

Alkohols wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Der abgeseugte Niederschlag kann aus 50-proz. Weingeist oder aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Die weingeistige, durch Natronlauge schwach alkalische Lösung gibt mit Diazobenzol-sulfonsäure sofort eine blutrote Färbung. Die Dicarbonsäure schmilzt bei 126°.

0.0521 g Subst. (25°): 0.1192 g CO<sub>2</sub>, 0.0195 g H<sub>2</sub>O. — 1.51 mg Subst.: 0.12 ccm N (26° 740 mm).  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (302.21). Ber. C 59.59, H 4.67, N 9.27. Gef. C 59.12, H 4.19, N 8.83.

## 76. C. Weygand: Über isomere *p*'-Methyl-chalkone. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

Durch Kondensation von Benzaldehyd und *p*-Methyl-acetophenon mit Natronlauge erhielten St. v. Kostanecki und G. Roßbach<sup>1)</sup> das *p*'-Methyl-chalkon (*p*-Tolyl-styryl-keton) vom Schmp. 77°. Dagegen beschreibt C. Sorge<sup>2)</sup> einige Jahre darauf, ohne v. Kostaneckis Mitteilung zu erwähnen, eine auf ganz gleiche Weise entstandene Substanz vom Schmp. 59—60° und bezeichnet sie als 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3, weist ihr also die gleiche Strukturformel zu, wie Kostanecki der bei 77° schmelzenden Substanz.

I. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>(-*p*).

II. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>(-*p*).

III. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>(-*p*).

Später hat Charles Mayer<sup>3)</sup> aus dem [ $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -anilino-äthyl]-*p*-tolyl-keton (II) mit konz. Schwefelsäure »la Cinnaményl-*p*-tolyl-cétone déjà connue« erhalten, doch geht aus seinen Angaben nicht hervor, ob er die Kostaneckische oder die Sorgesche Verbindung in Händen gehabt hat. Endlich hat W. Dilthey<sup>4)</sup> nach den Angaben von v. Kostanecki die Verbindung vom Schmp. 77° wieder bekommen, während es ihm nicht gelungen ist, die Sorgesche Substanz vom Schmp. 59—60° darzustellen. Da die Analysenzahlen Sorges wenig befriedigend sind und ferner eine unklare Angabe: »gibt mit konz. Schwefelsäure keine charakteristische Färbung«<sup>2)</sup>, von Dilthey so aufgefaßt worden ist, als gäbe die Substanz mit Schwefelsäure überhaupt keine Halochromie-Erscheinung, so meint Dilthey, »stellt« die Verbindung »offenbar etwas ganz anderes vor«<sup>4)</sup>, könne also nicht der Formel I entsprechen. Indessen wird im Folgenden gezeigt werden, daß, im Gegensatz zu dieser Vermutung, Kostaneckis und Sorges Verbindungen strukturidentische, isomere Formen des *p*'-Methyl-chalkons (nach Dilthey:  $\omega$ -Benzal-acetotoluons) darstellen.

Ich erhielt aus *p*-Methyl-acetophenon und Benzaldehyd (mit Natrium-äthylat statt Natriumhydroxyd) anfänglich stets die Sorgesche Verbindung vom Schmp. 59°, und erst nach Monaten entstand plötzlich beim Umkrystallisieren die Kostaneckische vom Schmp. 77°, worauf im Laufe der folgenden Nacht sämtliche im Arbeitsraum befindlichen Präparate des Chalkons, soweit sie nicht luftdicht verschlossen waren, den Schmp. 77° an-

<sup>1)</sup> B. 29, 2246 [1896].    <sup>2)</sup> B. 35, 1070 [1902].

<sup>3)</sup> Bl. [3] 33, 395 [1905].    <sup>4)</sup> J. pr. [2] 101, 138 [1921].

nahmen. Als danach das Keton erneut in gleicher Weise wie vorher dargestellt wurde, entstand jedesmal (auch wenn alle erdenklichen Vorsichtsmaßregeln innegehalten wurden) die höherschmelzende Form.

