

Aether. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers im Vacuum erhält man ein bräunliches Oel und Krystalle, die nach wenigen Tagen im Exsiccator oder auch beim Abpressen auf dem Thonteller zerfließen; erhalten 7 g.

Das Hydroxylaminderivat entsteht beim Kochen einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung von 2.5 g Keton und 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin; farblose Nadeln aus Alkohol; Schmp. 126—127°.

$C_{17}H_{13}NO$ . Ber. C 82.6, H 5.3, N 5.7.

Gef. » 82.4, » 5.9, » 5.9.

Mol.-Gew. in Benzollösung: Ber. 247. Gef. 233.

### 275. Curt Mentzel: Verbindungen aromatischer Aldehyde mit Cyclopentanon<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. April 1903; mitgetheilt in der Sitzung von O. Diels.)

Das Cyclopentanon (Adipinketon) lässt sich mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart alkoholisch-wässriger Alkalilauge so überraschend leicht condensiren, dass man die Reaction zum Nachweis der Aldehyde verwenden kann. Die Condensationsproducte krystallisiren gut und sind in Alkohol wenig löslich; die Verbindung aus Bittermandelöl schmilzt bei 188°, aus Zimmt- oder Cassia-Oel bei 225° aus Anisaldehyd bei 212°, aus Cuminal bei 143°, aus Furfurool bei 163° (uncorr.). Vor Oxim- und Hydrazin-Proben hat diese von Vorländer<sup>2)</sup> aufgefundene Pentanonreaction den Vortheil, dass sie durch Anwesenheit von Ketonen und aliphatischen Aldehyden nicht beeinflusst wird. Ketone reagiren kaum mit Pentanon oder geben ebenso wie aliphatische Aldehyde ölige, in Alkohol mehr oder weniger leicht lösliche Producte. Ein Nachtheil der Reaction besteht darin, dass sich die Aldehyde aus den Condensationsproducten nicht gut wieder abscheiden lassen.

In theoretischer Hinsicht hat die Pentanonreaction insofern einiges Interesse, als durch Untersuchungen<sup>3)</sup> von Vorländer, K. Hobohm und F. Wilcke nachgewiesen wurde, dass ein hydrirter fünf- oder sechs-gliedriger Ring einen ausgesprochen chromophoren Charakter hat; Dibenzaldiäthylketon ist fast farblos, und die

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation des Verfassers; Halle, 1900.

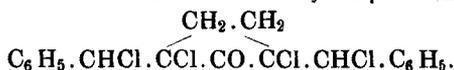
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1837 [1896]; 31, 1885 [1898].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1352 [1896]; 30, 2261 [1897]; 31, 1886 [1898].

Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kaum gefärbt; Dibenzal-cyclo-Pentanon und -Hexanon sind dagegen citronengelb und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothoranger Farbe auf. Man kann daraus schliessen, dass durch Ringbildung die chemische und physikalische Activität zunimmt, und dass ein grosser Theil derjenigen Reactionsfähigkeit, welche man bei cyclischen, mit Doppelbindungen versehenen Substanzen findet, nicht diesen Doppelbindungen, sondern der ringförmigen Structur zuzuschreiben ist<sup>1)</sup>.

Ich habe die von Hobohm<sup>2)</sup> begonnene Untersuchung fortgeführt.

Tetrachlorid des Dibenzal-cyclopentanons,



Man leitet in eine Mischung des Dibenzalketons und der fünf-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff trocknes Chlor unter Eiskühlung ein. Das gelbe Keton geht zunächst in Lösung, dann entfärbt sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit entsteht ein weisser Niederschlag des Tetrachlorids. Nach dem Verdunsten des Chlorkohlenstoffs hinterbleibt eine weisse, körnige Masse desselben Chlorids. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln, aus Eisessig in Blättchen. Ausbeute: 12 g aus 10 g Dibenzalketon.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{OCl}_4$ . Ber. C 56.7, H 4.0, Cl 35.3.

Gef. » 56.2, » 4.2, » 35.1.

Das Tetrachlorid schmilzt unter Zersetzung bei etwa 185° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Farbreaction.

Reduction des Dibenzal-cyclopentanons.

