

329. D. Vorländer und K. Hobohm: Ueber die Condensation von Ketopentamethylen mit Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

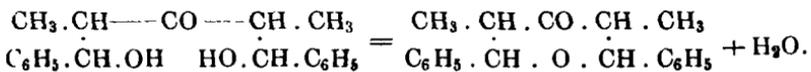
(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das von Claisen¹⁾ und Pinner²⁾ aus Holzölen gewonnene Keton C_6H_8O wurde von J. Wislicenus und Hentzschel³⁾ als Ketopentamethylen (Adipinketon) charakterisirt. Es ist demnach das ringförmige Analogon des Diäthylketons,



und wir haben den Verlauf der Condensation mit Aldehyden an beiden Ketonen verfolgt, um zu sehen, inwiefern die aliphatische oder hydrocyclische Structur ein abweichendes Verhalten bedingt.

Dass aus 1 Mol. Diäthylketon und 2 Mol. Benzaldehyd kein dem Dibenzalacetone entsprechender Körper entsteht, theilten wir vor Kurzem mit⁴⁾. Wir erhielten die gesättigte, gegen Essigsäureanhydrid indifferente Verbindung $C_{19}H_{20}O_2$, welche als Anhydrid eines Ketoglycols, als Derivat des Tetrahydro- γ -pyrons anzusehen ist:

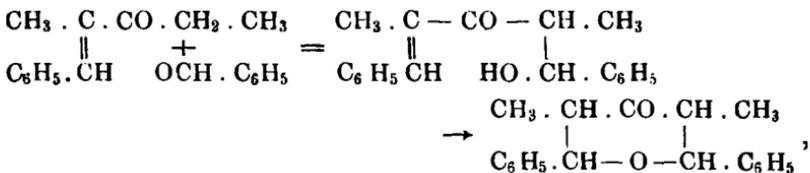


Dieselbe, in weissen Prismen krystallisirende Verbindung (Schmp. 106°) haben wir auch durch Behandlung von Monobenzaldiäthylketon mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd in Gegenwart von Alkohol und Alkalilauge dargestellt.

Analyse: Ber. Procente C 81.41 H 7.14,

Gef. » » 81.05 » 7.24.

Die Reaction verläuft sehr glatt und lässt sich entweder in folgender Weise veranschaulichen⁵⁾:



oder sie führt gleichfalls zu dem als Zwischenproduct oben angenommenen Ketoglycol (Monobenzalketon + Benzaldehyd + H_2O). Petrenko-Kritschenko und Stanischewsky⁶⁾ beobachteten bei der Einwirkung von Aldehyden auf Acetondicarbonsäureester ähnliche Con-

¹⁾ Diese Berichte 8, 1257.

²⁾ Diese Berichte 15, 594.

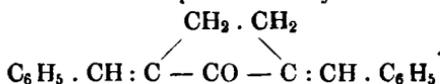
³⁾ Ann. d. Chem. 275, 312.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 1352.

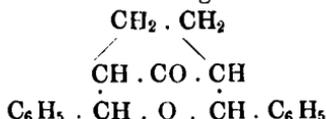
⁵⁾ Vergl. Claisen, diese Berichte 24, 116. ⁶⁾ Diese Berichte 29, 994.

densationen, die vielleicht bei dialkylierten Acetonen besonders leicht stattfinden.

Das Ketopentamethylen jedoch zeigt das Verhalten des Acetons. Unter denselben Bedingungen, wie dort ein Pyronderivat, entsteht hier Dibenzalketopentamethylen:



Die ringförmige Structur des Ketons beeinflusst anscheinend die Reaction und verhindert die Entstehung eines Körpers von der Formel



Wir wollten nun sechsgliedrige Verwandte des Adipinketons und das siebengliedrige Suberon mit Benzaldehyd vereinigen; denn man könnte annehmen, dass die geschlossene Kohlenstoffkette mit wachsender Zahl der Glieder in ihrer Structur der geöffneten ähnlicher wird, und dass Suberon sich wie Diäthylketon verhält. Wallach¹⁾ veröffentlicht aber soeben Versuche mit Methylhexanon, Suberon und anderen: auch diese Ketone treten mit Benzaldehyd zu Dibenzalverbindungen zusammen. —

Dibenzalketopentamethylen, C₁₉H₁₆O.

