dicarbonssäure ist in Wasser äußerst leicht löslich und wurde noch nicht isoliert.

Äthylen-ketal
des α -Acetyl-glutarsäure-methyl-äthylesters,

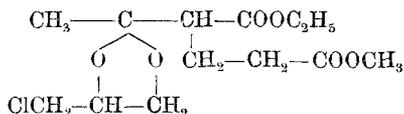


Der Acetylglutarsäure-methyl-äthylester wurde analog der Herstellung des Diäthylesters durch Anlagerung von Acetessigester an Acrylsäuremethylester mittels einer geringen Menge Na-äthylat in einer Ausbeute von 75 % d. Th. erhalten.

Der Ketosäureester lieferte bei der Umsetzung mit Glykol in der beim Diäthylester beschriebenen Weise neben einem erheblichen harzigen Rückstand das Äthylenketal in einer Ausbeute von 31 % d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 15 mm 168—170°.

$d_4^{15} = 1,1815$. 7,20 g Subst. mit NaOH verseift, verbrauchten 56 ccm $n/1$ -NaOH, ber. 55,3 ccm für 2 COOH für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (260).

1-Chlor-2,3-Propylen-ketal
des α -Acetyl-glutarsäure-methyl-äthylesters,

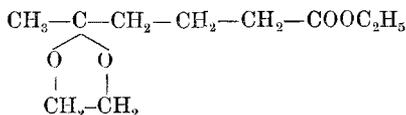


Durch Umsetzung von je 1 Mol Acetylglutarsäure-methyl-äthylesters und Glycerin- α -monochlorhydrin in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure wurde nach Abdestillieren von 1 Mol Wasser das Chlorpropylenketal in einer Ausbeute von 68 % d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 17 mm 209 bis 210° erhalten.

$d_4^{15} = 1,1956$. 0,5478 g mit einer Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm Methanol 1 Stunde gekocht, mit Salpetersäure angesäuert und mit $n/10$ -AgNO₃ titriert. Verbrauch 17,7 ccm, ber. 17,75 ccm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$ (308,5) Ber. Cl 11,5 Gef. Cl 11,4

Äthylen-ketal des γ -Acetyl-buttersäureäthylesters,

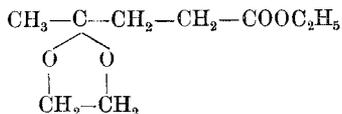


Der γ -Acetylbuttersäureester wurde durch Verseifung des α -Acetylglutarsäureesters mit verd. Salzsäure, Eindampfen der wäßrigen Lösung und Veresterung der Säure mit Spirit in Benzol in einer Ausbeute von 60% d. Th. erhalten. Sdp. 18 mm 116—118°.

Aus 1 Mol γ -Acetylbuttersäureester und 1,2 Mol Glykol wurde durch Kochen in Benzol mit Benzolsulfosäure nach Abdestillieren von 1 Mol Wasser der Ketal-ester in einer Ausbeute von 82% d. Th. erhalten als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 17 mm 135—136°.

$d_4^{18} = 1,0468$. 5,00 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 49,6 ccm n/1-NaOH, ber. 49,5 ccm für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (202).

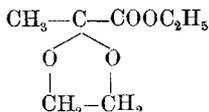
Äthylen-ketal des Lävulinsäureäthylesters,



Aus 1 Mol Lävulinsäureester und 1,1 Mol Glykol in der angegebenen Weise hergestellt. Ausbeute 66% d. Th. farblose Flüssigkeit 15 mm 110—112°.

$d_4^{19} = 1,0570$. 3,150 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 33,3 ccm n/1-NaOH, ber. 33,5 ccm für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ (188).

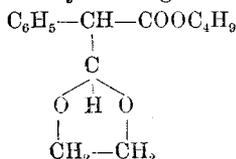
Äthylen-ketal des Brenztraubensäureäthylesters,



Aus je 1 Mol Brenztraubensäureäthylester und Glykol in der angegebenen Weise in einer Ausbeute von 70% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 80—81° neben unverändertem Brenztraubensäureester erhalten.