Bei der Reduction des Ketons mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht eine farblose, amorphe Substanz, in welcher man ein Dibenzyl-pentanon hätte vermuthen können. Hobohm hat diese Substanz, die nicht scharf bei etwa 95° schmilzt, bereits analysirt. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigt nun, dass die Verbindung höher molekular ist, und dass bei der Reduction mehrere Moleküle des Ketons zusammentreten. Gefunden in Naphtalinlösung 781; berechnet 264.

Ammoniak und Dibenzal-cyclopentanon. Verbindung  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}$ .

In der Kälte reagirt das Dibenzalketon nicht mit alkoholischem Ammoniak. Eine Reaction bemerkt man erst, wenn das Keton mit der zehnfachen Menge gesättigten alkoholischen Ammoniaks sechs Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt wird. Es entsteht eine gelbe, grünlich fluorescirende Flüssigkeit neben unverändertem Dibenzal-

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 320, 71 und 118 [1902].

<sup>2)</sup> Dissertation Halle, 1897; F. Wilcke, Dissertation Halle, 1900.

keton. Es wurde nun die Temperatur auf 150° gesteigert und die Menge des alkoholischen Ammoniaks auf das Zwölfwache des Ketons vermehrt. Nach dem Erkalten hatte sich eine neue Verbindung ausgeschieden, deren Krystalle eine andere Form und eine dunklere Farbe als diejenigen des ursprünglichen Ketons besaßen. Aus 30 g Dibenzalketon erhält man 15–16 g Rohproduct, welches mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus kochendem, absolutem Alkohol gereinigt wird.

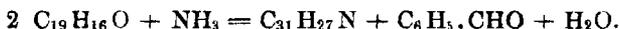
Die Verbindung bildet gelbe, säulenförmige Krystalle und schmilzt bei 237°. Sie löst sich schwer in Alkohol, sehr schwer in Aether und Petroläther, leichter in Benzol und Eisessig, am besten in Chloroform, etwa 1:50. Alle diese Lösungen, besonders die Lösung in concentrirter Schwefelsäure, sind gelb oder orange gefärbt und fluoresciren prachtvoll blau oder grün.

$C_{31}H_{27}N$ . Ber. C 90.1. H 6.5. N 3.4.  
Gef. » 90.0, 90.3, 90.1, 90.0. » 6.3, 6.6, 6.6, 6.6. » 3.4, 3.5.

Mol.-Gew. in Naphtalinlösung

Ber. 413. Gef. 416.

Eine Verbindung  $C_{31}H_{27}N$  kann nach folgender Gleichung entstanden sein:

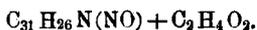


Der hiernach zu erwartende Benzaldehyd befindet sich in Form verschiedener Ammoniakderivate in der alkoholisch-ammoniakalischen Mutterlauge.

Die bläuliche Fluorescenz einer Chloroformlösung der Verbindung  $C_{31}H_{27}N$  verschwindet auf Zusatz von in Chloroform gelöstem Brom, und es scheidet sich eine bromhaltige Verbindung in Form kleiner, gelber Krystalle aus (30 pCt. der angewandten Substanz). Die Menge des ohne Bromwasserstoffabspaltung aufgenommenen Broms entspricht einem Molekül Brom für ein Molekül  $C_{31}H_{27}N$ . Die Verbindung wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen analysirt. Ein grosser Theil derselben befindet sich im Filtrat und kann durch Abdunsten des Chloroforms nach Zusatz von etwa der Hälfte des Gewichts Eisessig gewonnen werden. Intensiv gelb gefärbte, mikroskopisch kleine Krystallnadeln; schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; aus einer Mischung von Chloroform und Eisessig lässt sich das Bromadditionsproduct, wenn auch schwierig, umkrystallisiren. Es färbt sich bei etwa 270° braun und schmilzt oberhalb 300°. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich.

$C_{31}H_{27}NBr_2$ . Ber. N 2.5, Br 27.9.  
Gef. » 2.6, » 27.6.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Essig gelöste Verbindung  $C_{31}H_{27}N$  entsteht eine Nitrosoverbindung, die wahrscheinlich 1 Mol. Essigsäure aufgenommen hat; die Essigsäure entweicht nicht im Vacuum über Natronkalk.



Ber. C 78.9, H 6.0, N 5.6.

