

258. D. Vorländer: Über krystallinisch-flüssige Eigenschaften der α -ungesättigten Ketone.

(Eingegangen am 6. August 1921.)

In diesen Berichten 54, 1481 [1921] veröffentlicht Arno Müller eine Mitteilung über angeblich neue krystallinisch-flüssige Eigenschaften des Dianisal-cyclohexanons. Ich habe die krystallinisch-flüssige Natur dieses Ketons bereits in B. 44, 1421 und 4534 [1907], sowie in der Monographie über krystallinisch-flüssige Substanzen (Stuttgart, Enke, 1908) als enantiotrop angeführt. Die Übergangspunkte fand ich bei 160° und 173° in naher Übereinstimmung mit Müller: 160° und 171°.

Beim *p, p'*-Diäthoxy-dibenzal-cyclohexanon (M. E. Huth, Dissert., Halle 1909) ist das Existenzgebiet der krystallinischen Flüssigkeit etwas größer: Übergangspunkte 145° und 176°.

Bei den Cyclohexanon-Abkömmlingen ist der Einfluß der Seitenkette von Bedeutung. Daß die Seitenketten in *meta*- und *ortho*-Stellung bei aromatischen Verbindungen den krystallinisch-flüssigen Zustand herabdrücken, ist an so vielen Beispielen festgestellt worden, daß die Erweiterung der Versuche unnötig erschien. Wesentlich ist nun, daß auch Methyl seitlich am hydroaromatischen Ring hindernd wirkt. In der Tabelle auf S. 2262 sind die von uns geprüften Verbindungen zusammengestellt. Die Darstellung der Produkte geschah durch Kondensation der Aldehyde mit den Ketonen in alkoholischer, schwach alkalischer Lösung.

Man erkennt deutlich, wie sowohl 4-Methyl als auch 3-Methyl die entsprechenden enantiotropen Grundformen monotrop krystallinisch-flüssig machen, also schwächen¹⁾. 2-Methyl-cyclohexanon gibt keine krystallinisch-flüssigen Aryliden-Verbindungen.

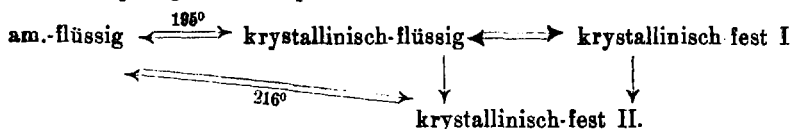
Dianisal-cyclopentanon liefert gleichfalls eine anisotrope Schmelze; die entgegenstehende Angabe Müllers beruht auf einem Irrtum. Die aus Alkohol krystallisierte Verbindung schmilzt zunächst bei 216° (korr.); kühlt man die so erhaltene amorphe Schmelze ab, so erscheint eine monotrope krystallinische Flüssigkeit, dann bei stärkerer Unterkühlung krystallinisch-fest I und bei geringer Unterkühlung krystallinisch-fest II. Unter dem Heizmikroskop ist krystallinisch-fest I leicht zu sehen: krystallinisch-fest I ist enantiotrop krystallinisch-flüssig; der 1. Schmp. war im Röhrchen nicht zu bestimmen, doch liegt er tiefer als 190°, der 2. Schmp. (Klärungspunkt) ist bei

¹⁾ Über den verschiedenen Grad des krystallinisch-flüssigen Zustandes, vergl. B. 41, 2037 [1908].