Die Lösung von 1 Mol. Ketopentamethylen (Adipinketon) und 2 Mol. Benzaldehyd in etwa 50-procentigem Alkohol erstarrt nach Zusatz von Alkalilauge zu einem dicken Krystallbrei (gelbe Nadeln). Die aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 189°.

Analyse: Ber. Procente: C 87.68 H 6.15
Gef. » » 87.66, 87.21 » 6.65, 6.50.

Sie ist in Chloroform leicht löslich, reichlich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger in Aether und schwer löslich in kaltem Alkohol. Von conc. Schwefelsäure wird sie mit gelbrother Farbe allmählich aufgenommen. Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken kaum ein.

Die gelbe Lösung des Dibenzalketopentamethylens in Eisessig entfärbt sich beim Erwärmen mit Zinkstaub, und auf Zusatz von Wasser fällt eine weisse, in Aether sehr leicht lösliche Substanz aus, wahrscheinlich das Dibenzylketopentamethylen.

Tetrabromid des Dibenzalketopentamethylens, C₁₉H₁₆OBr₄.

Aus einer Lösung von 1 Mol. Dibenzalketon und 2 Mol. Brom in Chloroform scheiden sich nach 12stündigem Stehen bei Zimmertem-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1595.

peratur farblose Krystalle aus, ohne dass eine wesentliche Menge Bromwasserstoff entsteht.

Analyse: Ber. Procente: Br 55.17.
Gef. • • 55.20.

Das Tetrabromid krystallisirt aus kochendem Eisessig in Nadeln, ist in Benzol und Chloroform löslich, kaum in Alkohol und Aether und schmilzt nach vorhergehender Zersetzung gegen 175° unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung.

Durch 3- bis 4-stündiges Kochen einer Mischung von Tetrabromid, abs. Alkohol und überschüssigem Antimonpulver (10-fache theor. Menge) bildet sich das gelbe, bromfreie Dibenzalketopentamethylen, welches durch Anlagerung von Brom in das farblose Tetrabromid zurückverwandelt werden kann.

Monobenzalketopentamethylen, $C_{12}H_{12}O$.

Setzt man Alkalilauge zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Benzaldehyd und 2—3 Mol. Ketopentamethylen, so wird trotz des Ueberschusses von Keton der grösste Theil des Aldehyds, etwa 70 pCt., in Form der Dibenzalverbindung sogleich gefällt. Aus dem in der Mutterlauge bleibenden zähflüssigen Oel konnte durch Destillation im Vacuum ein einheitlicher Körper nicht abgeschieden werden. Nach längerem Stehen bildeten sich aber in den höher siedenden Destillaten bei Winterkälte grosse, beinahe farblose Krystalle. Die Verbindung schmilzt bei 68° und hat die Zusammensetzung des Monobenzalketopentamethylens. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kochendem Wasser und ist mit Wasserdampf flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: C 83.73, H 6.98,
Gef. » » 83.95, 83.35, » 7.34, 7.03.

Behandelt man die alkoholische Lösung mit Benzaldehyd und Natronlauge, so entsteht fast augenblicklich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Dibenzalketopentamethylen (Schmp. 189°).

Dianisalketopentamethylen, $C_{21}H_{20}O_3$.

Ebenso wie Benzaldehyd reagiren andere aromatische Aldehyde. Das Dianisalketon schmilzt bei 212° und krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelben, glänzenden Tafeln.

Analyse: Ber. Procente: C 78.75, H 6.25.
Gef. » • 78.49, » 6.68.

Die Zimmtaldehydverbindung ist dunkel gelb gefärbt und schmilzt bei 215 — 218° nach vorhergehender Braunfärbung.

Difurfuralketopentamethylen (Pyroxanthin), $C_{15}H_{12}O_3$.

Das von Scanlan, Apjohn und Gregory¹⁾ aus rohem Holzgeist durch Behandlung mit Kalkhydrat oder Alkalilauge dargestellte, später

¹⁾ Ann. d. Chem. 21, 143; Journ. f. prakt. Chem. 13, 70 (Eblanin); vergl. Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. 44, 129.

