

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].

glaubte in den beiden Stoffen Stereoisomere erblicken zu müssen; er hat die Umwandlung $61^{\circ} \rightarrow 78^{\circ}$ spontan sich vollziehen sehen, eine Rück-umwandlung des höher schmelzenden Stoffs aber anscheinend nicht versucht.

Später hat dann D. Abell⁵⁾, da er das Sluifersche Isomere nicht wieder erhalten konnte, seine Existenz angezweifelt und es für ein Gemisch aus Chalkon mit dem *O*-Äther von Wislicenus erklärt, eine Annahme, die mir sehr unwahrscheinlich erschien.

Auch der in der Chemie der Chalkon-Reihe erfahrene Ch. Dufraisie⁶⁾ ist bei seinen Versuchen (mit P. Gerald) nicht erfolgreicher gewesen; er hat das Sluifersche Isomere ebenfalls nicht erhalten können, scheint aber den Zweifeln von Abell nicht unbedingt beizustimmen; auch er vermutet in den beiden Formen Stereoisomere.

Ich habe in Gemeinschaft mit H. Hennig die Frage von neuem nachgeprüft, und wir haben gefunden, daß die Angaben von Sluiter in fast allen Punkten zutreffen; wir konnten das Sluifersche und das Wislicenusche β -Äthoxy-chalkon nebeneinander beobachten, sie quantitativ ineinander überführen, und wir hatten begonnen, die beiden Formen eingehend zu charakterisieren, als plötzlich eine dritte, bisher unbekannte Form vom Schmp. $80-81^{\circ}$ auftrat⁷⁾, worauf wir es mit erheblich veränderten Bedingungen zu tun hatten. Da durch diesen Umstand die Untersuchung zu einem vorläufigen Abschluß gelangt ist, sollen mit Rücksicht auf die Bedeutung solcher Isomeriefälle, welche die Strukturchemie nicht voraussieht, unsere bisherigen Beobachtungen kurz mitgeteilt werden.

Wir erhielten das β -Äthoxy-chalkon nach den Angaben von Wislicenus als ein braunes Öl, das zunächst weder durch Abkühlung, noch durch Behandlung mit Petroläther zum Krystallisieren zu bringen war. Über Nacht hatten sich prachtvoll ausgebildete Krystalle abgeschieden, die bei $60-63^{\circ}$ schmolzen (Sluiter: 61°). Auf Grund früherer Erfahrungen sahen wir davon ab, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, beschränkten uns vielmehr darauf, sie sorgfältigst mit Petroläther auszuwaschen. Danach war das Material rein lichtgelb, geruchlos, gab in alkohol. Eisenchlorid-Lösung zu nächst keine Spur von Rotfärbung und mit alkohol. Kupferacetat keinen

⁵⁾ Soc. **101**, 989 [1912].

⁶⁾ Bl. [4] **31**, 1290 [1922].

⁷⁾ A. Baeyer und W. H. Perkin, B. **16**, 2134 [1883], haben vor vielen Jahren den Schmelzpunkt des Dibenzoyl-methans zu $80-81^{\circ}$ angegeben; J. Wislicenus, A. **308**, 228 [1899], hat dann diese Beobachtung sehr gründlich nachgeprüft, ohne indessen über $77.5-78^{\circ}$ herauszukommen. Der eine von uns hat nun kürzlich mit H. Günther am *p*-Brom-dibenzoylmethan zwei Schmelzpunkte (94° und 86.5°) beobachtet, worüber demnächst berichtet werden wird. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Beobachtung von Baeyer und Perkin doch zu Recht besteht, indem der neue *O*-Äthyläther vom Schmp. $80-81^{\circ}$ ebenso zu dem hochschmelzenden Dibenzoyl-methan gehört, wie das bekannte Dibenzoyl-methan vom Schmp. $77-78^{\circ}$ zu dem bei gleicher Temperatur schmelzenden *O*-Äther von Wislicenus. Da wir zur Zeit das Experimentieren mit dem neuen *O*-Äther grundsätzlich vermeiden, um unsere Arbeitsräume möglichst lange einigermaßen keimfrei zu halten, kann diese Vermutung erst später geprüft werden. Sie gab aber Anlaß zu einem Versuch, eine dritte mögliche Form des Dibenzoyl-methans aufzufinden, welche etwa dem Sluiferschen *O*-Äther entspräche. Der eine von uns fand in der Tat, daß reines Dibenzoyl-methan vom Schmp. $77.5-78^{\circ}$, wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, spontan zu einer bei $72-73^{\circ}$ schmelzenden Form erstarrt, deren Schmelze wiederum, nach dem Impfen mit dem Ausgangsmaterial, bei 74° vollkommen erstarrt, um dann bei $77-78^{\circ}$ erneut flüssig zu werden.