Wurde diese nun wenige Minuten auf 135° erhitzt, so krystallisierte aus dem Schmelzfluß wieder die 59°-Form aus, um an der Luft im Laufe von etwa 1/2 Stde., beim Berühren mit einer Spur der 77°-Form fast im Augenblick quantitativ in das höherschmelzende Isomere überzugehen. Im zugeschmolzenen Rohr ist die 59°-Form bis jetzt 3/4 Jahr unverändert haltbar.

Beide Formen lassen sich aus kaltem Benzol unverändert umlösen, die Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefriermethode ergab für beide normale Werte. Das 59°-Isomere ist bei 21° etwa 3-mal so leicht in Benzol löslich wie die 77°-Form, und krystallisiert aus seiner bei 30° gesättigten Lösung in Äthylalkohol beim Abkühlen auf -20° unverändert wieder aus, wenn Keime des höherschmelzenden Isomeren ferngehalten werden. Anfänglich konnte das niederschmelzende Isomere aus den siedenden Lösungen in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unverändert zurückerhalten werden, nachdem jedoch die 77°-Form einmal entstanden war, trat auch bei oftmals wiederholten Versuchen die Umwandlung stets ein, wenn nicht bei niedrigerer Temperatur oder in luftdicht verschlossenen Gefäßen gearbeitet wurde. Als eine Probe der 77°-Form mit Alkohol oder Benzol im Bombenrohr auf 140—150° erhitzt wurde, krystallisierte das höherschmelzende Isomere unverändert aus, die Umwandlung, welche in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei dieser Temperatur in etwa 100 Sek. erfolgt, wird also anscheinend durch die Solvatation verhindert.

Beide Formen lösen sich orangegelb in konz. Schwefelsäure, beim Verdünnen mit Wasser fällt stets die 77°-Form aus. Sie liefern bei der Behandlung mit Brom in Äther das gleiche Dibromid vom Schmp. 175—176°, das gleiche Zinntetrachlorid-Additionsprodukt von der (normalen) Formel,  $2C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3, SnCl_4$ , vom Schmp. 85° (unscharf), das gleiche Anilin-Additionsprodukt vom Schmp. 141°.

Dem letzteren könnte entweder Formel II oder III zukommen. Da nun Charles Mayer<sup>5)</sup> aus Benzal-anilin und *p*-Methyl-acetophenon in alkohol. Lösung das [ $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -anilino-äthyl]-*p*-tolyl-keton (II) vom Schmp. 173° erhalten hatte, dessen Struktur aus seiner Bildungsweise erhellt, so war zu vermuten, das aus *p*'-Methyl-chalkon (sowohl aus der 59°- wie der 77°-Form) und Anilin in alkohol. Lösung entstehende, bei 141° schmelzende Additionsprodukt möchte der Formel III entsprechen, der Stickstoff also in die  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl gegangen sein. Indessen erhielt ich bei Wiederholung der von Charles Mayer angegebenen Darstellungsweise eine Substanz, welche mit dem obigen Anilin-Additionsprodukt vom Schmp. 141° identisch ist, und nicht die von Mayer beschriebene Verbindung vom Schmp. 173°. Demnach muß auch der Verbindung vom Schmp. 141° die Formel II zugewiesen werden. Es ist bisher noch nicht gelungen, die Mayer'sche Verbindung wieder zu erhalten.

Die beiden näher charakterisierten Formen des *p*'-Methyl-chalkons müssen nach ihrem Verhalten in Lösung als isomer angesehen werden; welcher Art aber die vorliegende Isomerie ist, darüber kann mit Sicherheit noch nichts ausgesagt werden. So naheliegend es erscheint, die beiden Stoffe

<sup>5)</sup> Bl. [3] 33, 395 [1905].

für stereoisomer zu halten, so ist ein eindeutiger Beweis dafür nicht leicht zu erbringen. Vergleicht man das Verhalten der beiden Methyl-chalkone mit dem der beiden Formen des Dibenzoyl-äthylens von C. Paal<sup>6)</sup>, des Benzal-desoxybenzoinis von H. Stobbe<sup>7)</sup>, des Dibrom-benzal-acetophenons von Dufraisse<sup>8)</sup>, so würde sich zwar das neue Paar von Isomeren den schon bekannten aus der Reihe der ungesättigten Ketone befriedigend angliedern; es ist aber andererseits nicht zu verkennen, daß die beschriebene Isomerie eine gewisse Familienähnlichkeit mit der Benzophenon-Isomerie zeigt. Weitere Untersuchungen sollen über diese Frage Klarheit bringen.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitarbeit von Hrn. Arno Matthes.)

