

testosteron (VII) eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung aufwies. Zur Analyse wurde das Präparat noch zweimal aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert und anschliessend 48 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

3,670 mg Subst. gaben 10,523 mg CO₂ und 3,320 mg H₂O
C₁₉H₃₀O₂ Ber. C 78,57 H 10,41% Gef. C 78,24 H 10,12%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues, isomeres Testosteron beschrieben, das sich vom natürlichen Hormon durch eine verschiedene Konfiguration an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen 14 und 17 unterscheidet. Die Synthese erfolgte durch oxydativen Abbau der Seitenkette des 14-Allo-17-iso-pregnenolons mit Benzopersäure.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

280. Einige Reaktionen an acetalisierten Ketoestern

von L. Willimann¹⁾ und H. Schinz.

(3. IX. 49.)

A. Einleitung.

Obwohl die Acetale schon lange bekannt sind, hat man von ihnen in der präparativen Chemie bisher verhältnismässig wenig Gebrauch gemacht. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass man vor 1940 auf die offenen Acetale, d. h. die Reaktionsprodukte der Carbonylverbindungen mit einwertigen Alkoholen angewiesen war, die in vielen Fällen, besonders bei Ketonen, schwierig herstellbar und überdies oft unbeständig sind.

Vor 10 Jahren haben E. J. Salmi²⁾, sowie M. Kühn³⁾ eine einfache Methode zur Darstellung der cyclischen Acetale (Reaktionsprodukte aus Carbonylverbindungen mit mehrwertigen Alkoholen) beschrieben, die auch auf die meisten Ketone anwendbar ist⁴⁾. Sie

¹⁾ Vgl. die demnächst im Druck erscheinende Diss. von L. Willimann.

²⁾ B. 71, 1803 (1938).

³⁾ J. pr. [2] 156, 103 (1940).

⁴⁾ Wir möchten hier auf einen Irrtum von Kühn, l. c., aufmerksam machen. Nach diesem Autor erfolgt Acetalisierung nach seiner Methode nur bei enolisierbaren Carbonylverbindungen und versagt deshalb bei α,β -ungesättigten Ketonen. Diese Ansicht ist nicht richtig. Salmi, l. c., gelang z. B. die Acetalisierung von Mesityloxyd und von Acetophenon. Ferner findet nach A. Rossi und A. Lauchenaue, Helv. 30, 1501 (1947), beim Acetonoxal-ester die Acetalisierung an der γ - und nicht an der stärker enolisierten α -CO-Gruppe statt.

besteht darin, dass das beim Erhitzen der Reaktionskomponenten in Benzollösung und in Gegenwart von etwas Benzol- oder Toluolsulfosäure entstehende Wasser durch azeotrope Destillation mit dem Lösungsmittel fortlaufend entfernt wird. Die cyclischen Acetale besitzen überdies gegenüber den offenen Analoga den Vorteil grösserer Beständigkeit¹⁾ und bieten deshalb ausgedehntere Verwendungsmöglichkeiten.

Von den mit acetalisierten Verbindungen ausführbaren Reaktionen interessierten uns vor allem Reduktionen mit Natrium und Alkohol²⁾. Solche wurden früher schon vereinzelt beschrieben. So gelangte *E. Fischer*³⁾ durch Reduktion mit Natrium und Alkohol vom Diäthylacetal des Zimtaldehyds zu demjenigen des Benzylacetaldehyds (Absättigung der Doppelbindung). *A. Wohl* und *M. Lange*⁴⁾ führten das an der Aldehydgruppe acetalisierte Methylglyoxal unter den gleichen Bedingungen in Milchsäurealdehydacetal über (Reduktion der Ketogruppe). *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel*, *H. Schinz* und *M. Pfeiffer*⁵⁾ reduzierten auf gleiche Weise die Ketogruppe des Aldo-diäthylacetals von 1-Methyl-3-formyl-cyclohexanon-(2) zur Hydroxylgruppe.

Vor 2 Jahren führten wir zum erstenmal die Reduktion eines β -Ketalesters nach *Bouveault-Blanc* zum entsprechenden Ketalalkohol durch⁶⁾. Seither haben wir weitere Beispiele solcher Reduktionen an ähnlichen β -Ketalestern aus dem Terpengebiet ausgeführt⁷⁾. In der vorliegenden Arbeit wurde auch die Reduktion der α - und γ -Ketalester geprüft⁸⁾. Ferner untersuchten wir die Reaktion am einfachsten Vertreter der β -Ketalester, d. h. am Ketal des unsub-

1) Gewisse Diäthylacetale gehen beim Erhitzen oder bei manchen chemischen Reaktionen, wie Hydrierungen usw., unter Verlust von Alkohol in Enoläther über, z. B. das Diäthylacetal von Acetessigester, vgl. *L. Bouveault* und *G. Blanc*, Bl. [3] **31**, 1213 (1904), und das Diäthylacetal von Acetonoxalester, vgl. *A. Rossi* und *A. Lauchenauer*, l. c. Die entsprechenden Äthylenacetale sind dagegen beständig. Auch die Hydrolyse mit wässerigen Säuren vollzieht sich bei den cyclischen Acetalen langsamer als bei den entsprechenden offenen Verbindungen.

2) Weitere in der Literatur aufgeführte Beispiele von Reaktionen an Substanzen mit durch den Acetalrest (offen und cyclisch) blockierter Carbonylgruppe sind z. B. folgende: Substitutionen von Halogen durch den Aminrest, *A. Wohl*, B. **38**, 4161, 4170 (1905); B. **40**, 4679, 4685, 4698 (1907); Oxydation mit Kaliumpermanganat, *O. L. Fischer*, Helv. **18**, 514 (1935); Oxydation mit Silberoxyd, *M. Stoll*, *J. Hulstkamp* und *A. Rouvé*, Helv. **31**, 543 (1948); Glykolspaltung mit Blei-tetracetat, *O. L. Fischer*, l. c.; Katalytische Hydrierungen, *M. Stoll*, *J. Hulstkamp* und *A. Rouvé*, l. c.; *A. Rossi* und *A. Lauchenauer*, Helv. **30**, 1501 (1947); *L. Colombi*, Diss. E.T.H. erscheint demnächst; *Grignard'sche* Reaktion *O. L. Fischer*, l. c.; Acyloinkondensationen, *M. Stoll*, *J. Hulstkamp* und *A. Rouvé*, l. c.

3) B. **31**, 1991 (1898).

4) B. **41**, 3619 (1908).

5) Helv. **31**, 422 (1948).

6) *H. Schinz* und *G. Schäppi*, Helv. **30**, 1483 (1947).

7) Vgl. darüber spätere Publikationen.

8) Vgl. die Abhandlung von *Schinz* und *Schäppi*, S. 1484, Anm. 4.