Gef. » 78.8, 78.8, 78.5, » 6.3, 5.9, 5.7, » 5.6, 5.5, 5.6.

Die Nitrosoverbindung bildet mikroskopisch kleine, gelb gefärbte Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 210—215°.

#### Dicuminal-cyclopentanon.

Zu einer Lösung von 5 g Cuminaldehyd in 50 g Alkohol und 40 g Wasser fügt man 1.7 g Adipinketon und 5 g 10-procentige Kalilauge. Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen ist aus dieser Mischung die gelbe Cuminalverbindung ausgefallen. Sie wird mit 40-procentigem Weingeist ausgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt; lange, platte, gelb gefärbte Nadeln; Schmp. 143°; in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

$C_{25}H_{26}O$ . Ber. C 87.2, H 8.1.

Gef. » 87.1, » 8.3.

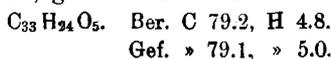
#### Disalicylal-cyclopentanon.

10 g Salicylaldehyd werden mit 28 g 10-procentiger Natronlauge geschüttelt und nach Zusatz von 300 g Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Man fügt portionweise eine Lösung von 3.5 g Cyclopentanon in 25 g Weingeist abwechselnd mit 50 ccm 10-procentiger Natronlauge hinzu und lässt die Mischung acht Tage bei Zimmertemperatur stehen. Während dieser Zeit färbt sich die anfangs gelbe Lösung dunkelroth, und das Natriumsalz der neuen Verbindung scheidet sich in rothen, glänzenden Krystallen aus. Das Salz ist in Wasser und Alkohol löslich, weniger in Alkalilauge; durch Wasser wird es zum Theil in Alkali und gelbes Disalicylal-keton zerlegt, welches auf Zusatz von Essigsäure zur wässrigen Lösung ausfällt. Man löst den Niederschlag in kochendem Weingeist, verdünnt in der Hitze mit so viel Wasser, als hinzugefügt werden kann, ohne dass eine Fällung eintritt, und gewinnt beim Erkalten gelbe bis röthlichgelbe, tafelförmige Krystalle. Das so erhaltene Product enthielt zum Theil Krystallalkohol. Es wurde anfangs im Vacuumexsiccator, dann bei 80° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei etwa 190°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth gefärbt.

$C_{19}H_{16}O_3$ . Ber. C 78.1, H 5.5.

Gef. » 78.0, » 5.6.

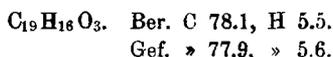
Die Dibenzoylverbindung des Disalicylalketons entsteht beim Schütteln der alkalischen Lösung des rothen Natriumsalzes mit Benzoylchlorid; kleine, gelbliche Nadeln aus Alkohol; Schmp. 179°



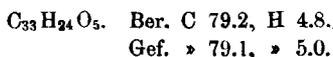
*p*-Dioxydibenzal-cyclopentanon.

Zur Darstellung der *p*-Dioxydibenzalverbindung wurde ebenso verfahren wie bei der Orthoverbindung. Die alkalische Lösung ist roth gefärbt. Krystallinische Abscheidung eines Salzes erfolgt nicht. Durch Ansäuern mit Essigsäure wird die Verbindung ausgefällt und durch Abdunsten ihrer concentrirten, alkoholischen Lösung in Form kleiner, gelber Nadeln rein erhalten. Ausbeute 63 pCt. der Theorie.

Sie färbt sich gegen 270° dunkelbraun und schmilzt oberhalb 300°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine violette Lösung.



Die Dibenzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln; Schmp. 229°.

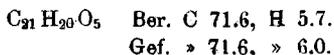


Die bekannte Regel, dass von isomeren Farbstoffen derjenige am stärksten gefärbt ist, welcher das Hydroxyl in grösster Nähe des Chromophors enthält, findet man auch bei diesen Verbindungen bestätigt. Die *o*-Dioxyverbindung aus Salicylaldehyd ist orange, während das *p*-Dioxyketon rein gelb gefärbt erscheint.