#### 1. Umwandlung der beiden isomeren Formen ineinander.

a) 0.2214 g des reinen 77°-Isomeren wurden im Thermostaten 5 Min. auf 135° erhitzt, nach dem Abkühlen und Erstarren der Schmelze: 0.2212 g vom Schmp. 59°. b) 0.2136 g des 59°-Isomeren wurden mit einer Spur 77°-Form berührt: 0.2137 g vom Schmp. 77°. c) Um den Umwandlungspunkt angenähert zu bestimmen, wurde eine Probe der 77°-Form im zugeschmolzenen Röhrchen in vorgewärmte Bäder gebracht und nach dem Erstarren der Schmelzpunkt bestimmt. Unterhalb 126° trat die Umwandlung nie ein, oberhalb 130° fand sie stets statt, der Umwandlungspunkt liegt also wahrscheinlich zwischen 126° und 130°. d) Die Umwandlung ist ein Zeitphänomen: Wurde eine Probe der 77°-Form zusammen mit einem Thermometer in ein Bad von 135° gebracht, so war regelmäßig 90—95 Sek., nachdem das Thermometer 130° erreicht hatte (s. o.), der Schmelzpunkt noch unverändert, während nach 95—100 Sek. die 59°-Form entstanden war. e) Äußere Einflüsse, wie Halogendampf oder Licht, scheinen keine erhebliche Wirkung auf die Umwandlung auszuüben.

#### 2. Molekulargewicht.

a) 77°-Form: Lösungsmittel Benzol, Gefriermethode.

0.332, 0.467, 0.615 g Sbst.: 16.50 g Lösungsmittel, 0.496°, 0.684°, 0.883° Depr.

$C_{16}H_{14}O$ . Ber. M 222.1. Gef. M 203.5, 206.9, 211.0.

b) 59°-Form: Lösungsmittel Benzol, Gefriermethode.

0.259, 0.251 g Sbst.: 17.58, 17.40 g Lösungsmittel, 0.370°, 0.368° Depr.

$C_{16}H_{14}O$ . Ber. M 222.1. Gef. M 199.1, 196.0.

Nach beendeter Mol.-Gew.-Bestimmung wurde jedesmal ein Teil der Lösung in einem keimfreien Raum der freiwilligen Verdunstung überlassen und der Rückstand auf seinen Schmelzpunkt geprüft: er war in allen Fällen unverändert geblieben. Das niederschmelzende Isomere war in ein dünnwandiges Glasröhrchen eingewogen und darin einige Minuten auf 140° erhitzt worden. Nach dem Abkühlen und Erstarren wurde das Röhrchen mittels einer ausgeglühten Tiegelzange in das Gefriergefäß eingeworfen und mit dem Rührer zertrümmert.

3. Löslichkeit (angenähert): a) 77°-Form: 100 g Benzol lösen bei 21° 55.8 g. b) 59°-Form: 100 g Benzol lösen bei 21° 166.8 g.

Die Lösungen wurden durch Schütteln auf der Maschine hergestellt. Der Wert für die 59°-Form stellt nur eine untere Grenze dar: es wurden mehrere Gramme der 77°-Form in einem Gefäß mit eingeschliflenen Stopfen durch Erhitzen in die 59°-Form umgewandelt, nach dem Erstarren mit Benzol übergossen, verschlossen, und 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt.

<sup>6)</sup> Paal und Schulze, B. 33, 3800 [1900], 35, 173 [1902].

<sup>7)</sup> Stobbe und Niedenzu, B. 34, 3897 [1901]. <sup>8)</sup> C. r. 158, 1691 [1914].

Da die Substanz nicht gepulvert werden konnte, weil sie dabei unweigerlich in die höherschmelzende Form übergeht, so ist der angegebene Wert sicher zu niedrig. Die auf solche Weise bereitete Lösung der 59°-Form schied an der Luft alsbald Krystalle der 77°-Form in großer Menge ab.