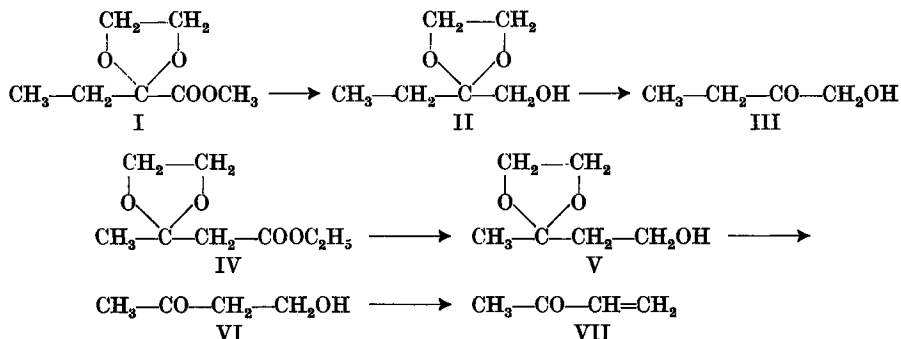
stituierten Acetessigesters. Ein höheres Homologes diente zum Studium der Eigenschaften und weiteren Verwendungsmöglichkeiten von β -Ketalestern und β -Ketalalkoholen. Für alle Versuche wurden die Äthylenketale verwendet.

B. Reduktion von α -, β - und γ -Ketalestern nach *Bouveault-Blanc*.

1. α -Ketalester. Die an einem quaternären C-Atom gebundene Carboxymethylgruppe des α -Ketal-buttersäuremethylesters (I) reagiert schwer und lieferte nur 20% des entsprechenden Ketalalkohols II. Ferner bildete sich ein Nachlauf, der ebenfalls Alkoholfunktion besass, jedoch nicht identifiziert werden konnte. Da bessere Verfahren zur Gewinnung von α -Ketoalkoholen (III) bekannt sind, besitzt die Reduktion der α -Ketalester für präparative Zwecke kein Interesse.

2. β -Ketalester. Das Äthylenketal des Acetessigesters (IV) lieferte mit 60% Ausbeute den Ketalalkohol V. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure erhielt man das freie Butanol-(1)-on-(3) (Acetäthanol) (VI). Daneben bildete sich durch Wasserabspaltung etwas Methyl-vinylketon (VII), das durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden konnte.

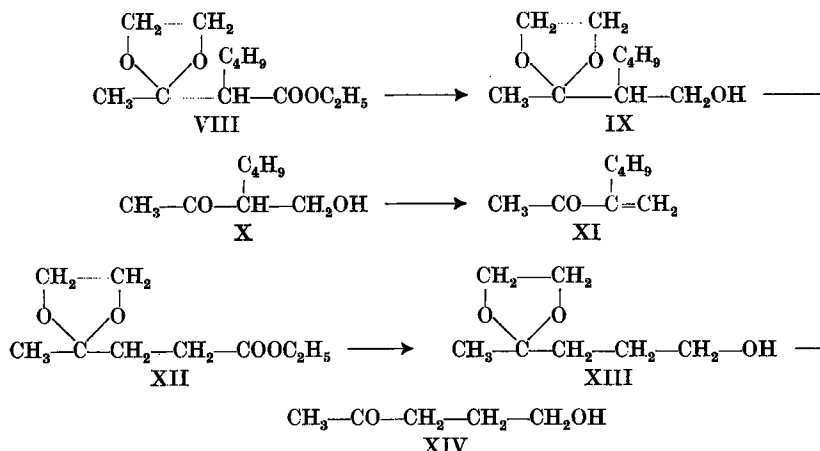
Die bisher übliche Gewinnungsart des Butanol-(1)-ons-(3) durch Kondensation von Aceton und Formaldehyd liefert ein kompliziertes Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte, aus dem das gewünschte Keton nur mit Mühe einigermassen rein abgetrennt werden kann¹). Ein weiteres Verfahren, bei welchem das Benzoat des Oxymethylenacetons zu demjenigen des Butanol-(1)-ons-(3) hydriert wird²), ist ebenfalls unbefriedigend, da die Hydrierung langwierig ist und teilweise bis zur Kohlenwasserstoffstufe geht, und weil sich ferner das freie Butanolon aus dem Benzoat nicht gewinnen lässt³). Unsere neue Methode zur Darstellung des Butanol-(1)-ons-(3) kann deshalb gute Dienste leisten.



¹) G. T. Morgan und E. L. Holmes, Soc. **1932**, 2667; Th. White, Soc. **1943**, 238.

²) L. Ruzicka, F. Lardon und P. Treadwell, Helv. **26**, 673 (1943).

³) Bei der Einwirkung von Alkali wird benzoesaures Natrium abgespalten.



Die Reduktion des Äthylenketal von α -Butyl-acetessigester (VIII) lieferte 77% des Ketalalkohols IX. Daraus gewann man neben etwas aus XI bestehendem Vorlauf leicht den freien Ketoalkohol X. Die Methode ist also, wie schon früher gezeigt wurde¹⁾, auch zur Darstellung von α -substituierten Ketoalkoholen wertvoll, da sie einheitliche Produkte liefert²⁾.

3. γ -Ketalester. Das Äthylenketal des Lävulinsäureesters XII lieferte bei der Reduktion mit 70% Ausbeute den entsprechenden Ketalalkohol XIII. Die Methode ist zur Darstellung von Pentanol-(1)-on-(4) (XIV) nicht von Interesse, da hierfür Verfahren mit billigerem Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen. Das Ketol XIV ist übrigens schwierig ganz frei von dem ungefähr gleichsiedenden Äthylenglykol zu erhalten. Die Methode dürfte aber evtl. für höhere Homologe (Substituenten in α , β oder δ) dienlich sein.

Alle Reduktionen nach *Bouveault-Blanc* wurden in siedendem Äthylalkohol mit einem 2- bis 2 $\frac{1}{2}$ fachen Überschuss an Natrium ausgeführt.

Von allen Ketalalkoholen wurden die Allophanate hergestellt, die mit Ausnahme desjenigen von IX krystallisierten.

Die Spaltung der Ketalalkohole zu den freien Ketoalkoholen nach der früher angegebenen Methode¹⁾ durch Austauschreaktion mit überschüssigem Aceton in Gegenwart eines sauren Katalysators gelang nur bei IX. In allen andern Fällen führte die direkte Hydrolyse in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung bei ca. 80° zum Ziele. Die Ausbeuten betrugen 70—90%³⁾.

¹⁾ H. Schinz und G. Schüpfi, l. c.

²⁾ Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Methyl-butylketon findet gleichzeitig Reaktion an der Methyl- und der Methylengruppe statt, und man erhält ein Gemisch von isomeren Ketolen. Ferner bilden sich Kondensationsprodukte von Keton mit zwei und noch mehr Molekülen Formaldehyd.

