

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. Weygand<sup>1)</sup> 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 Roßbach<sup>2)</sup> beschrieben wurde, erhielt der eine von uns<sup>3)</sup> leicht nach Vorschrift, während das niedriger schmelzende ( $59^0$ ) von C. Sorge<sup>4)</sup> 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,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , bereiteten<sup>5)</sup>. Wir erhielten nach normaler Acetylierung unschwer eine Acetylverbindung, welche entsprechend den Angaben von Rupe und Porai-Koschitz<sup>6)</sup> 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 Burckhardt<sup>5)</sup> 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-

<sup>1)</sup> B. 57, 413 [1924].

<sup>2)</sup> B. 29, 2246 [1896].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 101, 188 [1921].

<sup>4)</sup> B. 35, 1070 [1902].

<sup>5)</sup> Kaufmann und Burckhardt, B. 46, 3812 [1913].

<sup>6)</sup> C. 1906, II 1761.

zuerhalten. Versuche, die höher schmelzende in die tiefer schmelzende Modifikation umzuwandeln, z. B. durch Erhitzen auf höhere Temperatur, ergaben kein eindeutiges Resultat, obwohl dabei der Schmelzpunkt herunterging. Als aber der Schmelzpunkt der höher schmelzenden Modifikation nach sechswöchigem Liegen in zugekorktem Röhrchen verifiziert werden sollte, schmolz diese Substanz nun auch bei 104—105°! Ihr Schmelzpunkt stieg erst nach wiederholtem Schmelzen und Wiedererstarrenlassen auf die alte Höhe von 119—120°. Daß hiernach ein Fall von Isomerie vorliegt, ist wohl klar. Welcher Art dieselbe ist, läßt sich vor der Hand nicht bestimmen, aber vielleicht durch Röntgen-Aufnahme ermitteln.

Ein weiterer Fall wurde noch im Erlanger Laboratorium bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit *p*-Methoxy-acetophenon beobachtet. Für gewöhnlich entstehen dabei immer, nach Zwayer und v. Kostanecki<sup>7)</sup>, fast farblose Blättchen vom Schmp. 147—148°: Einmal<sup>8)</sup> jedoch erhielt der eine von uns gelbe Nadeln vom Schmp. 134—135°. Dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und folgende Krystallisation aus Benzol veränderten den Schmp. nicht mehr. Die Analyse ergab C 75.2 und H 5.6% (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> C 75.59, H 5.5%).

Außer durch Farbe und Schmelzpunkt unterscheiden sich die beiden Isomeren auch durch die Löslichkeit. Es benötigen 0.3 g der fast farblosen Blättchen vom Schmp. 147—148° zur Lösung 50 ccm heißes Benzol, während die gleiche Menge der bei 134° schmelzenden gelben Nadeln in 5 ccm heißem Benzol sich vollständig lösen.

Man könnte hier daran denken, daß Benzopyryliumpseudobasen an den Isomerie-Erscheinungen beteiligt seien. Dies ist jedoch nicht der Fall, da aus beiden Modifikationen das entsprechende Benzopyryliumsalz nicht durch Fällung, sondern nur durch Kondensation erhalten werden kann.

Bei einer Zusammenstellung der bisher beobachteten Isomerien auf diesem Gebiete

	A	B
Dibrom-benzalacetophenon <sup>9)</sup> . . . . .	113—114°, farblos	79—80°, gelb
Benzal-desoxybenzoin <sup>10)</sup> . . . . .	101—102°, farblos	88—89°, gelb
Dibenzoyl-äthylen <sup>11)</sup> . . . . .	134°, farblos	111°, gelb
4'-Methyl-chalkon <sup>12)</sup> . . . . .	77°, farblos	59°, gelb
3-[Acetyl-amino]-chalkon . . . . .	119—120°, farblos	104—105°, gelb
2-Oxy-4'-methoxy-chalkon . . . . .	147—148° <sup>13)</sup> , farblos	134°, gelb

fällt auf, daß die niedrig schmelzende Modifikation stets als gelb beschrieben ist, die höher schmelzende als farblos, worunter jedoch nicht immer ein reines Weiß zu verstehen ist.

<sup>7)</sup> B. 41, 1337 [1908].

<sup>8)</sup> Da die Verbindung nur einmal erhalten werden konnte, sei sie nur unter Vorbehalt mitgeteilt.

<sup>9)</sup> Dufraise, C. r. 158, 1691 [1914].

<sup>10)</sup> Stobbe und Niedenzu, B. 34, 3897 [1901].

<sup>11)</sup> Paal und Schulze, B. 34, 3800 [1900], 35, 173 [1902].

<sup>12)</sup> loc. cit.

<sup>13)</sup> Von Zwayer und v. Kostanecki loc. cit. als gelb bezeichnet.