

äther umkrystallisierbare, farblose Blättchen vom Schmp. 63° ab. Ausbeute 3 g = 20% d. Th. Im Vakuum bei 166° 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.

358. C. Weygand und A. Matthes: Über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe, III. Mittellung¹⁾: 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 uns¹⁾ über die Existenz zweier isomerer *p'*-Methyl-chalkone; wir¹⁾ 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 Moore²⁾ 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° einerseits und 108.5° (Pond³⁾ bzw. $122-123^{\circ}$ (Abell⁴⁾) andererseits.

2. Bei der Anlagerung von Anilin an das *p'*-Methyl-chalkon erhielten wir⁵⁾, wie schon berichtet, ein Produkt vom Schmp. 141° , 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 .

¹⁾ 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].

²⁾ Am. Soc. 23, 790 [1901]. ³⁾ Am. Soc. 23, 790 [1901].

⁴⁾ Soc. 101, 998 [1912]. ⁵⁾ B. 57, 414 [1924].

CH(CH. C₆H₅).CH₂.CO.C₇H₇ zugewiesen werden konnte. Diese Beobachtung steht aber im Widerspruch mit einer Angabe von Ch. Mayer⁶⁾, der aus Benzyliden-anilin und *p*-Methyl-acetophenon ein Kondensationsprodukt vom Schmp. 173⁰ erhielt, dem er die gleiche Formel, die wir dem Produkt vom Schmp. 141⁰ 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. 141⁰, wie auch Ch. Mayer⁴⁾ selbst aus Benzyliden-anilin und Acetophenon dasselbe Chalkon-Anilin bekommt, wie Tambor und Wildi⁷⁾ aus Anilin und Chalkon.

Zunächst erscheint es allerdings merkwürdig, daß einem Chalkon-Anilin vom Schmp. 175⁰ (Tambor und Wildi) bzw. 173⁰ (Mayer) ein *p*'-Methyl-chalkon vom Schmp. 141⁰ 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 C₆H₅.CH(NH.C₆H₅).CH₂.CO.C₆H₄.C₂H₅(*p*) (Schmp. 141⁰) und das *p*'-*n*-Propyl-chalkon-Anilin (Schmp. 141⁰) 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. Mayer⁸⁾ bei 172⁰, das letztere, von uns zu diesem Zweck dargestellt, bei 150⁰. Es gelang zwar, anlässlich der Synthese des *p*'-Äthyl-chalkon-Anilins (Schmp. 141⁰) einmal ein zweites *p*'-Äthyl-chalkon-Anilin-Additionsprodukt zu isolieren, das mit seinem Schmp. 187⁰ bis 188⁰ Anklang an die Mayersche Verbindung zeigte, sein Stickstoff-Gehalt entspricht aber mit großer Genauigkeit der Zusammensetzung 2 C₆H₅.CH:CH. CO.C₆H₄.C₄H₅ + 1 C₆H₅.NH₂, so daß seine Struktur offenbar durch die Formel [C₂H₅.C₆H₄.CO.CH₂.CH(C₆H₅)]₂N.C₆H₅ ausgedrückt wird.

Beschreibung der Versuche.

1. *p*'-Methyl-chalkon-Dibromid, C₆H₅.CHBr.CHBr.CO.C₆H₄.CH₃.

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. 135⁰, ein drittes und viertes Mal umkrystallisiert, den Schmp. 140–141⁰ unt. Zers. Ausbeute ca. 0.6 g, d. i. ca. 1.5% der Theorie.

0.1784 g Sbst.: 0.1748 g AgBr. — C₁₆H₁₄OBr₂. Ber. Br 41.84. Gef. Br 41.76.

2. *p*'-Äthyl-chalkon-Anilin, C₆H₅.CH(NH.C₆H₅).CH₂.CO.C₆H₄.C₂H₅.

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. 141⁰ zeigten. Ausbeute 2.15 g.

6.139 mg Sbst.: 0.233 ccm N (21⁰, 748 mm).

C₂₈H₂₈ON. Ber. N 4.26. Gef. N 4.34.

⁶⁾ Bl [3] 33, 395 [1905].

⁷⁾ B. 31, 352 [1898].

⁸⁾ 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. Mitteilung¹⁾: Das β -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. Matthes²⁾ 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. Sluiter³⁾, wonach der zuerst von J. Wislicenus⁴⁾ dargestellte, aber bekanntlich erst später in seiner Natur erkannte *O*-Äthyläther des Dibenzoyl-methans, das β -Äthoxy-chalkon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in zwei Formen vom Schmp. 77—78° (Wislicenus) und 61° (Sluiter) vorkommt. Sluiter

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

³⁾ R. 24, 368 [1904]. ⁴⁾ A. 308, 227 [1899].