³⁾ Später führte B. Willhalm die Hydrolyse an ähnlichen Ketalalkoholen durch längeres Schütteln mit konz. wässriger Weinsäurelösung durch; vgl. eine spätere Abhandlung.

Die Ketoalkohole wurden durch die Allophanester (an der OH-Gruppe) oder die 2,4-Dinitrophenylhydrazone (an der CO-Gruppe) charakterisiert. Bei den β -Verbindungen trat bei der Einwirkung der salzsauren alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin Wasserabspaltung ein, und man erhielt die Derivate der entsprechenden α , β -ungesättigten Ketone.

Es ist schon lange bekannt¹⁾, dass β -Ketole unter dem Einfluss von Kaliumbisulfat, Schwefelsäure, Zinkchlorid, Phosphorsäure, Jod usw., dehydratisiert werden. Wir haben beobachtet, dass auch verdünnte Alkalien die gleiche Reaktion hervorrufen. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von α -Butyl-acetäthanol (X) mit 2-proz. methylalkoholischer Kalilauge wird ca. $\frac{1}{4}$ der Substanz in das Dehydratationsprodukt verwandelt, der Rest verharzt. Das ungesättigte Keton kann in schlechter Ausbeute auch durch direkte Destillation des Ketalalkohols über Jod gewonnen werden. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der so hergestellten ungesättigten Ketone stimmen mit den aus den Ketoalkoholen direkt erhaltenen überein.

C. Weitere Verwendung der β -Ketalester.

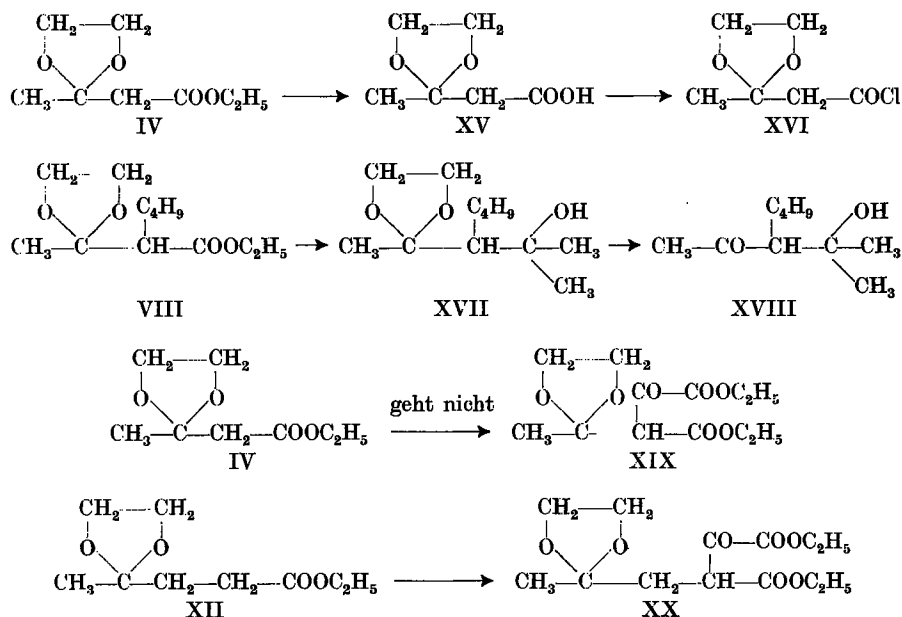
1. β -Ketalsäuren und deren Chloride. Während die freien β -Ketosäuren schon bei Zimmertemperatur CO_2 abspalten, sind die entsprechenden Ketalsäuren beständig. Schon *Kühn* (l. c.) stellte z. B. durch Verseifen des α -Dodecyl-acetessigester-äthylenketals die entsprechende Säure dar, während er das einfache Acetessigsäureketal nicht isolierte.

Wir haben das Acetessigsäure-äthylenketal folgendermassen hergestellt: Der Ketalester IV wurde mit der berechneten Menge alkoholisch-wässriger Natronlauge verseift und die Lösung des Natriumsalzes zur Trockne eingedunstet. Dieses Salz schüttelte man mit Äther und der berechneten Menge verdünnter Salzsäure aus. Die auf diese Weise gewonnene Säure XV schied beim Stehen in der Kälte Krystalle vom Smp. 33° ab. Sie lässt sich im Hochvakuum, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung, destillieren. Abspaltung von CO_2 findet erst von ca. 110° an statt. Die Säure wurde als Benzyl-thiuroniumsalz charakterisiert.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das in Äther oder Benzol suspendierte Natriumsalz des Acetessigsäure-äthylenketals erhielt man das Säurechlorid XVI. Dieses zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur, ist aber in Äther- oder Benzollösung bis 45° ziemlich beständig. Solche Lösungen können deshalb zu Umsetzungen Verwendung finden, die unterhalb 45° verlaufen (z. B. mit Basen). Reaktionen, welche höhere Temperaturen erfordern, wie Konden-

¹⁾ Vgl. z. B. *A. Wohl* und *A. Prill*, *A.* **440**, 142 (1924); *A. Y. Drinberg*, *J. Appl. Chem.* **13**, 1680 (1940); *C. A.* **35**, 4228 (1941); *J. Colonge* und *L. Cumet*, *Bl.* **1947**, 838.

sationen mit Malonester, Acetessigester, lassen sich dagegen nicht verwirklichen¹⁾.



2. Umsetzung mit *Grignard*-Reagens. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf das Äthylenketal des α -Butylacetessigesters (VIII) erhielt man das tertiäre Carbinol XVII in einer Ausbeute von 65%²⁾. Aus letzterem entstand durch saure Hydrolyse der tertiäre Ketoalkohol XVIII, der durch Destillation leicht analysenrein erhalten wurde. Seine Charakterisierung durch ein festes Derivat gelang nicht. Mit Cyansäure wurde wegen der wasserabspaltenden Wirkung des Reagens kein Allophanat gebildet; mit Semicarbazid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden krystallisierte Produkte erhalten, die nicht aus dem normalen Umsetzungsprodukt bestanden.

3. Kondensation mit Oxalester. Acetessigester-äthylenketal (IV) reagiert mit Natrium-oxalester in absolutem Äther praktisch nicht. Man erhielt nur eine geringe Menge eines höhersiedenden Öles, das aber nicht aus XIX, sondern aus einem undefinierbaren Reaktionsprodukt bestand. Das Ausbleiben der Kondensation ist

¹⁾ Über die Einwirkung von Thionylechlorid auf Ketale von α - und γ -Ketosäuren vgl. die Dissertationen von *E. Vogel* und *Ad. Kaufmann jr.*, die demnächst im Druck erscheinen.

