

äther umkrystallisierbare, farblose Blättchen vom Schmp.  $63^{\circ}$  ab. Ausbeute 3 g = 20% d. Th. Im Vakuum bei  $166^{\circ}$  und 13 mm glatt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw.

0.1198, 0.1238 g Sbst.: 0.0114, 0.0118 g BeO.

$C_{12}H_{18}O_6Be$ . Ber. Be 3.40. Gef. Be 3.45, 3.45.

1.5 g Be-Acetessigester, mit 1.6 g Dimedon innig verrieben, werden wie unter Ia angegeben behandelt. Die Reaktion verläuft wie beim Al-Salz. Im Destillat 62% d. Th. an Acetessigester. Ausbeute an Be-Dimedon 1.2 g = 70% d. Th. Schmp.  $315-355^{\circ}$  unter völliger Zersetzung. Löslichkeits-Verhältnisse wie beim Al-Salz.

0.1399 g Sbst.: 0.0124 g BeO. —  $C_{16}H_{22}O_4Be$ . Ber. Be 3.16. Gef. Be 3.20.

### 858. C. Weygand und A. Matthes: Über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe, III. Mittellung<sup>1)</sup>: Über die Anlagerung von Brom und Anilin an substituierte Chalkone.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns<sup>1)</sup> über die Existenz zweier isomerer *p'*-Methyl-chalkone; wir<sup>1)</sup> haben dann an anderer Stelle mitgeteilt, daß die Verbindung  $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3(p)$  nicht nur in zwei, sondern sogar in drei verschiedenen Formen mit den Schmelzpunkten:  $\alpha = 74.8-75.4^{\circ}$ ,  $\beta = 55.0-56.0^{\circ}$  und  $\gamma = 44.5^{\circ}$  auftritt, und daß die hier vorliegenden Verhältnisse ein vollkommenes Analogon zu der Isomerie der drei *cis*-Zimtsäuren darstellen. Über einige im Anschluß an diese Arbeit ausgeführte Additionen an die Äthylen-Bindung des *p'*-Methyl-chalkons und seiner nächsten Homologen soll hier ergänzend berichtet werden.

1. Bei der Anlagerung von Brom an *p'*-Methyl-chalkon erhält man in einer Ausbeute von ca. 95% das schon beschriebene Dibromid vom Schmp.  $175-176^{\circ}$ . Verarbeitet man die Mutterlauge nach den Angaben von Pond, York und Moore<sup>2)</sup> über die beiden stereoisomeren Chalkon-Dibromide, so gelingt es, ein zweites *p'*-Methyl-chalkon-Dibromid,  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.CH_3(p)$  vom Schmp.  $140-141^{\circ}$  zu isolieren. Die Ausbeute beträgt weniger als 2% der Gesamtmenge; das niedrigschmelzende Dibromid ist in Alkohol und Äther erheblich löslicher als das hochschmelzende; beide Verbindungen entsprechen also vollkommen den beiden bekannten Chalkon-Dibromiden vom Schmp.  $157^{\circ}$  einerseits und  $108.5^{\circ}$  (Pond<sup>3)</sup> bzw.  $122-123^{\circ}$  (Abell<sup>4)</sup>) andererseits.

2. Bei der Anlagerung von Anilin an das *p'*-Methyl-chalkon erhielten wir<sup>5)</sup>, wie schon berichtet, ein Produkt vom Schmp.  $141^{\circ}$ , dessen Struktur dadurch eindeutig erwiesen wurde, daß es auch aus Benzyliden-anilin und *p*-Methyl-acetophenon entstand, wonach ihm nur die Formel  $C_6H_5$ .

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: C. Weygand, Über isomere *p'*-Methyl-chalkone, B. 57, 413 [1924]; 2. Mitteilung: C. Weygand und A. Matthes, Das *p'*-Methyl-chalkon, ein Beitrag zur Isomerie der *cis*-Zimtsäuren, A. 449, 29 [1926].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 23, 790 [1901]. <sup>3)</sup> Am. Soc. 23, 790 [1901].