$d_4^{18} = 1,2380$. 2,00 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 12,5 ccm n/1-NaOH, ber. 12,5 ccm n/1-NaOH für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (160).

Äthylen-ketal
des Phenyl-formyl-essigsäurebutylesters,



Aus 1 Mol Phenyl-formyl-essigsäurebutylester und 1,2 Mol Glykol in der beschriebenen Arbeitsweise dargestellt. Farblose Flüssigkeit Sdp. 20 mm 212—214°.

$d_4^{18} = 1,0876$. 24,0 g Subst.: 59,6 mg CO_2 , 15,8 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (264) Ber. C 68,0 H 7,56 Gef. C 67,80 H 7,32

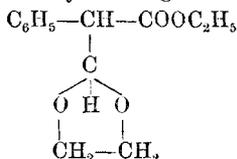
5,00 g Ketal ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 19,0 ccm n/1-NaON, ber. 18,9 ccm für 1 COOH Mol = 264.

Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern abgeschiedene freie Ketal-carbonsäure bildet eine farblose, sirupöse Flüssigkeit.

Äthylen-ketal der Phenyl-formyl-essigsäure

1,60 g mit n/1-NaOH titriert, verbrauchten 15,2 ccm, ber. 15,4 ccm für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (208).

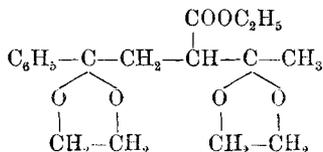
Äthylen-ketal
des Phenyl-formyl-essigsäureäthylesters,



In derselben Weise aus dem Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester und Glykol dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 172—174°.

$d_4^{19} = 1,1355$. 2,500 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 10,5 ccm n-1-NaOH, ber. 10,6 ccm für 1 COOH für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236).

Bis-äthylen-ketal des Phenacyl-acetessigesters,



Der Phenacylacetessigester wurde durch Umsetzung von Acetessigester-Na mit ω -Chlor-acetophenon in Toluol (aus je $\frac{1}{3}$ Mol) dargestellt und direkt in der Toluollösung mit $\frac{2}{3}$ Mol Glykol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure gekocht. Nach Abdestillieren von $\frac{2}{3}$ Mol Wasser wurde die Toluollösung mit Bicarbonatlösung gewaschen und destilliert. Nachdem unter 15 mm 7 g Acetessigester-äthylenketal und ω -Chloracetophenon-äthylenketal überdestilliert waren, stieg die Temperatur schnell auf 200°, wobei ein dickes, gelbes Öl mit kleinen Wassertropfen überging. Beim Weiterdestillieren bei 0,5 mm wurden 22,6 g einer von 140—170° übergehenden Fraktion und von 170—180° Hauptm. 174—178° 29,2 g einer hellbraunen, zähöligem Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen allmählich zu Krystallen erstarrte. Aus Methanol umgelöst Schmp. 62 bis 64°. [Das von Borsche¹⁾ erhaltene Ketolacton $C_{12}H_{10}O_3$ schmilzt bei 112°.]

30,05 mg Subst.: 70,3 mg CO_2 , 19,0 g H_2O .

$C_{18}H_{20}O_6$ (308) Ber. C 64,25 H 7,14 Gef. C 63,95 H 7,05

18,3 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 54 ccm n/1-NaOH, ber. 54,5 ccm für Mol = 336. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure beim Ansäuern sofort als krystalline Fällung abgeschieden. Aus Methanol umgelöst, farblose Krystalle Schmp. 150—151°.

Bis-äthylen-ketal der Phenacyl-acetessigsäure

22,85 mg Subst.: 52,7 mg CO_2 , 12,8 mg H_2O .