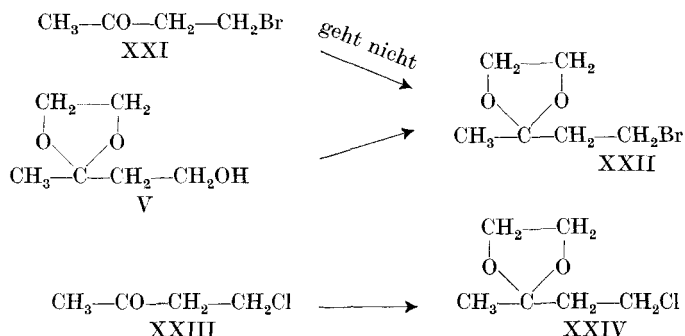
²⁾ Nach *A. E. Tschitschibabin* und *S. A. Jelgasin*, *B.* **47**, 1843 (1914), sowie *E. Späth*, *M.* **35**, 319, 463 (1914), **36**, 1 (1915), reagieren Acetalgruppen mit Alkylmagnesiumjodid erst oberhalb 120°, wobei Äther von Carbinolen entstehen. Eine *Grignard*'sche Reaktion an einer Verbindung mit einer freien und einer acetalisierten Carbonylgruppe wurde von *O. L. Fischer*, l. c., beschrieben.

wahrscheinlich auf sterische Hinderung durch den benachbarten Ketalrest zurückzuführen, denn das Lävulinester-äthylenketal (XII) lieferte bei analoger Behandlung mit 40% Ausbeute das erwartete Ketal XX des α -Äthoxalyl-lävulinsäureesters.

Zur Kontrolle wurde auch das Verhalten der Äthylenketale einiger einfacher Ketone ohne andere funktionelle Gruppen gegenüber Oxalester untersucht. In gewissen Fällen, z. B. bei Methyl-äthylketon- und Cyclohexanon-ketal, erhielt man wider Erwarten bis 30% Umsetzungsprodukte, besonders wenn die Reaktion nach *D. E. Floyd* und *S. E. Miller*¹⁾ forciert wurde. Sie bestanden aus komplizierten Gemischen, die sich durch unkontrollierbare Zersetzungs Vorgänge infolge unvollständigen Schutzes der Carboxylgruppe gebildet haben mussten. Die Tatsache, dass man trotzdem bei der Kondensation von Lävulinsäureester-ketal und Oxalester ein einheitliches Produkt erhielt, scheint darauf hinzuweisen, dass solche Nebenreaktionen in den Hintergrund treten, wenn in der Molekel eine andere, normal aktivierende Gruppe – in diesem Falle das Carboxäthyl – vorhanden ist.

D. β -Ketalhalogenide.

Der Ketalalkohol V lieferte bei Behandlung mit Phosphortribromid das entsprechende Bromid XXII, das sich destillieren liess, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit jedoch nicht ganz analysenrein erhalten werden konnte. Damit ist also ein Weg zur Darstellung der sonst schwer zugänglichen β -Bromketale gegeben. Wie *Kühn*²⁾ angibt, lassen sich nämlich die β -Halogenketale nicht durch direkte Acetalisierung der β -Halogenketone gewinnen. Wir fanden, dass dies bei den Chlorverbindungen, z. B. beim β -Chloräthyl-methylketon (XXIII), dennoch möglich ist, wenn man das Verfahren von *Kühn*, bzw. *Salmi* etwas abändert, indem man an Stelle von Benzol das 20° tiefer siedende Chloroform verwendet.



¹⁾ Am. Soc. **69**, 2354 (1942).

²⁾ L. c. Dagegen gelingt die direkte Acetalisierung einer Reihe von α -Brom- und α -Chlor-ketalen.

Das Bromid XXII konnte mit Magnesium zur Umsetzung gebracht werden. Bei Versuchen zur Kondensation der erhaltenen *Grignard*-Lösung mit Carbonylkomponenten¹⁾, z. B. Aceton, wurden jedoch nicht die erwarteten Carbinole erhalten, sondern es bildeten sich komplizierte Gemische von Substanzen, die sich bei der Destillation z. T. zersetzen.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Succrs*, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁾).

Reduktion des Äthylenketal von α -Ketobuttersäure-methylester (I).

α -Ketalbuttersäure-methylester. Eine Lösung von 16 g rohem Äthylenketal der α -Ketobuttersäure⁴⁾ in 600 cm³ Äther wurde bei 0° zur bleibenden Gelbfärbung tropfenweise mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung versetzt und nach Zufügen eines kleinen Überschusses an Reagens das Ganze über Nacht sich selbst überlassen. Der Äther wurde hierauf mit dem überschüssigen Diazomethan abdestilliert⁵⁾, und man erhielt 12,9 g, entsprechend 74% Ketal ester vom Sdp. 76–78° (11 mm). Eine Mittelfraktion vom Sdp. 77° zeigte: $d_4^{21} = 1,1125$; $n_D^{21} = 1,4308$; M_D Ber. für C₇H₁₂O₄ 37,36; Gef. 37,25.

3,534 mg Subst. gaben 6,785 mg CO₂ und 2,393 mg H₂O

C₇H₁₂O₄ Ber. C 52,49 H 7,55% Gef. 52,39 H 7,58%

Reduktion. In einem Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler, wurden 28,8 g des Ketal esters I (0,18 Mol) mit 200 cm³ absolutem Alkohol im Ölbad auf 110–120° erhitzt. Unter kräftigem Turbinieren wurden innerhalb 10–15 Minuten 41,5 g Natrium (1,8 Mol) portionenweise eingetragen und gleichzeitig nach und nach weitere 420 cm³ absoluter Alkohol zufließen gelassen. Nach Hinzugabe der ersten Portion Natrium wurde die Ölbadtemperatur konstant auf ca. 160° gehalten. Sobald sich alles Natrium gelöst hatte, wurden zur Verseifung des nicht reduzierten Esters 100 cm³ Wasser hinzugefügt, und noch ca. 1 Stunde bei Siedetemperatur gerührt. Dann wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Das nicht wasserdampf flüchtige Reaktionsprodukt unterwarf man während 50 Stunden der Extraktion mit Äther. Man gewann 3,91 g Ketalalkohol II, entsprechend 16,5% Ausbeute. Sdp. 80–84° (11 mm). Ein Nachlauf von 1,71 g siedete bei 98–110° (0,3 mm). Der Allophanester des letztern liess sich nicht umkrystallisieren. Durch Aufarbeitung des abgeblasenen Äthylalkohols konnten noch 4,5% Ketalalkohol gewonnen werden. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 82° (11 mm) zeigte: $d_4^{20} = 1,0905$; $n_D^{20} = 1,4451$; M_D Ber. für C₆H₁₂O₃ 32,51; Gef. 32,26.