<sup>4)</sup> Soc. 101, 998 [1912]. <sup>5)</sup> B. 57, 414 [1924].

CH(CH. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> zugewiesen werden konnte. Diese Beobachtung steht aber im Widerspruch mit einer Angabe von Ch. Mayer<sup>6)</sup>, der aus Benzyliden-anilin und *p*-Methyl-acetophenon ein Kondensationsprodukt vom Schmp. 173<sup>0</sup> erhielt, dem er die gleiche Formel, die wir dem Produkt vom Schmp. 141<sup>0</sup> geben mußten, zuschreibt. Die Mayersche Verbindung haben wir auch fernerhin nicht erhalten können, obwohl wir, da sie im Zusammenhang mit den Isomerie-Verhältnissen des *p*'-Methyl-chalkons unser lebhaftestes Interesse erweckte, wiederholt und sorgfältig danach gesucht haben. Bei den beiden oben angeführten Synthesen entsteht stets derselbe Stoff vom Schmp. 141<sup>0</sup>, wie auch Ch. Mayer<sup>4)</sup> selbst aus Benzyliden-anilin und Acetophenon dasselbe Chalkon-Anilin bekommt, wie Tambor und Wildi<sup>7)</sup> aus Anilin und Chalkon.

Zunächst erscheint es allerdings merkwürdig, daß einem Chalkon-Anilin vom Schmp. 175<sup>0</sup> (Tambor und Wildi) bzw. 173<sup>0</sup> (Mayer) ein *p*'-Methyl-chalkon vom Schmp. 141<sup>0</sup> gegenübersteht. Der von Mayer angegebene Schmelzpunkt scheint sich dagegen der nahen Verwandtschaft dieser beiden Stoffe recht gut unterzuordnen. Wir fanden aber, daß die nächsthöheren Homologen, das *p*'-Äthyl-chalkon-Anilin 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>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(*p*) (Schmp. 141<sup>0</sup>) und das *p*'-*n*-Propyl-chalkon-Anilin (Schmp. 141<sup>0</sup>) ebenfalls niedriger, und zwar praktisch bei derselben Temperatur schmelzen, wie das *p*'-Methyl-chalkon-Anilin. Dieser Schmelzpunkts-Sprung in der homologen Reihe der substituierten Chalkon-Aniline fand sich denn auch wieder beim Chalkon-*p*-Toluidin und *p*'-Methyl-chalkon-*p*-Toluidin; das erstere schmilzt nach Ch. Mayer<sup>8)</sup> bei 172<sup>0</sup>, das letztere, von uns zu diesem Zweck dargestellt, bei 150<sup>0</sup>. Es gelang zwar, anlässlich der Synthese des *p*'-Äthyl-chalkon-Anilins (Schmp. 141<sup>0</sup>) einmal ein zweites *p*'-Äthyl-chalkon-Anilin-Additionsprodukt zu isolieren, das mit seinem Schmp. 187<sup>0</sup> bis 188<sup>0</sup> Anklang an die Mayersche Verbindung zeigte, sein Stickstoff-Gehalt entspricht aber mit großer Genauigkeit der Zusammensetzung 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH. CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> + 1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>, so daß seine Struktur offenbar durch die Formel [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ausgedrückt wird.

### Beschreibung der Versuche.

1. *p*'-Methyl-chalkon-Dibromid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHBr.CHBr.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Die beim Bromieren von 25 g *p*'-Methyl-chalkon verbliebene Bromierungs-Mutterlauge wurde mit schwefliger Säure entfärbt, die ätherische Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen und eingedunstet; der Rückstand zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 135<sup>0</sup>, ein drittes und viertes Mal umkrystallisiert, den Schmp. 140–141<sup>0</sup> unt. Zers. Ausbeute ca. 0.6 g, d. i. ca. 1.5% der Theorie.

0.1784 g Sbst.: 0.1748 g AgBr. — C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. Br 41.84. Gef. Br 41.76.