Niederschlag; es ist sehr leicht löslich in Petroläther und allen anderen organischen Mitteln.

Kryoskopie: Lösungsmittel Benzol; 0.1496, 0.1146, 0.1352 g Subst. in 21.51, 21.51, 21.51 g Benzol, 0.143, 0.109, 0.127° Erhöhung.

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 252. Gef. Mol.-Gew. 248, 249, 252.

Nach 7 Tagen trat, bald nach der Molekulargewichts-Bestimmung, spontan die zweite Form vom Schmp. 77–78° auf. Zwischen-Schmelzpunkte, wie Sluiter, haben wir dabei nicht gefunden; die Erscheinungen waren ganz ähnlich wie beim erstmaligen Auftreten der α -Form des p' -Methyl-chalkons in diesem Laboratorium⁸⁾, nur fest verschlossene, bzw. eingeschmolzene, Proben blieben unverändert. Bei einer Wiederholung der Präparation entstand sofort die 78°-Form.

Diese offenbar mit dem O -Äther von Wislicenus identische Substanz ist in Petroläther erheblich schwerer löslich als die niedrighschmelzende. Sie liefert nach kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt, spontan erstarrend, ein Material vom Schmp. 63°, jetzt nicht mehr unscharf 60–63° wie das Ausgangspräparat. Auffällig war aber, daß auf 80° erhitzte Proben, bei Zimmer-Temperatur erstarrend, regelmäßig den Schmp. 63° zeigten, bei 0° erstarrend indessen ebenso regelmäßig bei 77–78° schmolzen. Im Sinne der von K. Schaum entwickelten, in der oben erwähnten Arbeit von C. Weygand und A. Matthes ausführlich diskutierten Auffassung vom Wesen der Isomerie-Beziehungen handelt es sich hier um eine Entmischung infolge der niederen Temperatur. Um dem Schmp. 63° zu verifizieren, ist es ferner nötig, die Proben in ein vorgewärmtes Bad einzutauchen; nach längerem Verweilen auf etwa 55° schmelzen nämlich die Proben nicht mehr bei 63°, sondern erst wieder bei 77–78°, während sie sich bei Zimmer-Temperatur gelegentlich wochenlang halten.

Daß die 63°-Produkte, welche aus 77–78°-Material hervorgehen, nicht einheitlich sind, konnten wir an diesem neuen Beispiel besonders anschaulich machen: Beim Erhitzen von etwas größeren Substanzmengen (0.1886 g) auf 95°, Erstarren-lassen und Wieder-schmelzen beobachteten wir nur eine partielle Verflüssigung bei 63°, unter der Schmelze blieb ein erheblicher Teil fest, und erst bei 78° war alles flüssig, das Gewicht war unverändert geblieben (0.1884 g). Dadurch ist einerseits erwiesen, daß die Umwandlung quantitativ, wenn auch nicht vollständig, verläuft, andererseits aber gezeigt, daß:

1. die Schmelze der 63°-Form neben festem 78°-Material vorübergehend existenzfähig ist, und daß:

2. nach dem Verlauf des Schmelzvorgangs der Schmelzpunkt der 78°-Form durch die 63°-Form eine Depression erfährt, denn der Bodenkörper verschwand nicht plötzlich bei 77.5–78°, sondern ganz allmählich mit ansteigender Temperatur.