3,948 mg Subst. gaben 7,875 mg CO₂ und 3,293 mg H₂O

C₆H₁₂O₃ Ber. C 54,53 H 9,15% Gef. C 54,43 H 9,33%

¹⁾ Über analoge Reaktionen bei α -Brom-ketalen vgl. *J. F. Ahrens* und *D. A. van Dorp*, R. **65**, 729 (1946).

²⁾ Bei den Schmelzpunktangaben ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

³⁾ Mitbearbeitet von *A. Brenner*, Diplomarbeit 1947/48 und *H. G. Keller*, Diplomarbeit 1948.

⁴⁾ Die Darstellung des Äthylenketal von α -Ketobuttersäureester auf direktem Wege nach *Salmi*, bzw. *Kühn*, gelang nicht. Die Acetalisierung wurde deshalb nach einem anderen Verfahren von *E. Vogel*, Diss. E.T.H. (noch nicht veröffentlicht), ausgeführt; vgl. eine spätere Abhandlung. Bei dieser Methode tritt gleichzeitig Umtausch an der Estergruppe ein, indem der Rest des einwertigen Alkohols durch denjenigen des Glykols ersetzt wird, wobei ein bimolekulares Produkt entsteht. Dieses wird mit Alkali zu α -Ketobuttersäure-ketal verseift.

⁵⁾ Das überschüssige Diazomethan wurde nicht, wie üblich, mit Säure zerstört, um eine Verseifung des Ketal s zu vermeiden.

Das Allophanat schmolz nach 5maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 147°.

3,833 mg Subst. gaben 6,195 mg CO₂ und 2,194 mg H₂O

C₈H₁₄O₅N₂ Ber. C 44,03 H 6,47% Gef. C 44,11 H 6,41%

Reduktion des Äthylenketals von Acetessigester (IV).

Reduktion. Die Reduktion des ketalisierten Acetessigesters¹⁾ geschah auf gleiche Weise wie beim Ketal des α -Ketobuttersäureesters. Bei einem Ansatz von 40 g Acetessigester-äthylenketal (0,25 Mol), 57,5 g Natrium (2,5 Mol) und 830 cm³ absolutem Alkohol erhielt man 20,1 g β -Ketobutanol-äthylenketal (V) vom Sdp. 85–87° (11 mm), entsprechend 61% Ausbeute. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 86° zeigte $d_4^{20} = 1,0878$; $n_D^{20} = 1,4448$; M_D Ber. für C₆H₁₂O₃ 32,51; Gef. 32,32.

4,062 mg Subst. gaben 8,113 mg CO₂ und 3,379 mg H₂O

C₆H₁₂O₃ Ber. C 54,53 H 9,15% Gef. C 54,51 H 9,31%

Das Allophanat schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 149°.

3,820 mg Subst. gaben 6,181 mg CO₂ und 2,178 mg H₂O

C₈H₁₄O₅N₂ Ber. C 44,03 H 6,47% Gef. C 44,16 H 6,38%

Butanol-(1)-on-(3) (VI). Die Spaltung des Ketals durch Austausch mit Aceton in Gegenwart von Benzolsulfosäure²⁾ gelang nicht. Sie wurde deshalb durch saure Hydrolyse ausgeführt. Ein Gemisch von 10,5 g Ketal, 7,2 g Wasser und ein paar Tropfen konz. Salzsäure wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Absaugen des Methanols in der Kälte schüttelte man den wässrigen Rückstand mit Äther aus, wusch mit Wasser und Hydrogencarbonat-Lösung und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels 5,5 g rohes Butanolon. Da der freie Ketoalkohol wasserlöslich ist, wurden die wässrige Schicht und die Waschwässer 60 Stunden in *Kutscher-Steudel*-Apparat mit Äther extrahiert und auf diese Weise noch etwas Butanolon gewonnen. Aus den vereinigten Rückständen der beiden Äther-Lösungen wurden 4,8 g Ketoalkohol vom Sdp. 70–76° (11 mm) erhalten, entsprechend 73% Ausbeute. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 74° (13 mm) zeigte: $d_4^{15} = 1,0249$; $n_D^{15} = 1,4302$; M_D Ber. für C₄H₈O₂ 22,20; Gef. 22,21.

3,760 mg Subst. gaben 7,493 mg CO₂ und 3,096 mg H₂O

C₄H₈O₂ Ber. C 54,53 H 9,15% Gef. C 54,38 H 9,21%

Das Allophanat war so schwer löslich, dass es von den Polymeren der Cyansäure nicht getrennt werden konnte. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon war fest, doch gelang die Umkrystallisation nicht.

Reduktion des Äthylenketals von α -Butylacetessigester (VIII).

Ketal von α -Butylacetessigester. 186 g α -Butylacetessigester (1 Mol), 69 g Äthylenglykol (1,1 Mol), 300 cm³ Benzol und 30 mg p-Toluolsulfosäure wurden 10 Stunden am Rückfluss unter Verwendung eines Wasserabscheiders bei einer Ölbadtemperatur von 115–120° erhitzt, wobei 21,3 cm³ Wasser (1,16 Mol) abgeschieden wurden. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei nach einem Vorlauf von 28 g eine Menge von 193 g α -Butylacetessigester-äthylenketal vom Sdp. 115–128° übergang. Ausbeute 84%. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 127° (11 mm) zeigte: $d_4^{20} = 1,0175$; $n_D^{20} = 1,4409$; M_D Ber. für C₁₂H₂₂O₄ 60,35; Gef. 59,73.

3,467 mg Subst. gaben 7,956 mg CO₂ und 3,014 mg H₂O

C₁₂H₂₂O₄ Ber. C 62,58 H 9,63% Gef. C 62,61 H 9,73%

Reduktion. Diese wurde wie bei den oben beschriebenen Ketalen ausgeführt. Zur Verseifung musste in diesem Falle während 3 Stunden mit 80 cm³ Wasser am Rückfluss erhitzt werden. Bei einem Ansatz von 30 g Ketalen (0,13 Mol), 30 g Natrium

¹⁾ M. Kühn, J. prakt. [2] 156, 103 (1940).

²⁾ H. Schinz und G. Schäppi, Helv. 30, 1483 (1947).

(1,3 Mol) und 450 cm³ absolutem Alkohol erhielt man nach einem geringen Vorlauf 19 g, entsprechend 77% Ketalalkohol IX vom Sdp. 119—124° (11 mm). Eine Mittelfraktion vom Sdp. 122° zeigte: $d_4^{21} = 1,0119$; $n_D^{20} = 1,4544$; M_D Ber. für C₁₀H₂₀O₃ 50,99; Gef. 50,42.