$C_{16}H_{20}O_6$ (308) Ber. C 62,48 H 6,50 Gef. C 62,80 H 6,22

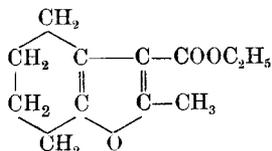
22,6 g der bei 0,5 mm von 140—170° übergehenden Fraktion wurden mit Natronlauge verseift. Verbrauch: 100 ccm, gef. Mol = 226, ber. Mol = 230 für 2-Phenyl-5-Methyl-Furan-3-Carbonsäureäthylester. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure beim Ansäuern als hellgelbliche Krystallmasse abgeschieden. Aus Methanol umgelöst, farblose Krystalle vom Schmp. 179—181°.

$C_{12}H_{10}O_3$ Ber. C 71,20 H 4,95 Gef. C 71,25 H 4,8

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1813 (1906).

Die Säure ist i. V. (15 mm) bei 190—200° unzersetzt destillierbar. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure tritt der Geruch des Phenylmethyl-furans auf. Die Säure ist also identisch mit der von Paal¹⁾ durch Einwirkung von Salzsäure auf Phenacyl-acetessigester erhaltenen Säure.

2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure-
äthylester,



Je $\frac{1}{3}$ Mol Acetessigester-Na und α -Chlorcyclohexanon wurden in Toluol durch 1-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad umgesetzt. Der Cyclohexanon-acetessigester wurde ohne vorherige Reinigung mit $\frac{2}{3}$ Mol Glykol in der Toluollösung bei Gegenwart von Benzolsulfosäure gekocht und dabei $\frac{2}{3}$ Mol Wasser abdestilliert. Bei der Destillation der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Toluollösung wurden neben einem aus Acetessigester-äthylen-ketal bestehenden Vorlauf und 26 g eines braunen, zähölgigen Rückstandes der unter 15 mm bei 148° übergehende Ester in einer Ausbeute von 21 g = 30,4% d.Th. als hellgelbliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch erhalten. Sdp. 13 mm 143—144°.

$d_4^{18} = 1,0998$. 29,8 mg Subst.: 75,5 mg CO₂, 21,2 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₃ (208) Ber. C 69,20 H 7,68 Gef. C 68,95 H 7,91

2,725 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 13,1 ccm n/1-NaOH, ber. 13,1 ccm.

Aus der alkalischen Lösung schied sich die Säure beim Ansäuern als farblose, lockere Krystallmasse aus. Aus Methanol umgelöst Schmp. 161°.

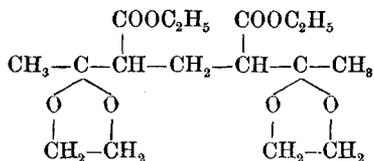
2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure

25,2 mg Subst.: 61,9 mg CO₂, 14,6 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ (180) Ber. C 66,67 H 6,67 Gef. C 66,80 H 6,42

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2764 (1884).

Bis-äthylen-ketal des Methylen-bis-acetessigesters,



Der Methylen-bis-acetessigester wurde nach Knoevenagel und Klages¹⁾ dargestellt. Das aus 65 g Acetessigester bereitete Rohprodukt wurde in Benzol mit 35 g Glykol (ber. 31 g) und einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht und dabei 10 ccm (ber. 9 ccm) Wasser abdestilliert. Die mit Bicarbonatlösung ausgewaschene Benzollösung lieferte bei der Destillation bei 20 mm neben 12 g um 110° übergehendem Acetessigester-ketal und 15 g zähöligem Rückstand das Bis-äthylen-ketal des α, α' -di-acetyl-glutarsäure-diäthylesters in einer Ausbeute von 49 g = 54,5% d. Th. als farblose, dickkölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 20 mm 214—218°.

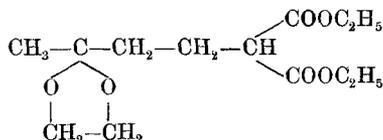
$d_4^{18} = 1,1557$. 32,22 mg Subst.: 66,9 mg CO_2 , 22,4 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (360) Ber. C 56,70 H 7,77 Gef. C 56,60 H 7,70

5,900 g Ester, mit Natronlauge verseift, verbrauchten 32,8 ccm n/1-NaOH, ber. 32,6 ccm für 2COOH , Mol = 360.