Aryliden-	methyl-	cyclohexanon-1	dargestellt von
Dibenzal-	—	aus Alkohol gelbe Tafeln, Schmp. 118°, nicht krystallinisch-flüssig	Vorländer und Hobohm, B. 29, 1840 [1896]
Dianisal-	—	aus Alkohol gelbe prism. Krystalle, enantiotrop krystallinisch-flüssig; Schmp. I 160°, II 173°	Wallach, A. 346, 126 Bertleff, Dissert., Halle 1908, Janecke
Di- <i>p</i> -äthoxybenzal-	—	aus Alkohol gelbe prism. Krystalle, enantiotrop krystallinisch-flüssig; Schmp. I 146°, II 176°	M. E. Huth, Dissert., Halle 1909
Di- <i>p</i> -cyanbenzal-	—	aus Alkohol + Pyridin, bräunlich gelbe Nadeln, nicht krystallinisch-flüss., Schmp. gegen 224°	M. E. Huth, Dissert., Halle 1909
Di- <i>p</i> -phenylbenzal-	—	aus Chloroform + Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. etwa 246°, geringe Zersetzung, enantiotrop krystallinisch-flüssig, 2 krystallinisch-feste Formen	Bertleff
Dibenzal-	4-methyl ¹⁾	gelbe Nadeln, Schmp. 98°, nicht krystallinisch-flüssig	Wallach, A. 346, 252; Huth
Dianisal-	4-methyl	gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 148°, in Tropfen monotrop krystallinisch-flüssig, bleibt lange unterkühlt	Huth
Di- <i>p</i> -äthoxybenzal-	4-methyl	gelbe Nadeln, Schmp. 131°, in Tropfen monotrop krystallinisch-flüssig, 2 krystallinisch-feste Formen	Huth
Dibenzal-	3-methyl ¹⁾	gelbe Blätter aus Alkohol, nicht krystallinisch-flüssig, Schmp. 122°; (ältere Präparate Schmp. 114°)	Wallach, A. 346, 253 B. 29, 1597 [1896]; Huth, Janecke
Dianisal-	3-methyl ¹⁾	gelbe Nadeln, Schmp. 123° auch 114°, monotrop krystallinisch-flüssig	Haller, C. r. 136, 1222; Huth
Di- <i>p</i> -äthoxybenzal-	3-methyl	Nadeln aus Alkohol, Schmp. 130°; monotrop krystallinisch-flüssig oder enantiotrop krystallinisch flüssig mit kurzem Existenzgebiet	Huth, Janecke

¹⁾ Die Methyl-cyclohexanon-Präparate stammten von Poulenc freres, Paris, und hatten konstanten Siedepunkt. Die Schmelzpunkte der methylierten Verbindungen zeigten zuweilen Abweichungen von den in der Literatur angegebenen Zahlen; vergl. B. 41, 3726 [1908].

195°: krystallinisch-fest II ist identisch mit dem aus Alkohol gewonnenen ursprünglichen Präparat:



Bei anhaltendem Erhitzen im Bade wird das Dianisal-cyclopentanon ebenso wie die anderen Arylidenketone etwas gebräunt und zersetzt.

In der folgenden Tabelle sind einige Diaryliden-cyclopentanon-Abkömmlinge zusammengestellt.

Aryliden-	cyclopentanon	dargestellt von
Dibenzal- Dianisal-	Schmp. gegen 192°; nicht krystallinisch-flüssig gelbe prism. Krystalle, 2 krystallinisch-feste Formen; enantiotrop krystallinisch-flüssig und monotrop krystallinisch-flüssig, Schmp. 216°. Klärungspunkt 195°; Tetrabromid: weiße Nadeln, Schmp. gegen 166° unter Zersetzung, nicht krystallinisch-flüssig	Vorländer u. Hobohm Vorländer und Hobohm
Di- <i>p</i> -äthoxybenzal-	gelbe Tafeln; enantiotrop krystallinisch-flüssig; 2 krystallinisch-flüssige Formen, zäh- und dünnflüssig, Schmp. 189°, 194°, 200°	Vorländer
Di- <i>p</i> -phenylbenzal-	gold-gelbe Blättchen aus Benzol, zersetzt sich über 240°.	Bertleff
Di-cinnamyliden-	sintert gegen 190° und schmilzt unter Braunfärbung bei 228°; nicht krystallinisch-flüssig	Vorländer und Hobohm
Di- <i>m</i> -kresolmethyl-äther-aldehyd-	gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmp. gegen 144°; nicht krystallinisch-flüssig, 2 feste Formen	Wolferts, Dissert., Halle 1909
Di- <i>o</i> -kresolmethyl-äther-aldehyd-	gelbe Blättchen aus Benzol und Alkohol, Schmp. 176°; monotrop krystallinisch-flüssig an kleinen unterkühlten Tropfen; 2 feste Formen	Wolferts
Di- <i>p</i> -phenoxybenzal-	schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. gegen 224°; nicht krystallinisch-flüssig	Wolferts
Di- <i>a</i> -naphtholäthyl-äther- <i>a</i> -aldehyd-	gelbrote Nadeln aus Alkohol, Schmp. 194°; nicht krystallinisch-flüssig	Wolferts
Di- <i>p</i> -acetyloxybenzal-	Schmp. gegen 240°; monotrop krystallinisch-flüssig, 2 feste Phasen	Vorländer
Di- <i>p</i> -benzoyloxybenzal-	enantiotrop krystallinisch-flüssig, Schmp. I 234°, II 236°, 2 feste Phasen, Zersetzung	Vorländer, C. Menzel, B. 30, 1503 [1897]