3,530 mg Subst. gaben 8,203 mg CO₂ und 3,345 mg H₂O
C₁₀H₂₀O₃ Ber. C 63,79 H 10,71% Gef. C 63,42 H 10,60%

Das Allophanat krystallisierte nicht.

α -Butyl-acetäthanol (X).

a) Spaltung des Ketals durch Austausch mit Aceton. 19,8 g Ketal in 240 cm³ absolutem Aceton wurden nach Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Darauf wurde das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Wasser und Hydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach einem Vorlauf von 1,5 g destillierten 11,4 g, entsprechend 73% α -Butyl-acetäthanol bei 112—113° (11 mm). $d_4^{20} = 0,9374$; $n_D^{20} = 1,4416$; M_D Ber. für C₈H₁₆O₂ 40,67; Gef. 40,67.

b) Spaltung des Ketals mit Salzsäure. 18,8 g Ketal, 36 cm³ Wasser, 30 cm³ Äthanol und 1 Tropfen konz. Salzsäure wurden 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Nach Absaugen des Alkohols wurde mit Äther ausgeschüttelt. Das gewonnene Ketol siedete bei 112—115° (13 mm). Ausbeute 13 g, entspr. 89%.

Das Allophanat schmolz bei 135° (aus Methanol).

3,967 mg Subst. gaben 7,604 mg CO₂ und 2,792 mg H₂O
C₁₀H₁₈O₄N₂ Ber. C 52,16 H 7,88% Gef. C 52,31 H 7,88%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon fiel nach kurzem Erhitzen der methylalkoholischen Ansatzlösung in orange gefärbten Nadeln aus. Nach 4maligem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz das Produkt scharf bei 103°. Es handelt sich um das Derivat des 3-Methylenheptanons-(2).

3,970 mg Subst. gaben 7,981 mg CO₂ und 2,102 mg H₂O
C₁₄H₁₈O₄N₄ Ber. C 54,89 H 5,92% Gef. C 54,86 H 5,92%

3-Methylen-heptanon-(2) (XI).

a) Einwirkung von verdünntem Alkali auf den Ketoalkohol X. 13 g α -Butyl-acetäthanol wurden in 500 cm³ 2-proz. methanolischem Kaliumhydroxyd gelöst und 1 Stunde am Wasserbad erwärmt. Dann neutralisierte man das Gemisch mit 10 cm³ Schwefelsäure 1:1. Hierauf wurde das Methanol abdestilliert und der Rückstand nach Abdekantieren des Kaliumsulfats fraktioniert destilliert. Als Hauptfraktion wurden 2,75 g Öl vom Sdp. 50° (12 mm) erhalten, die aus unreinem 3-Methylenheptanon-(2) bestanden (C₈H₁₄O Ber. C 76,14, H 11,18%; Gef. C 75,33, H 11,32%). Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 103° und gab mit dem aus α -Butyl-acetäthanol direkt erhaltenen Derivat keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Einwirkung von Jod auf den Ketalalkohol IX. 9 g Äthylenketal von α -Butyl-acetäthanol wurden in Gegenwart eines Körnchens Jod in einem Vigreux-Kolben der Destillation bei 720 mm unterworfen. Das uneinheitlich siedende Produkt wurde darauf ein zweites Mal auf gleiche Art behandelt und bei 11 mm fraktioniert destilliert. Man erhielt 1. 45—55° 2,1 g; 2. 55—90° 4,0 g; 3. 140° 0,5 g. Aus Fraktion 1 wurde ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten, das nach 4maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 103° schmolz und mit dem oben beschriebenen Produkt von der Alkalibehandlung sowie dem direkt aus α -Butyl-acetäthanol erhaltenen auf Grund der Mischprobe identisch war.

3,894 mg Subst. gaben 7,841 mg CO₂ und 2,066 mg H₂O
C₁₄H₁₈O₄N₄ Ber. C 54,89 H 5,92% Gef. C 54,95 H 5,94%

Reduktion des Äthylenketals von Lävulinsäure-äthylester (XII).

Die Reduktion des ketalisierten Lävulinsäure-äthylesters¹⁾ wurde auf gleiche Weise wie diejenige der oben beschriebenen Ketalster ausgeführt. Bei einem Ansatz von 18,8 g Ketalster (0,1 Mol), 23 g Natrium (1 Mol) und 500 cm³ absolutem Alkohol erhielt man 11,3 g Ketalalkohol XIII vom Sdp. 109–110° (11 mm), entsprechend 70% Ausbeute. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 108° zeigte: $d_4^{15} = 1,0660$; $n_D^{15} = 1,4518$; M_D Ber. für C₇H₁₄O₃ 37,13, Gef. 36,98.

3,521 mg Subst. gaben 7,418 mg CO₂ und 3,062 mg H₂O
C₇H₁₄O₃ Ber. C 57,51 H 9,65% Gef. C 57,49 H 9,72%

Das Allophanat schmolz nach dreimaliger Reinigung aus Methanol bei 119°.

3,721 mg Subst. gaben 6,348 mg CO₂ und 2,290 mg H₂O
C₉H₁₆O₅N₂ Ber. C 46,54 H 6,94% Gef. C 46,56 H 6,89%

Der Ketalalkohol XIII konnte durch Erwärmen mit überschüssigem Aceton in Gegenwart von Benzolsulfosäure nicht gespalten werden. Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure in wässrig-alkoholischer Lösung trat dagegen leicht Hydrolyse ein und es bildete sich der Ketoalkohol XIV. Das wasserlösliche Ketol konnte nicht ganz rein erhalten werden, es enthielt etwas Äthylenglykol.

Äthylenketal der Acetessigsäure (XV) und Überführung ins Säurechlorid XVI.

Natriumsalz der ketalisierten Acetessigsäure. 40 g Äthylenketal des Acetessigesters (0,25 Mol) (IV), 50 cm³ 5-n. Natronlauge (0,25 Mol) und 50 cm³ Methanol wurden miteinander am Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt. Um den dabei ausfallenden Niederschlag zu lösen, fügte man noch 30 cm³ Wasser hinzu und erhitze eine weitere Stunde. Hierauf wurde das Gemisch mit 2-n. Salzsäure versetzt, bis der Neutralpunkt (Lackmus) fast erreicht war. Nach Absaugen des Methanols und des Wassers am Vakuum erhielt man 47 g eines noch feuchten Krystallkuchens von Natriumsalz. Dieser wurde aus 30 cm³ Wasser umkrystallisiert und das so gewonnene Produkt mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Man erhielt so 30,5 g reine, weisse Krystalle. Durch Eindampfen der Mutterlauge liess sich eine weitere Portion des Salzes gewinnen, so dass die Totalausbeute des bei 80–81° schmelzenden Natriumsalzes 44,5 g betrug.

