

Darstellung von Benzal-menthon<sup>1)</sup>.

In ein Gemisch von 14.4 g Menthon und 10.6 g frisch destilliertem Benzaldehyd wurde unter Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die nebenher auftretende Halochromie wirkt nicht störend. Nach eintägigem Stehen ist das Reaktionsgemisch erstarrt. Die Kristalle wurden in einer Porzellanschale mit verd. Natronlauge verrieben, auf der Nutsche mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Man erhält so ein wenig gelb gefärbtes Produkt<sup>2)</sup>, das sofort verarbeitet werden kann. Die Ausbeute ist quantitativ. 25 g dieser Verbindung wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert und zu einer Lösung von 2 g Natrium in 100 ccm Alkohol hinzugegeben. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß haben sich die Komponenten umgesetzt, und eine reichliche Menge Kochsalz ist zur Abscheidung gelangt. Der Alkohol wird vorteilhaft durch Wasserdampf abgeblasen und der Kolbenrückstand ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten ein bräunlich gefärbtes Öl, das im Vakuum unter 8 mm Druck bei 182—183° siedet. Ausbeute an reinem Benzal-menthon = 19.8 g.

Eine  $\frac{1}{1000}$ - und  $\frac{1}{10000}$ -Lösung in optisch reinem Alkohol, mit dem bereits erwähnten Ultraviolett-Spektrographen aufgenommen, zeigt die graphische Auswertung der Absorption in der Tabelle I.

Leipzig, im Februar 1921.

### 173. Arno Müller: Ein neuer Fall von Anisotropie im Schmelzpunkt.

(Eingegangen am 11. Februar 1921.)

Das Auffinden von im Schmelzpunkt anisotrop erscheinenden Verbindungen bietet heute nach den zahlreichen und umfassenden Arbeiten von O. Lehmann und D. Vorländer nichts wesentlich Neues mehr.

Gelegentlich der Darstellung von Dianisal-cyclohexanon, dessen ich bei einer durch Hrn. Geheimrat A. Hantzsch angeregten und unter seiner Leitung ausgeführten Arbeit benötigte, fiel mir eine Unstimmigkeit bei dem von O. Wallach<sup>3)</sup> angegebenen Schmp. 159° auf.

<sup>1)</sup> B. 29, 1599 [1896].

<sup>2)</sup> Auch das HCl-Additionsprodukt des Menthons ist keineswegs eine stabile Verbindung, wie es zunächst kurz nach der Darstellung den Eindruck macht, sondern es erleidet nach wenigen Wochen — besonders am Licht — vollkommene Zersetzung.

<sup>3)</sup> Terpene und Campher, 1909, S 427.

Das Derivat stellte ich so dar: 1 g frisch destilliertes Cyclohexanon und 2.8 g über die Bisulfit-Verbindung gereinigter Anisaldehyd wurden in 7.5 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm 8-proz. Natronlauge versetzt. Nach eintägigem Stehen war das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und aus 250 ccm heißem Alkohol umgelöst. Beim ruhigen Abkühlen der alkoholischen Lösungen erhält man die Verbindung in prachtvollen, zarten, gelben, dichroitischen Nadeln.

0.2000 g Subst.: 0.5793 g CO<sub>2</sub>, 0.0235 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 79.04, H 6.59.

Gef. > 79.00, > 6.52.

Wurde die Verbindung erhitzt, so beobachtet man zunächst bei 160—161° eine völlige Verflüssigung; jedoch zeigte der Schmelzfluß ein trübes Aussehen. Bei langsamem Steigern der Temperatur trat schließlich scharf bei 171° eine Klärung ein. Offenbar lag hier ein neuer Fall von Anisotropie im Schmelzpunkt vor<sup>1)</sup>. Bei sorgfältiger Darstellung mit ganz reinen Ausgangssubstanzen und wiederholtem Umlösen aus Alkohol blieb das Ergebnis das gleiche.

Hr. Geheimrat F. Rinne — vom hiesigen mineralogischen Institut — war so freundlich, das Dianisal-cyclohexanon optisch zu untersuchen, und sein Befund bestätigt meine Vermutungen. Nach seinen Angaben ist das Präparat für den Vorlesungsversuch vorzüglich geeignet, da es ein relativ großes Anisotropie-Intervall (10°) im Schmelzfluß zeigt. Abgesehen von der viel schöneren Projektion im Polarisationsmikroskop, kann man die Demonstration der beiden Schmelzpunkte auf einem Uhrglas leicht und für einen größeren Hörerkreis weit sichtbar durchführen.

Die Untersuchung von Cyclohexanon-Derivaten<sup>2)</sup> nach dieser Richtung behalte ich mir vor.

Leipzig, Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Die Annahme, daß ein Stereoisomeres vorliegt, wie solche bei dem Cyclopentanon nach den Untersuchungen von Hans Stobbe (B. 42, 921—928 [1909]), bekannt sind, ist wohl berechtigt, aber in diesem Falle, bei der wiederholten Reinigung der Verbindung, auszuschalten.

<sup>2)</sup> Dianisal-cyclopentanon zeigt — nach obiger Methode dargestellt — keine Anisotropie im Schmelzfluß und in Übereinstimmung mit O. Wallach (Terpene und Campher, 1909, S. 418) den Schmp. 215°.