Die Orthooxyverbindung ist kein Beizenfarbstoff; sie färbt sowohl ungebeizte als mit Chromoxyd oder Aluminiumoxyd gebeizte Wolle in schwach essigsaurer, kochender Lösung orangegelb. Beim Belichten verblasst die Färbung schon nach wenigen Tagen. Die *p*-Verbindung färbt Wolle gleichfalls gelb; die Färbung ist sehr lichtecht.

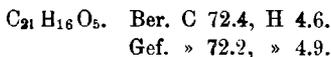
Divanillal-cyclopentanon.

Die Verbindung entsteht aus Vanillin und Ketopentamethylen in Gegenwart von Alkalilauge. Sie wird mit Essigsäure ausgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt; durchsichtige, gelbe, säulenförmige Krystalle, welche an der Luft oder beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von Krystallalkohol undurchsichtig werden und eine röthliche Farbe annehmen. Schmp. 210°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau gefärbt.



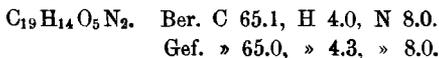
## Dipiperonal cyclopentanon.

Die Verbindung krystallisirt aus einer Lösung von Piperonal und Ketopentamethylen in der 10-fachen Menge 95-procentigen Alkohols auf Zusatz von wenig Kalilauge während ca. 1½-stündigem Stehen aus. Man gewinnt sie aus einer Eisessiglösung in dunkelgelben, prismatischen Tafeln. Schmp. 250°. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

*m*-Dinitrodibenzal-cyclopentanon.

Aus einer mit Eis gekühlten Lösung von 18 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 5 g Keton in ca. ½ L 50-procentigem Weingeist und 18 g 5-procentiger Natronlauge fällt das Condensationsproduct während 2½-stündigem Stehen aus. Es wird durch Absaugen von der dunkelbraunen, alkalischen Mutterlauge getrennt und mit 20-procentigem Alkohol, welcher 10 pCt. Essigsäure enthält, und später zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 66 pCt. der Theorie.

Vor dem Umkrystallisiren erwies es sich als zweckmässig, den Körper mit wenig Benzol auszukochen, welches die färbenden Verunreinigungen aufnimmt. In Eisessig löst er sich beim Erwärmen leicht auf und giebt nach dem Verdunsten desselben gelbe, sichelförmige Krystalle. Auch aus Benzol lässt er sich umkrystallisiren. Schmelzpunkt nach vorhergehendem Sintern bei 209°; orangegelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure.



Das Tetrabromid der *m*-Dinitroverbindung entsteht, wenn man zu einer Lösung des Ketons in Chloroform trocknes Brom in geringem Ueberschuss hinzufügt. Die braune Flüssigkeit bleibt bei Zimmertemperatur drei Tage stehen. Beim Verdunsten des Chloroforms an der Luft erhält man ein theils krystallinisches, theils harziges Product, welches aus kochendem Eisessig oder Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Ausbeute: 6.9 g Tetrabromid aus 5.2 g Keton. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei etwa 178°. Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt das Bromid keine Farbreaction.

*p*-Dinitrodibenzal-cyclopentanon.

Man löst 36 g *p*-Nitrobenzaldehyd unter Erwärmen in 700 g Weingeist, verdünnt mit 700 ccm Wasser und versetzt mit 10 g Adi-

pinketon. Man kühlt dann schnell ab und lässt unter guter Kühlung durch Einwerfen von Eisstückchen 38 g einer 5-procentigen Natronlauge einfließen. Nach ca. 2½-stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Condensationsproduct abfiltrirt. Erhalten: 31 g. Vor dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol kocht man das Product mit wenig Benzol oder Schwefelkohlenstoff aus.

Die *p*-Verbindung gleicht in Farbe und Krystallgestalt der *m*-Verbindung; Schmelzpunkt etwa 240° nach vorhergehender Zersetzung.

$C_{19}H_{14}O_5N_2$ . Ber. C 65.1, H 4.0, N 8.0.

Gef. » 64.9, » 4.2, » 8.3.

### Disazofarbstoffe aus *p*-Diamidodibenzal-cyclopentanon.

Die Reduction der Nitro- zu Amido-Ketonen ohne Zerstörung der Chromophore gelingt mit Zinnchlorür und Salzsäure.