4. Krystallform, Härte: a) 77°-Form. Aus heißem Alkohol in Nadeln, beim Verdunsten aus Benzol in großen, derben, rhombischen Prismen. b) 59°-Form. Aus 30° warmem Alkohol, beim Abkühlen auf  $-20^{\circ}$ , in undeutlichen Büscheln; in einem einzigen Fall, unter nicht wieder reproduzierbaren Umständen in derben, prachtvoll ausgebildeten Prismen von achteckigem Umriß. Diese Krystalle trübten sich spontan unter Umwandlung in die 77°-Form. c) Das höherschmelzende Isomere ist bedeutend härter als das niederschmelzende; beim Verreiben mit einem Spatel können beide an diesem Unterschied ohne weiteres erkannt werden, die Umwandlung der 59°-Form in die 77°-Form, welche dabei meist erfolgt, macht sich sofort bemerkbar.

#### 5. Derivate.

a) Dibromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (-p): 10 g *p'*-Methylchalkon (Schmp. 59°, Versuch stammt aus einer Zeit, zu der das 77°-Isomere noch nicht entstanden war) gelöst in 75 ccm Chloroform, mit Eis gekühlt. 1 Mol (7.2 g) Brom langsam zugefügt. Brom wird anfangs langsam, später schneller aufgenommen. Es fallen 13 g eines farblosen Pulvers, die Mutterlauge liefert noch 3 g (95% der Theorie). In Alkohol auch in der Hitze schwer löslich, krystallisiert aus Benzol-Alkohol-Gemisch als farbloses Pulver vom Schmp. 175—176°. Bei späteren Wiederholungen mit dem 77°-Isomeren wurde stets dasselbe Dibromid erhalten.

0.2531 g Sbst.: 0.2480 g Ag Br. —  $C_{16}H_{14}OBr_2$ . Ber. Br 41.84. Gef. Br 41.70.

b) Zinntetrachlorid-Additionsprodukt<sup>9)</sup>,  $2C_{16}H_{14}O, SnCl_4$ : Je 1.0 g der beiden Formen wurden mit 10 ccm Benzol und 2 Mol (2.4 g) Zinntetrachlorid versetzt und luftdicht verschlossen. Am nächsten Tage wurden die abgeschiedenen, bräunlichen Krystalle auf Ton abgepreßt, wobei sie hellgelb wurden. Schmilzt sehr unscharf um 85°, Schmelze erstarrt nach 3 Tagen wieder krystallin und schmilzt erneut bei etwa 85°.

0.2661 g Sbst. (59°-Form): 0.2060 g Ag Cl.

$2C_{16}H_{14}O, SnCl_4$ . Ber. Cl 20.13. Gef. Cl 19.15.

0.3096 g Sbst. (77°-Form): 0.2562 g Ag Cl.

$2C_{16}H_{14}O, SnCl_4$ . Ber. Cl 20.13. Gef. Cl 20.47.

c) Anilin-Additionsprodukt<sup>10)</sup>,  $C_{16}H_{14}O, C_6H_5NH_2$ : Je 2 g der beiden Formen mit 1 Mol (0.85 g) Anilin, in 55 ccm Alkohol gelöst, und mit einigen Tropfen 2-n. Natronlauge versetzt; am nächsten Tage hatten sich farblose, rosettenförmige Krystalldrusen gebildet. Aus heißem Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 141°. Die aus beiden Formen entstandenen Produkte geben, miteinander gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression.

0.1527 g Sbst.: 0.4674 g  $CO_2$ , 0.0910 g  $H_2O$ . — 0.2160 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{22}H_{21}ON$ . Ber. C 83.76, H 6.72, N 4.45. Gef. C 83.48, H 6.67, N 4.60.

Molekulare Mengen der 77°-Form und Anilin wurden 1 Stde. auf 140—150° erhitzt und sofort eingeschmolzen. Das erhaltene Öl begann nach 8 Tagen zu erstarren und lieferte bei der Aufarbeitung das oben beschriebene Produkt vom Schmp. 141°. Wurde das Chalkon mit Anilin und Alkohol im Bombenrohr 1 Stde. auf 140° erhitzt, ohne daß Alkali zugefügt

<sup>9)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 92 [1911].