Äthylenketal der Acetessigsäure (XV). 9,3 g pulverisiertes Natriumsalz der ketalisierten Acetessigsäure (0,055 Mol) wurden in einem Scheidetrichter in 200 cm³ Äther suspendiert und unter Schütteln 25 cm³ 2-n. Salzsäure (0,05 Mol) zugesetzt, wobei das Salz in Lösung ging. Die wässrige Lösung trennte man ab und extrahierte sie viermal mit total 300 cm³ Äther. Die aus den Äther-Lösungen gewonnene Säure wurde in einem Hickman-Kolben der Hochvakuum-Destillation unterworfen, wobei 5 g, entspr. 70% Äthylenketal der Acetessigsäure vom Sdp. 102–115° (0,5 mm) erhalten wurden. Nach einigem Stehen bei 0° krystallisierte die Säure.

0,1652 g verbrauchen 11,36 cm³ 0,1-n. NaOH (Phenolphthalein)
Mol.-Gew. Ber. für C₆H₁₀O₄ 146,1 Gef. 145,5

Bei der Destillation im Hochvakuum, die mit Vorteil in kleinen Portionen ausgeführt wird, tritt bereits leichtere Zersetzung ein. Dabei entsteht Aceton-äthylenketal vom Sdp. 90° (720 mm). $n_D^{17} = 1,4003^2)$.

¹⁾ M. Kühn, J. pr. [2] 156, 103 (1940).

²⁾ L. Smith und J. Lindberg, B. 64, 505, 509 (1931), geben an: Sdp. 92° (720 mm); $n_D^{17} = 1,400$.

Die Umkrystallisation der Säure vom Smp. 33° aus Petroläther bereitete Schwierigkeiten. Zur Identifizierung wurde deshalb das Benzyl-thiuroniumsalz hergestellt, das nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 143° schmolz.

3,908 mg Subst. gaben 7,675 mg CO₂ und 2,200 mg H₂O
 C₁₄H₂₀O₄N₂S Ber. C 53,83 H 6,46% Gef. C 53,60 H 6,30%

Säurechlorid XVI. 3 g Natriumsalz der ketalisierten Acetessigsäure, 2,1 g Thionylchlorid und 25 cm³ absolutes Benzol wurden bei einer Badtemperatur von 45° 1 Stunde erwärmt. Dann wurde die Lösung am Vakuum auf 10 cm³ eingengt. Hierauf versetzte man mit 20 cm³ absolutem Benzol und saugte von neuem auf ein Volumen von 10 cm³ ab. Durch fünfmaliges Wiederholen dieser Operation gelang die Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids. Nach Abnutschen des Kochsalzes erhielt man eine leicht bräunliche, konzentrierte Lösung des Säurechlorids. Ein weiterer in Äther ausgeführter Ansatz wurde zur Umsetzung mit Anilin verwendet.

Eine Lösung von 2,2 g Äthylenketal der Acetessigsäure in 15 cm³ absolutem Äther versetzte man mit 2,48 g Thionylchlorid in 25 cm³ absolutem Äther und erhitzte das Ganze 9 Stunden zum Sieden des Lösungsmittels. In das auf -10° gekühlte Gemisch wurden langsam 5,15 g Anilin, gelöst in 25 cm³ absolutem Äther, gegeben. Es schied sich dabei salzsaures Anilin aus. Dieses und das überschüssige Anilin wurden durch Schütteln mit Wasser und 2-n. Salzsäure entfernt. Zur Zerstörung der Additionsverbindung Anilin-Thionylchlorid wurde die ätherische Lösung während 24 Stunden mit 8-proz. Salzsäure geschüttelt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt zur Krystallisation bei -10° stehengelassen. Nach Umkrystallisieren aus Benzol und darauf aus Alkohol-Wasser lag der Smp. bei 85°. Das Produkt bestand aus Acetoacetanilid¹⁾. Die Ketal-Gruppe war also im Laufe der Aufarbeitung hydrolysiert worden.

3,739 mg Subst. gaben 9,312 mg CO₂ und 2,100 mg H₂O
 C₁₀H₁₁O₂N Ber. C 67,78 H 6,26% Gef. C 67,97 H 6,28%

Umsetzung eines β -Ketalesters mit Methylmagnesiumbromid.

Grignard'sche Reaktion. Aus 7,8 g Magnesium (0,32 Mol) und 30 g Methylbromid (0,31 Mol) in 120 cm³ absolutem Äther wurde eine *Grignard*-Lösung bereitet und diese bei Zimmertemperatur allmählich mit 27,5 g Äthylenketal des α -Butylacetessigesters (VIII) (0,125 Mol) in 100 cm³ absolutem Äther versetzt. Das Ganze wurde anschliessend 1½ Stunden zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Nach Zersetzen der *Grignard*-Verbindung mit 200 cm³ 20-proz. Ammonchlorid-Lösung gewann man nach der Aufarbeitung neben wenig Vorlauf 19 g, entsprechend 74% Ausbeute, Reaktionsprodukt vom Sdp. 121—126° (12 mm). Zur Entfernung der nicht umgesetzten Esteranteile wurde das Reaktionsprodukt der alkalischen Verseifung unterworfen: Eine Lösung von 8 g des obigen Produktes, 25 cm³ Methanol und 12 cm³ 5-n. Natronlauge wurde 20 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Absaugen des Methanols schüttelte man den Rückstand mit Petroläther aus. Man gewann 7,8 g tertiären Ketalalkohol XVII vom Sdp. 120—125° (11 mm), der zur Analyse nochmals fraktioniert destilliert wurde. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 123° zeigte: $d_4^{20} = 0,9829$; $n_D^{20} = 1,4551$; M_D Ber. für C₁₂H₂₄O₃ 59,95, Gef. 59,72.

3,214 mg Subst. gaben 7,850 mg CO₂ und 3,208 mg H₂O
 C₁₂H₂₄O₃ Ber. C 66,63 H 11,18% Gef. C 66,65 H 11,17%

Die Verbindung gab kein Allophanat, da die Cyansäure wasserabspaltend wirkte.

2-Methyl-3-acetyl-heptanol-(2) (XVIII). Ein Gemisch von 3,41 g Ketalalkohol XVII, 15 cm³ Methanol, 10 cm³ Wasser und 5 Tropfen konz. Salzsäure wurde während 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen neutralisierte man mit

¹⁾ L. Knorr, A. 236, 75 (1886).

Natriumhydrogencarbonat-Lösung und saugte das Methanol am Vakuum ab. Hierauf wurde der Rückstand mit Petroläther ausgeschüttelt. Aus dem Extrakt gewann man neben wenig Vorlauf 2,52 g, entspr. 93% Ausbeute, Ketoalkohol XVIII vom Sdp. 99° (11 mm). Nach nochmaliger Destillation zeigte eine Mittelfraktion: $d_4^{20} = 0,9166$; $n_D^{20} = 1,4434$; M_D Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$ 49,91, Gef. 49,86.

