

der Doppelbindung erfolgt sein muß. Welcher der beiden Alkohole dem Methyläther vom Schmp. 97—98° nun tatsächlich zugrunde liegt, läßt sich natürlich ohne weiteres nicht sagen, doch wird sich die Konstitution wohl aus den Produkten der Oxydation, die untersucht werden, sicher ableiten lassen.

Das vor kurzem⁵⁾ beschriebene, aus dem Methyläther mit Salzsäure entstehende Chlorid vom Schmp. 90° besitzt jedoch bestimmt die dort angenommene Formel des 1,3,3-Triphenyl-allylchlorids-(I) (IV, R = Cl) mit sekundär gebundenem Halogen, da sie allein die große Beständigkeit des Körpers erklärt. Das isomere Diphenyl-styryl-methylchlorid (I, R = Cl) mit tertiärem Chloratom dürfte ebensowenig beständig sein, wie die Diphenyl-allyl-methylchloride⁶⁾ im allgemeinen und das ganz ähnlich gebaute Tetraphenyl-allylchlorid⁷⁾ (V) im besonderen.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt weiter, daß K. H. Meyer und K. Schuster das reine Diphenyl-styryl-carbinol ebensowenig in Händen gehabt haben, wie ich selbst bisher. Die Tatsache, daß diese Forscher früher den festen Methyläther fassen konnten, während meine eigenen Versuche⁸⁾ niemals zu kristallisierenden Produkten führten, findet ihre zwanglose Erklärung darin, daß ich früher das Umsetzungsprodukt von Benzophenon und Magnesium-bromstyrol unter Ausschluß von Säuren mit Chlorammonium-Lösung zersetzt habe, während Meyer und Schuster mit verd. Salzsäure zersetzten, sodaß bei der nachfolgenden Behandlung mit Methylalkohol zurückgebliebene Säurespuren die Bildung des Methyläthers aus dem Carbinol bewirken konnten.

Da diese beiden Substanzen eine innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Zusammensetzung haben, ist der Irrtum von Meyer und Schuster durchaus verständlich. Auch die an sich befremdende Tatsache, daß die beiden Autoren beim Ausfällen der halochromen Lösung ihrer Substanz in Schwefelsäure mit Wasser ihr „Carbinol“ unverändert zurückerhalten haben, ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß das mit Wasser ausgefällte rohe, echte Carbinol zwecks weiterer Identifizierung aus Methylalkohol umkristallisiert oder damit verrieben worden ist, denn hierbei würde sich der Äther zurückgebildet haben.

Unerklärlich ist es dagegen, daß Meyer und Schuster beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung ihres angeblichen Carbinols direkt dessen Wasserabspaltungsprodukt, das vermeintliche⁹⁾ Triphenylallen erhalten haben, denn ich kann nicht glauben, daß einem so ausgezeichneten Experimentator wie K. H. Meyer die so überaus leichte und glatte Bildung des erwähnten Triphenyl-allylchlorids bei dieser Operation entgangen sein sollte.

Ich möchte annehmen, daß hier vielleicht ähnliche allmähliche Umlagerungsreaktionen im Spiele sind, wie sie Claisen in der eingangs zitierten Arbeit bei seinen methylsubstituierten Allylhalogeniden beobachtet hat, und daß die mehrfach genannten Forscher doch ursprünglich eine andere Substanz, etwa den Methyläther des echten Diphenyl-styryl-carbinols, in Händen gehabt haben, dem dann die abweichende Reaktionsfähigkeit zukommen würde. Ich möchte allerdings betonen, daß diese Hypothese

⁵⁾ A. 394, 201 [1912].

⁷⁾ A. 434, 44, 75 [1923].

⁶⁾ B. 54, 3004 [1921].

⁹⁾ B. 57, 1983 [1924].

einstweilen ohne jede positive experimentelle Stütze ist, wenn man nicht die erwähnte geringe Differenz ($2-3^0$) zwischen dem von Meyer und Schüster für ihr „Diphenyl-styryl-carbinol“ gefundenen Schmelzpunkt und meinen eigenen Beobachtungen als eine solche ansehen will.

Die mit der vorliegenden Veröffentlichung angeschnittenen Fragen werden experimentell verfolgt, und es wird demnächst darüber weiter berichtet werden.

Marburg, Chem. Institut der Universität.

71. W. Dilthey und W. Radmacher: Isomerie-Fälle bei Chalkonen.

(Eingegangen am 2. Januar 1925.)

In einer vor kurzem erschienenen schönen Arbeit weist C. Weygand¹⁾ nach, daß die Einwirkung von Benzaldehyd auf *p*-Methyl-acetophenon zu zwei isomeren Chalkonen führt, welche sich ineinander umwandeln lassen. Das höher schmelzende (77^0) der beiden Isomeren, welches schon von v. Kostanecki und Roßbach²⁾ beschrieben wurde, erhielt der eine von uns³⁾ leicht nach Vorschrift, während das niedriger schmelzende (59^0) von C. Sorge⁴⁾ nicht beobachtet werden konnte. Durch C. Weygand, der so glücklich war, zunächst stets die Sorgesche Verbindung zu erhalten, wissen wir nun, daß letztere in Gegenwart der höher schmelzenden Form instabil ist und sich spontan in diese umwandelt.

Auf einen anderen, ebenso charakteristischen Fall stießen wir nun, als wir uns die Acetyl-Verbindung des 3-Amino-chalkons, $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.CO.C}_6\text{H}_5$, bereiteten⁵⁾. Wir erhielten nach normaler Acetylierung unschwer eine Acetylverbindung, welche entsprechend den Angaben von Rupe und Porai-Koschitz⁶⁾ bei gelblicher Farbe und runden Blättchen den Schmp. 104^0 aufwies. Die Analyse ergab C 76.7 und H 6.02%, während $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ 76.9 und 5.7% verlangt. Bei einer mißglückten Pyryliumsalz-Kondensation mit *m*-Amino-chalkon, die in Gegenwart von Acetanhydrid vorgenommen worden war, erhielten wir nun einen fast farblosen, in langgestreckten, flachen Nadeln krystallisierenden, bei $119-120^0$ schmelzenden Körper, welcher C 76.74 und H 5.9% enthielt, und daher ebenfalls ein acetyliertes *m*-Amino-chalkon vorstellen mußte. Die Durchsicht der Literatur ergab, daß hier die Acetylverbindung vorlag, welche Kaufmann und Burckhardt⁵⁾ erhalten hatten. Und nun zeigte sich das Merkwürdige: Nachdem die höher schmelzende Form auf dem Platze war, konnte die bei 104^0 schmelzende Substanz ihren niedrigen Schmp. nicht bewahren, sondern schmolz nun ebenfalls bei $119-120^0$. Als wir nun die Darstellung der Rupeschen Verbindung zu wiederholen versuchten, gelangten wir immer nur zur höher schmelzenden ($119-120^0$) Substanz. Erst als wir einen weit abgelegenen, keimfreien Raum und außerdem zur Acetylierung nicht Essigsäure-anhydrid, sondern anhaltendes ($2-4$ -stdg.) Kochen mit Eisessig wählten, gelang es uns, in schlechter Ausbeute die Verbindung vom Schmp. $104-105^0$ wieder-

¹⁾ B. 57, 413 [1924].

²⁾ B. 29, 2246 [1896].

³⁾ J. pr. [2] 101, 188 [1921].

⁴⁾ B. 35, 1070 [1902].

⁵⁾ Kaufmann und Burckhardt, B. 46, 3812 [1913].

⁶⁾ C. 1906, II 1761.