2. *p*'-Äthyl-chalkon-Anilin, 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>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

3.5 g *p*'-Äthyl-chalkon wurden mit 1.38 g Anilin in 85 ccm Alkohol gelöst und 8 Tropfen 2-*n*. Natronlauge zugefügt. Über Nacht schieden sich weiße, rosettenartig angeordnete Nadeln ab, die eine Umkrystallisation schlecht vertrugen und, gut mit kaltem Methylalkohol gewaschen, den Schmp. 141<sup>0</sup> zeigten. Ausbeute 2.15 g.

6.139 mg Sbst.: 0.233 ccm N (21<sup>0</sup>, 748 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>ON. Ber. N 4.26. Gef. N 4.34.

<sup>6)</sup> Bl [3] 33, 395 [1905].

<sup>7)</sup> B. 31, 352 [1898].

<sup>8)</sup> Bl. [3] 33, 157 [1905].

3. Di-*p'*-Äthyl-chalkon-Anilin,  
 $2 \text{ C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 1 \text{ C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ .

Die *p'*-Äthyl-chalkon-Anilin-Synthese wurde mehrfach wiederholt. Dabei erschien 1-mal bei ganz gleichem Ansatz ein Produkt vom Schmp. 187—188° (nach der Umkrystallisation aus Alkohol).

4.243 mg Subst.: 0.093 ccm N (23°, 751 mm). — 4.591 mg Subst.: 0.098 ccm N (17°, 745 mm).

$\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 2.48. Gef. N 2.50, 2.46.

4. *p'-n*-Propyl-chalkon-Anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ .

2.25 g *p'-n*-Propyl-chalkon wurden mit 0.837 g Anilin in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 5 Tropfen *n*-Natronlauge versetzt. Nach einigen Stunden begann die Abscheidung weißer, rosettenartiger Krystall-Aggregate, die eine Umkrystallisation schlecht vertrugen und, gut mit kaltem Methylalkohol gewaschen, den Schmp. 141° zeigten. Ausbeute 2.1 g.

6.230 mg Subst.: 0.227 ccm N (21°, 747 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ON}$ . Ber. N 4.08. Gef. N 4.16.

5. *p'*-Methyl-chalkon-*p*-Toluidin,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

2.22 g *p'*-Methyl-chalkon und 1.07 g *p*-Toluidin wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und mit 20 Tropfen *n*-Natronlauge versetzt. Nach 2 Tagen schieden sich Rosetten von weißen Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 150° zeigten.

5.113 mg Subst.: 0.191 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}$ . Ber. N 4.26. Gef. N 4.31.

---

**359. C. Weygand: Über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe, IV. Mitteilung<sup>1)</sup>: Das  $\beta$ -Äthoxy-chalkon. (Experimentell bearbeitet von H. Hennig).**

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung haben C. Weygand und A. Matthes<sup>2)</sup> über einen Parallelfall zur Isomerie der 3 *cis*-Zimtsäuren am *p'*-Methyl-chalkon berichtet. Es war nach den dabei gewonnenen neuen Einsichten in die obwaltenden Verhältnisse wichtig, andere Derivate der Grund-

Atomgruppierung  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$  auf ihre Fähigkeit zur Ausbildung analoger

Formen zu untersuchen.

Im Schrifttum fand sich unter anderem eine Angabe von C. H. Sluiter<sup>3)</sup>, wonach der zuerst von J. Wislicenus<sup>4)</sup> dargestellte, aber bekanntlich erst später in seiner Natur erkannte *O*-Äthyläther des Dibenzoyl-methans, das  $\beta$ -Äthoxy-chalkon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in zwei Formen vom Schmp. 77—78° (Wislicenus) und 61° (Sluiter) vorkommt. Sluiter

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: B. 59, 2247 [1926].      <sup>2)</sup> A. 449, 29 [1926].

<sup>3)</sup> R. 24, 368 [1904].      <sup>4)</sup> A. 308, 227 [1899].