3,828 mg Subst. gaben 9,806 mg CO_2 und 3,960 mg H_2O
 $C_{10}H_{20}O_2$ Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,91 H 11,58%

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid erhielt man ein Umsetzungsprodukt vom Smp. 96° (aus Methanol), das nicht identifiziert werden konnte. (Gef. C 50,93, H 5,53, N 20,00%.) Mit Semicarbazid-acetat entstand ein Derivat, aus dem mit Mühe Krystalle vom konstanten Smp. 108–109° gewonnen werden konnten. Die Analysenwerte auch dieses Produktes stimmten auf keine der erwarteten Formeln. Wahrscheinlich bestand die Substanz aus einem Gemisch (Gef. C 58,49, H 9,74%).

Kondensation des Äthylenketals von Lävulinsäureester (XII) mit Oxalsäureester¹⁾.

Zu einer aus 1,6 g Natrium (0,07 Mol) und 3,5 g absolutem Äthanol frisch bereiteten Suspension von Natriumäthylat in absolutem Äther wurden 10,2 g Oxalsäurediäthylester gegeben. Hierauf tropfte man 13,2 g Äthylenketal des Lävulinsäureesters (0,07 Mol) (XII) hinzu und erwärmte das Gemisch 30 Minuten am Wasserbad. Nach 40stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und mit Salzsäure neutralisiert. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und die Äther-Lösung durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung von der überschüssigen Salzsäure und Oxalsäure befreit und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 7,96 g, entspr. 39% Äthylenketal des α -Äthoxalyl-lävulinsäureäthylesters (XX) vom Sdp. 114–117° (0,07 mm). Der Rest bestand in der Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 120° (0,2 mm) zeigte: $d_4^{17} = 1,1590$; $n_D^{17} = 1,4519$; M_D Ber. für $C_{13}H_{20}O_7$ 66,63, Gef. 67,03.

4,110 mg Subst. gaben 8,119 mg CO_2 und 2,593 mg H_2O
 $C_{13}H_{20}O_7$ Ber. C 54,16 H 6,99% Gef. C 53,91 H 7,05%

Äthylenketal von 1-Brom-butanon-(3) (XXII).

14,3 g Äthylenketal des Butanol-(1)-ons-(3) (V) wurden in 80 cm³ absolutem Äther gelöst und auf –10° gekühlt. Während einer Stunde liess man eine Lösung von 10 g Phosphortribromid (0,037 Mol) in 40 cm³ absolutem Äther hinzutropfen. Nach anderthalbstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung von der phosphorigen Säure abdekantiert und dann langsam in eine unter 0° gekühlte Lösung von 25 cm³ Pyridin und 20 cm³ absolutem Äther eingetropft. Nach Abfiltrieren des Pyridinsalzes und Entfernen des Äthers saugte man im Vakuum bei 30–40° Badtemperatur das Pyridin ab. Beim Stehenlassen bei –12° fielen erneut Pyridinsalze aus. Nach Entfernung derselben destillierte nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge bei 76° (11 mm). Die Menge betrug 9,7 g, entsprechend 41% Ausbeute. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 76° zeigte: $d_4^{20} = 1,3936$; $n_D^{20} = 1,4685$; M_D Ber. für $C_6H_{11}O_2Br$ 38,75; Gef. 38,94. Bei der Analyse wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit ein schlecht stimmender Wert erhalten ($C_6H_{11}O_2Br$ Ber. C, 36,94, H 5,68%; Gef. C 35,69, H 6,01%).

¹⁾ Dieser Versuch wurde von U. Steiner ausgeführt.

Äthylenketal von 1-Chlor-butanon-(3) (XXIV).

5 g 1-Chlorbutanon-(3) (XXIII)¹⁾, 2,5 g Äthylenglykol und 30 mg p-Toluolsulfosäure wurden in 150 cm³ Chloroform am mit Wasserabscheider versehenen Rückflusskühler gekocht. Die ganze Apparatur wurde sorgfältig gegen Wärmeverlust geschützt, damit die Badtemperatur nie über 85° gesteigert werden musste. Im Verlauf von ca. 2 Stunden schied sich die erwartete Menge Wasser aus. Nach Absaugen des Chloroforms destillierten 6,2 g der Substanz bei 87° (11 mm). Das Destillat nahm man in Äther auf, wusch die Lösung zur Entfernung des mitgerissenen Glykols dreimal mit je 10 cm³ einer gesättigten Calciumchlorid-Lösung und hierauf mit wenig Wasser. Bei der Aufarbeitung erhielt man neben 1,1 g unverändertem Chlorketon 4,3 g, entsprechend 61% des entsprechenden Ketals vom Sdp. 50–55° (11 mm). Zur Analyse wurde ein zweites Mal destilliert und eine Mittelfraktion abgetrennt. $d_4^{16} = 1,1270$; $n_D^{16} = 1,4456$; M_D Ber. für C₆H₁₁O₂Cl 35,85, Gef. 35,60.

3,912 mg Subst. gaben 6,820 mg CO₂ und 2,630 mg H₂O
C₆H₁₁O₂Cl Ber. C 47,85 H 7,36% Gef. C 47,58 H 7,52%

Das Chloracetal ist eine schwach stechend riechende Flüssigkeit, die sich im Licht langsam zersetzt.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

A. Die nach *Salmi*, bzw. *Kühn* leicht zugänglichen cyclischen Acetale bieten noch viele Möglichkeiten nützlicher Anwendung.

B. Die Reduktion der β -Ketalester nach *Bouveault-Blanc* liefert die entsprechenden β -Ketalalkohole in guter Ausbeute. Die daraus leicht erhältlichen β -Ketoalkohole sind sehr rein. Dieses Verfahren ist den bisher üblichen Darstellungsarten für β -Ketoalkohole vorzuziehen. Die Reduktion der α - und γ -Ketalester besitzt dagegen weniger Interesse.

C. Das Ketal der Acetessigsäure wurde hergestellt. Das entsprechende Säurechlorid ist unbeständig. Die β -Ketalester geben mit Methylmagnesiumbromid die erwarteten Ketalcarbinole. Acetessigester-äthylenketal reagiert nicht mit Natriumoxalester, Lävulinester-äthylenketal gibt dagegen das erwartete Kondensationsprodukt.

D. Die OH-Gruppe der β -Ketalalkohole lässt sich durch Brom ersetzen. Es wurde ein β -Chlorketal durch direkte Acetalisierung des β -Chlorketons dargestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Dargestellt durch Kondensation von Acetylchlorid und Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid, nach D.R.P. Nr. 503203, Frdl. 17, II, 2596.