<sup>10)</sup> Tambor und Wildi, B. 31, 352 [1898].

wurde, so erschienen nach 2 Monaten die ersten Krystalle, und nach 3 Monaten war die Abscheidung beendet. Auch dabei war der gleiche Stoff entstanden.

d) [ $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -anilino-äthyl]-*p*-tolyl-keton (II): Nach den Angaben von Charles Mayer<sup>11)</sup> wurden molekulare Mengen von Benzalanilin und *p*-Methyl-acetophenon in Alkohol gelöst. Nach 3 Wochen erschienen die ersten Krystalle. Das abgeschiedene Produkt erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Anilin-Additionsprodukt vom Schmp. 141°.

## 77. O. Hinsberg:

### Über die Oxyde der raumisomeren Tri-thiobenzaldehyde.

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

In einer im »Journ. f. prakt. Chemie«<sup>1)</sup> veröffentlichten Abhandlung zeigte ich, daß der *cis*-Tri-thiobenzaldehyd ( $\beta$ , Schmp. 226°) bei der Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd in Eisessig ein Produkt liefert, welches nach dem Umkrystallisieren aus dem Tetroxyd,  $(C_6H_5.CHS)_3O_4$ , besteht. Die *trans*-Verbindung<sup>2)</sup> ( $\alpha$ , Schmp. 166°) liefert unter denselben Bedingungen ein Pentoxyd. Das Tetroxyd geht bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure in einen neuen, mit  $\delta$  bezeichneten Tri-thiobenzaldehyd (Schmp. 180°) über.

Fromm und Schultis<sup>3)</sup> haben diese Befunde kürzlich einer scharfen Kritik unterzogen; die beiden von mir beschriebenen Oxyde sollen Gemenge sein;  $\delta$ -Tri-thiobenzaldehyd soll überhaupt nicht existieren. Wie weit diese Kritik berechtigt ist, möge aus dem Folgenden hervorgehen.

Die Methoden von Fromm und Schultis.

Die cyclischen Sulfoxyd-sulfone sind im allgemeinen gegen Alkali wenig beständig. So wird das Trimethylen-disulfon-sulfoxyd durch kurzes Erwärmen mit Alkali vollständig zersetzt; ähnlich verhalten sich die Produkte, welche bei der Oxydation der beiden Thio-benzaldehyde mit überschüssigem  $H_2O_2$  entstehen<sup>4)</sup>.

Nun besteht die Haupttrennungsmethode Fromms gerade in der Alkali-Behandlung der durch  $H_2O_2$  oxydierten beiden Tri-thiobenzaldehyde, wobei angenommen wird, daß die Endprodukte der beim Kochen mit Alkali eintretenden heftigen Reaktion von vornherein in der angewandten Substanz vorhanden waren. Hier liegt ein Mißverständnis Fromms vor; die genannten Endprodukte können sehr wohl erst im Lauf der Reaktion entstanden sein, und ihre Zusammensetzung sagt gar nichts aus über die Zusammensetzung der bei der Oxydation der Tri-thiobenzaldehyde direkt entstehenden Verbindung, mithin auch nichts über meine in dieser Richtung liegenden Untersuchung.

Ich habe, um diese Gefahr zu vermeiden, seinerzeit meine Rohprodukte mit Lösungsmittel ausgekocht oder umkrystallisiert; wie Fromm und Schultis<sup>5)</sup> zu der Behauptung kommen, ich hätte Rohprodukte beschrieben und analysiert, ist mir unverständlich.

<sup>11)</sup> Bl. [3] 33, 395 [1905].

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 88, 800.

<sup>2)</sup> In meiner oben zitierten Abhandlung als  $\gamma$ -Verbindung bezeichnet.

<sup>3)</sup> B. 56, 937 [1923].

<sup>4)</sup> Hinsberg, J. pr. [2] 88, 806, 89, 548.

<sup>5)</sup> B. 56, 939 [1923].