Terephthalaldehyd (1 Mol.) vereinigt sich in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Cyclopentanon (1 Mol.) zu einer gelben, krystallinischen, doch unschmelzbaren Verbindung, bei welcher beim Erhitzen ein Übergangspunkt nicht wahrnehmbar ist.

Im allgemeinen sind die krystallinisch-flüssigen Eigenschaften der α -ungesättigten Ketone nicht stark. Man erkennt das an den verhältnismäßig kleinen Existenzgebieten der enantiotropen Formen und daran, daß Benzal- und Cinnamyliden-Verbindungen nicht krystallinisch-flüssig sind.

Aus dem Vergleich der Aryliden-ringketone mit den nicht ringförmigen α -ungesättigten Ketonen, welche nicht oder höchst selten krystallinisch-flüssig auftreten¹⁾, ergibt sich, daß der Ring die krystallinisch-flüssigen Eigenschaften steigert, und zwar wirkt der Sechsring stärker als der Fünfring. Das Dianisalcycloheptanon (Dianisal-suberon) ist nicht krystallinisch-flüssig (Schmp. 176°). Eine ähnliche Steigerung durch Ringschließung wird ersichtlich beim Vergleich von *p*-Abkömmlingen des Äthylen-dianilins mit denen des Diphenyl-piperazins²⁾ oder auch aus dem Vergleich von Azo- mit Azoxyverbindungen. Die theoretische Deutung dieser Verhältnisse — Vergleich des Kohlenstoff-Ringes mit einer C=C-Bindung, Hinderung der Beweglichkeit in der Kette durch den Ring — ist naheliegend und in der angeführten Monographie erörtert worden³⁾. Daß die 5- und 6-Ringe sich verschieden verhalten, kann zusammenhängen mit der verschiedenen großen Ablenkung der Arylidenreste aus der geraden Linie, mit dem Ringwinkel oder mit der Verzerrung des Ringes; auch energetische Verhältnisse sind nicht ausgeschlossen; vergl. B. 43, 3133 [1910]. Bemerkenswert bleibt, daß bei den beschriebenen cyclischen Abkömmlingen *meta*-Verbindungen vorliegen, während krystallinisch-flüssige Abkömmlinge von aromatischen *meta*-Substitutionsprodukten im Mittelteil eines langgestreckten Moleküls sich bis jetzt nicht haben aufbauen lassen. Nur wenn der Mittelteil des Moleküls sehr starr linear entwickelt ist, z. B. in *p, p'*-Biphenylderivaten, *p, p'*-Diaminoazoverbindungen und ähnlichen läßt sich am Ende des Moleküls beinahe jeder beliebige *m*- oder *o*-Substituent ansetzen, ohne daß der krystallinisch-flüssige Zustand ganz vernichtet wird.

¹⁾ Hiemesch, Dissert., Halle 1907; B. 40, 1421 [1907].

²⁾ nach Versuchen von R. Kühnemann mit Bis-arylidenaminen.

³⁾ Anisal-diketohydrinden (Schmp. 159°) und Anisal-indoxyl (orangerote Blättchen aus Petroläther, Schmp. 182°) sind nicht krystallinisch-flüssig.