

583. Max Kauffmann: Über die Kondensation von Cyclopentanon mit Benzaldehyd.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1908.)

Die schwerlöslichen gefärbten Verbindungen der aromatischen Aldehyde mit Adipinketon und Pimelinketon hat Vorländer zuerst aufgefunden und durch Vergleich der Ringketone mit den entsprechenden acyclischen Acetonderivaten als spezifisch für die im Ring gelegene Gruppe $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ erwiesen¹⁾. Die Verbindungen sind äußerst charakteristisch durch Farbe und Schmelzpunkt und haben außer zum Nachweis der Ringketone auch zur Abscheidung von Aldehyden aus Mischungen mit Ketonen und zur Identifizierung von Adipinsäure bezw. Pimelinsäure gedient. Besonders die Verbindungen aus Cyclopentanon bilden sich leicht bei Gegenwart von Alkalilauge und sind in wasserhaltigem Alkohol schwer löslich; Dibenzal-cyclopentanon hat den konstanten Schmp. 189—190°.

Bei Gelegenheit einer physiologisch-chemischen Untersuchung über das Cholin²⁾ habe ich den Versuch gemacht, quaternäre Ammoniumbasen bei Gegenwart von Aminen mittels der Pentanonreaktion nachzuweisen. Hierbei ergab sich, daß nicht nur die starken Basen, sondern auch Ammoniak, Trimethylamin, Sodalösung usw. bei Zimmertemperatur die Kondensation herbeiführen, wenn auch etwas langsamer als 5-prozentige Natronlauge. Aber die so entstehenden Verbindungen sind in Alkohol teilweise leicht löslich und haben sehr verschiedenen Schmelzpunkt. Aus Benzaldehyd und Cyclopentanon erhielt ich statt des bei 190° schmelzenden Dibenzal-cyclopentanons je nach den Reaktionsbedingungen 1. ölige, niedrig schmelzende Verbindungen, 2. Schmp. etwa 145°, 3. Nadeln, Schmp. 159—161°, 4. Mischungen, Schmp. 120—130°, 5. Mischungen, Schmp. 160—170°. Einige der neuen Verbindungen, die auch bei der Kondensation mit äußerst verdünnter Natronlauge in der Kälte gebildet werden, haben den Charakter gesättigter Verbindungen und sind farblos, andere aber sind gelb gefärbt und gleichwohl nicht identisch mit dem bisher bekannten Dibenzal-cyclopentanon. Die höher schmelzenden Produkte geben bei Zusatz von 10-prozentiger Alkalilauge zur kalten alkoholischen Lösung, ferner beim Schütteln mit Säuren und auch beim Umkrystallisieren aus kochendem Weingeist die bekannte Fällung des gewöhnlichen Dibenzal-cyclopentanons, das in unreinem Zustande zwar niedriger (bei 183—185°) schmilzt, doch nicht die Eigenschaften der neuen Produkte annimmt. Im Gegensatz hierzu sind die Tetrahydropyrone aus Benz-

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1352, 1836 [1896]; **30**, 2261 [1897]; **31**, 1885 [1898].

²⁾ Neurolog. Zentralbl. **1908**, Nr. 6.

aldehyd und acyclischen Ketonen so beständig, daß z. B. Dibenzal-diäthylketon noch nicht dargestellt werden konnte¹⁾.

Es ergibt sich somit, daß die Alkalilauge bei der Kondensation der Ringketone mit Aldehyden nicht allzu verdünnt sein darf, wenn man die charakteristischen, schwer löslichen Diarylidenketone sucht.

Ich hatte gehofft, diese Beobachtungen weiter verfolgen zu können, ersehe aber aus einer Bemerkung von J. von Braun in diesen Berichten **41**, 2606 [1908], daß in Göttingen über den gleichen Gegenstand gearbeitet worden ist. Zu der Publikation von Wallach in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen möchte ich indessen bemerken, daß die meisten der dort als neu verzeichneten Arylidencyclopentanone bereits in der Dissertation von Curt Mentzel (Halle 1900) und diese Berichte **36**, 1499 [1903] beschrieben sind. Auch mehrere Derivate des Cyclohexanons wurden im hiesigen Laboratorium wegen ihrer krystallinisch-flüssigen Eigenschaften²⁾ dargestellt und mit denen des Cyclopentanons verglichen. Die loc. cit. von Wallach erwähnte Beziehung zwischen der Natur des Arylidenrestes und der Farbe der Säure-Additionsprodukte ist vor 13 Jahren von Vorländer und Hobohm festgestellt worden an Benzal-, Cinnamyliden-, Anisal- und Furfural-adipinketon³⁾, ferner an Benzal- und Furfural-pimelinketon.

584. Richard Lorenz und F. Kaufler:
Der Molekularzustand der geschmolzenen Salze.

(Eingegangen am 19. Oktober 1908.)⁴⁾

Die Ähnlichkeit zwischen dem elektrochemischen Verhalten der geschmolzenen Salze und der Lösungen läßt es als sicher erscheinen, daß in beiden Fällen ein analoger molekularer Zustand vorliegt, und es erhebt sich die weitere Frage, inwieweit die Gesetze und Theorien, die im Anschlusse an die grundlegende Theorie von Arrhenius für die wäßrigen Lösungen aufgestellt wurden, auf die geschmolzenen Salze übertragbar sind. Bei den Lösungen nimmt man fast allgemein

¹⁾ Vorländer und F. Wilcke, diese Berichte **31**, 1886 [1898]; Ann. d. Chem. **341**, 48 [1905]; Japp und Maitland, Journ. Chem. Soc. **1904**, 1473.

²⁾ Bertleff, Diss. Halle S., 1908. Diese Berichte **40**, 1421 [1907]; Monographie über kr.-fl. Substanzen S. 57, 60 und 64 [1907].

³⁾ Vergl. auch Hayakawa, Diss. Halle, 1905. Diese Berichte **36**, 1476, 3545 [1903]; **37**, 1653 [1904].

⁴⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Züricher Chemischen Gesellschaft vom 13. Juli 1908.