Die freie Dicarbonsäure ist in Wasser äußerst leicht löslich und wurde noch nicht isoliert.

Äthylen-ketal des β -Acetyl-äthyl-malonsäure-diäthylesters,



Zu einer Lösung von 0,05 g Natrium in 40 g Malonester und 50 ccm Benzol wurden 17,5 g Vinyl-methyl-keton unter Kühlung zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen wurde die nicht mehr nach Vinylmethylketon riechende Benzollösung mit verd. Salzsäure ausgewaschen und mit 18,5 g (ber. 15,5 g) Glykol

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 281, 94 (1894).

und 0,1 g Benzolsulfosäure gekocht. Nach Abdestillieren von 3,6 ccm Wasser wurde die Benzollösung mit Bicarbonatlösung ausgewaschen und destilliert. Neben 5 g unverändertem Malonester und 6 g öligem Rückstand wurden 49 g Ketalster = 71,5% d. Th. als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 162—164° erhalten.

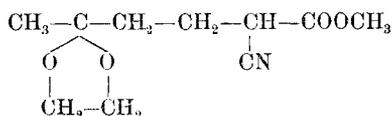
$d_4^{19} = 1,0955$. 24,85 mg Subst.: 63,15 mg CO_2 , 21,3 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (274) Ber. C 56,83 H 8,02 Gef. C 56,80 H 7,72

2,5069 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 19 ccm n/1-NaOH, ber. 18,3 ccm für 2 COOH Mol = 274.

Äthylen-ketal

des β -Acetyl-äthyl-cyanessigsäure-methylesters,

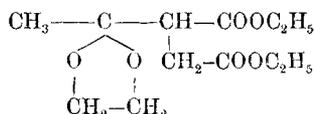


Zu einer Lösung von 0,05 g Natrium in 49,5 g Cyanessigsäuremethylester (0,5 Mol) und 20 ccm Benzol wurden unter Kühlung 35 g (0,5 Mol) Vinylmethylketon zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Benzollösung mit verd. Salzsäure ausgewaschen und, ohne das primäre Anlagerungsprodukt zu isolieren, mit 40 g Glykol (ber. 31 g) + 0,1 g Benzolsulfosäure gekocht und 7 ccm Wasser (ber. 9 ccm) innerhalb 4 Stunden abdestilliert. Aus der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Benzollösung wurden nach mehrmaligem Fraktionieren neben unverändertem Cyanessigester und einem höhersiedenden, öligen Rückstand 30 g Ketal-ester = 28% d. Th. als farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 168—170° erhalten.

$d_4^{18} = 1,1440$. 5,00 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 48 ccm n/1-NaOH, ber. 47 ccm für 2 COOH für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N} = 213$.

Äthylen-ketal

des Acetyl-bernsteinsäurediäthylesters,



35 g Acetyl-bernsteinsäurediäthylester wurden mit 15 g Glykol (ber. 10,2 g = 1 Mol) und 0,1 g Benzolsulfosäure in 100 ccm

Benzol gekocht, und 3 ccm Wasser innerhalb einer Stunde abdestilliert. Neben 8 g Vorlauf, der unter 14 mm um 136° überging, wurden 25 g Ketal-ester = 60% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 162° erhalten.

$d_4^{20} = 1,1234$. 26,55 mg Subst.: 53,8 mg CO₂, 18,1 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₆ (260) Ber. C 55,33 H 7,68 Gef. C 55,20 H 7,60

4,70 g Ketal-ester durch Kochen mit 10 ccm n/10-Natronlauge in 15 ccm Sprit verseift, verbrauchten 36,5 ccm n/1-NaOH, ber. 36,1 ccm für 4,7 g Mol = 260 für 2CH.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Weiter bin ich Herrn Direktor Dr. Kränzlein von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Frankfurt a. M.-Höchst für die Überlassung von Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.