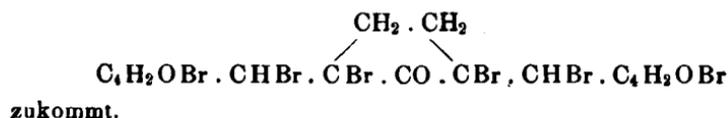
von Hill¹⁾ eingehender untersuchte Pyroxanthin ist identisch mit Difurfuralketopentamethylen. Wir erhielten dasselbe durch Einwirkung von Furfurol auf Adipinketon in Gestalt orangegelber, glänzender Nadeln (Krystallisation aus Alkohol). In dieser Weise entsteht es demnach auch aus Holzgeistölen²⁾.

Analyse: Ber. Procenta: C 75.01, H 5.00.

Gef. » » 75.17, » 5.48.

Es schmilzt bei 163° (Hill 162°), löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetblauer, in mässig concentrirter Säure mit fuchsinrother Farbe auf und hat alle Eigenschaften, welche das Pyroxanthin charakterisiren.

Durch Behandlung von Difurfuralketon mit überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstofflösung stellten wir das aus Chloroform in farblosen Nadeln krystallisirende Dibrompyroxanthintetrabromid dar, welchem wohl die Constitution

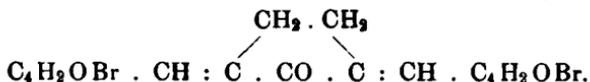


Analyse: Ber. Procenta: Br. 66.85.

Gef. » » 66.79.

Es zersetzt sich schon, wenn man es einige Zeit auf 90—100° erwärmt, und färbt sich ohne zu schmelzen schwarz; rasch erhitzt wird es grau und schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung gegen 150°. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert.

Beim kurzen Erwärmen mit Phenol, beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Zink oder Antimonpulver verwandelt sich das Tetrabromid in das von Hill beschriebene Dibrompyroxanthin,



Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen, braungelben Nadeln und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe auf. Beim Erhitzen schwärzt sie sich allmählich gegen 160° und schmilzt um 180° unter plötzlicher Gasentwicklung.

Dem Verein für Chemische Industrie in Frankfurt a/M. verdanken wir ein schönes Präparat von Pyroxanthin, so dass wir Gelegenheit fanden, dieses mit unserem Difurfuralketopentamethylen zu vergleichen und die Identität der beiden Körper festzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 10, 936; 11, 456.

²⁾ Völckel (Ann. d. Chem. 85, 65; 86, 66) und Hill (loc. cit.) berichten über Furfurol in den Destillationsproducten des Holzes.

Aldehyde und Ketohexamethylen (Pimelinketon).

Einige Condensationsproducte des Pimelinketons, welches zusammen mit Adipinketon u. a. in den Holzgeistölen vorkommt¹⁾, wurden zum Vergleich mit den oben beschriebenen Substanzen dargestellt.

Das Difurfuralketohexamethylen krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen gelben Nadeln, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in mässig concentrirter Säure mit fuchsinrother Farbe auf und schmilzt bei 144°.

Aus einer Lösung von 1 Mol. Pimelinketon und mehr als 2 Mol. Benzaldehyd in Alkohol scheiden sich nach Zusatz von Natronlauge allmählich gelbe, tafelförmige Prismen aus. Die so entstehende Benzaldehydverbindung des Ketohexamethylens lässt sich aus Weingeist leicht umkrystallisiren, schmilzt bei 118° und ist in Alkohol und Aether viel löslicher als Dibenzalketopentamethylen²⁾.

Nachweis von Ketonen mit Benzaldehyd.

Die Benzaldehydreaction von Claisen ist bekanntlich verwendbar, um Ketone mit $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ nachzuweisen. Bei der Untersuchung von Producten der trocknen Destillation des Holzes, in welchen solche Ketone häufiger vorkommen, hat uns die Reaction gute Dienste geleistet.