10 g *p*-Dinitrodibenzalketopentamethylen werden mit einer Lösung von 52 g Zinnchlorür in rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der Mischung sich in Wasser klar auflöst. Man entfernt aus der mit Wasser auf 1½ L verdünnten Flüssigkeit das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dampft nach dem Filtriren auf dem Wasserbade ein. Man erhält so eine braune Lösung des salzsauren Salzes der Base; diese selbst fällt beim Uebersättigen mit Kalilauge als anfangs hellbräunlicher, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser zu einer hornartigen, dunkelbraunen Masse eintrocknet. Auf die Reindarstellung der Verbindung wurde verzichtet, da sie sich nicht umkrystallisiren liess. Die bräunliche Lösung des salzsauren Salzes wird nicht mit Zinnchlorür, wohl aber mit Zinkstaub beim Erwärmen entfärbt. Wolle färbt sich in der schwach sauren (essigsäuren) Lösung der Base braun.

Die Lösung des salzsauren Salzes diente zur Darstellung der Disazofarbstoffe.

Die Lösung verschiedener Naphtylamin- und Naphtol-Sulfosäuren in überschüssiger Natronlauge wird mit der aus 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit und 1 Mol.-Gew. salzsaurem *p*-Diamidodibenzalketon erhaltenen Diazochloridlösung vermischt. Der Disazofarbstoff fällt auf Zusatz von Kochsalz als Natriumsalz fast vollständig aus:

I. Orangefarbstoff aus  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2$ -sulfosäure; löslich in Wasser mit orangerother Farbe; die freie Sulfosäure fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wässrigen Lösung als voluminöser, blauvioletter Niederschlag aus.

II. Orangefarbstoff aus  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_3$ -sulfosäure; löslich in Wasser mit gelboranger Farbe; die freie Sulfosäure ist ein wenig röthlicher gefärbt als das Natriumsalz.

III. Rothvioletter Farbstoff aus  $\alpha_1$ -Naphthol- $\alpha_2$ -sulfosäure; löslich in Wasser mit rothvioletter Farbe; die Lösung in Natronlauge ist purpurroth gefärbt.

Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Bade: I. rothorange, II. gelborange, III. rothviolett. Die Färbungen sind zwar recht lichtbeständig und waschecht, aber wegen ihrer stumpfen Nuance werthlos.

Disazofarbstoffe aus *m*-Diamidodibenzal-cyclopentanon.

In gleicher Weise wurde eine salzsaure Lösung des *m*-Diamidoketons durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure aus der *m*-Dinitroverbindung dargestellt, mit Natriumnitrit diazotirt und in alkalischer Lösung mit den Sulfosäuren gekuppelt. Die Farbstoffe sind den entsprechenden Isomeren aus dem *p*-Amidoketon ähnlich, aber heller und stumpfer in der Nuance.

#### 276. August Klages: Ueber das Methylenamino-acetonitril.

(Eingegangen am 27. April 1903.)

Das Methylenaminoacetonitril,  $(\text{CH}_2:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CN})_2$ , ist im Jahre 1894 von Jay<sup>1)</sup> und Curtius aus Formaldehyd und Cyanammonium erhalten worden. Es zeichnet sich aus durch seine leichte Ueberführbarkeit in Derivate des Glykocolls. Aus diesem Grunde ist es auch vielfach als Ausgangsmaterial im Bonner und Heidelberger Institute auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Curtius dargestellt worden. Die damit arbeitenden Herren haben durch Abänderungen der von Curtius ursprünglich gegebenen Vorschrift eine Erhöhung der Ausbeute angestrebt, sind aber im allgemeinen nicht erheblich über die von Curtius erhaltenen 35 pCt. der theoretischen Menge hinausgelangt.

Ich hatte Gelegenheit, mich vor einiger Zeit mit dem Methylenaminoacetonitril<sup>2)</sup> zu beschäftigen, und habe im Anschluss an diese Untersuchungen mich damit befasst, die besten Bedingungen für die Bildung dieser ausgezeichnet krystallisirenden Substanz aufzufinden. Es ist mir gelungen, die Ausbeute an Methylenaminoacetonitril bei Einhaltung der nachstehenden Vorschrift auf rund 60—62 pCt. der theoretischen Menge zu bringen, sie also so zu steigern, dass das Methylenaminoacetonitril von Curtius und Jay, neben der Chlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 59 [1894].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 192 [1902].