Das Adipinketon kann man mit Hilfe der Dibenzalverbindung (Schmp. 189°) sehr leicht in dem von 120—135° siedenden Theil des Holzöls auffinden, indem man dasselbe mit dem gleichen Vol. Benzaldehyd in 6 Vol. Alkohol auflöst und mit 1 Vol. Natronlauge (etwa 10 proc.) schüttelt. Oft entsteht schon aus rohem, nicht besonders fractionirtem Oel nach wenigen Augenblicken ein dicker Niederschlag (gelbe Nadeln) von Dibenzalketopentamethylen, den man sogleich absaugt, mit Alkohol und Aether wäscht und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt.

Eine krystallinische, in Aether lösliche Fällung giebt Aceton (Dibenzalacetone, Schmp. 112°). Obgleich Methoden zum Nachweis desselben nicht fehlen, so soll doch erwähnt werden, dass Spuren von Aceton im gereinigten Methylalkohol (30 ccm) nach der Verdünnung mit dem gleichen Vol. Wasser und nach Zusatz von 1—3 Tropfen Benzaldehyd und etwa 3 ccm 10 procentiger Natronlauge an der Ausscheidung von Dibenzalacetone zu erkennen sind (24 Stunden stehen lassen).

¹⁾ Looft, diese Berichte 27, 1544.

²⁾ Hr. Geheimrath J. Wislicenus hatte die Freundlichkeit, uns zu diesen Versuchen eine kleine Menge Ketohexamethylen zur Verfügung zu stellen, welches aus Pimelinsäure gewonnen war.

In wässrig-alkoholischer Lösung geben nach Zusatz von Benzaldehyd und Natronlauge ölige oder harzige Fällungen: Methyläthyl-, Methylpropyl-(isopropyl-), Diäthyl-, Dipropyl-, Dibenzylketon, Mesityloxid¹⁾, Allylaceton, Pinakolin und andere. Flüssigkeiten aber, welche keine derartigen Ketone enthalten, bleiben im verschlossenen Gefäss wochenlang klar.

Ganz unerwartet war die Entstehung eines weissen, in Aether und Alkohol schwer löslichen Körpers (Schmp. 233°; kleine Nadeln aus Eisessig) aus den unter 100° siedenden Theilen gewisser Acetonöle. Es soll später versucht werden, die Stammsubstanz dieser Benzaldehydverbindung zu isoliren.

Dumasin.

Die Vermuthung ist wiederholt ausgesprochen worden, dass das sogenannte Dumasin²⁾ (aus Acetonöl) identisch ist mit Ketopentamethylen (aus Holzgeistöl). Wir konnten im Acetonöl Ketopentamethylen nachweisen.

Analyse der Dibenzalverbindung, Schmp. 189°:

Ber. Procente: C 87.68, H 6.15.

Gef. » » 87.36, » 6.50.

und man darf annehmen, dass das von Fittig³⁾ untersuchte, bei 120—125° siedende Oel in der Hauptmenge Adipinketon war.

Dagegen haben wir Ursache, die Bildungsweise des Ketons beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine glühende Röhre, oder beim raschen und starken Erhitzen von Acetaten in Zweifel zu ziehen. Leitet man Dämpfe von reinem, im Wasserbad siedendem Aceton mehrere Tage durch ein rothglühendes Rohr, so enthält die hierbei entstehende dunkelbraune Flüssigkeit zwar Oele vom Siedepunkt 120—140°, aber keine Spur Ketopentamethylen. Auch Versuche mit Diäthylketon waren vergebens.

Es ist wahrscheinlich, dass das im Holzgeistöl und Acetonöl vorkommende Ketopentamethylen aus Adipinsäure entsteht, welche in Form von Salzen oder von leicht zersetzlichen Verbindungen im Holz enthalten sein kann⁴⁾.

¹⁾ Claisen und Claparède, diese Berichte 14, 351.

²⁾ Kane, Journ. prakt. Chem. 13, 69; Pogg. Ann. 44, 494; Heintz, Pogg. Ann. 68, 277.

³⁾ Ann. d. Chem. 110, 21.

⁴⁾ Hierfür spricht auch der Umstand, dass das Pyroxanthin aus rohem Holzgeist gewonnen wurde, zu dessen Darstellung das Holz nur auf 150 bis 200° im Luftbad erhitzt war. Hill, Jahr.-Bericht f. 1880, 702. Ueber Adipinsäure im Rübensaft vergl. v. Lippmann, diese Berichte 24, 3302.