Der Versuch ließ sich mehrfach mit ähnlichen Mengen reproduzieren, ja wir haben sogar aus einer durch Erhitzung auf 85° (10 Min.) und Wieder-erstarren-lassen erhaltenen Probe (0.0978 g) mit Petroläther nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 0.0200 g eines Materials erhalten, das fast vollständig bei 63° schmolz, während der Rückstand einheitlich den Schmp. 77–78° zeigte. Es ist also:

3. auch die Lösung der 63°-Form vorübergehend neben festem 78°-Material beständig.

⁸⁾ vergl. C. Weygand, Über isomere p' -Methyl-chalkone, B. 57, 414 [1924].

Die Impfwirkung der 78⁰-Form auf die niedrigschmelzende ist deutlich zu erkennen, jedoch bedeutend geringer als bei den *p'*-Methyl-chalkonen.

Sehr charakteristisch unterscheiden sich die beiden Formen beim KrySTALLISIEREN aus der Schmelze. Die 63⁰-Form bildet deutliche Flächen aus und liefert halbkugelige Wachstums-Formen aus einem Schmelztropfen auf dem Objektträger, während die 78⁰-Form sehr undeutlich krystallisiert und unter gleichen Bedingungen täuschend pilzartige Wachstumsformen mit Hut und Stiel liefert (*Cantharellus cibarius*). Im Schmelzpunkts-Röhrchen lassen sich die beiden Formen nach dem Augenscheine sofort unterscheiden, die 63⁰-Präparate erfüllen den ganzen Raum als durchscheinende Masse, die 78⁰-Präparate haften, obwohl die Schmelze gleichmäßig verteilt war, in pilzartigen Drusen nur an einzelnen Stellen der Wandung. Es konnte aber nicht beobachtet werden, daß die durchsichtigen Krystalle der 63⁰-Form sich beim Impfen mit 78⁰-Material trübten, obwohl sie danach den höheren Schmelzpunkt zeigten, und auch unter dem Polarisations-Mikroskop ließ sich keine Änderung der Optik erkennen.

Das 78⁰-Produkt ließ sich natürlich — zunächst — unverändert aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisieren. Es unterscheidet sich in der Farbe nicht von dem niedrigschmelzenden.

Drei Wochen nach dem ersten Auftreten der 78⁰-Form erschien, ebenso plötzlich wie diese, eine dritte, bisher unbekannt Modifikation vom Schmp. 80—81⁰. Aus dieser 81⁰-Form haben wir die beiden niedrigschmelzenden Formen durch Erhitzen nicht wieder zurückgewinnen können, wahrscheinlich nur deshalb, weil die dazu notwendigen Temperaturen so hoch sind, daß die im Vergleich zum *p'*-Methyl-chalkon immerhin bereits zersetzlichere Substanz sich dabei verändert.

Durch diese Beobachtung ist aber im β -Äthoxy-chalkon ein neuer Parallellfall zum *p'*-Methyl-chalkon aufgefunden, und die Zahl der von der oben formulierten Grund-Atomgruppierung sich ableitenden Formen-Triaden ist auf vier angewachsen: *cis*-Zimtsäuren, *p'*-Methyl-chalkone, α -Brom- β -äthoxy-chalkone⁹⁾ und die neuen β -Äthoxy-chalkone.

Obwohl wir aus experimental-technischen Gründen alle etwa neu auftretenden 81⁰-Produkte sorgfältig entfernen und vorläufig nicht damit experimentieren, bezeichnen wir wegen der vollkommenen Analogie zu den früher untersuchten Fällen:

die 63⁰-Modifikation als γ -Form (Sluiter),
 die 78⁰- „ „ β - „ (Wislicenus),
 die 81⁰- „ „ α - „ (Weygand und Hennig)

des β -Äthoxy-chalkons. Auch das neue α -Produkt hat die gleiche Farbe wie γ und β .

Es ist gelungen, die β -Form aus α -Material nach zwei Methoden wiederzugewinnen: einmal fanden wir sie in den Mutterlaugen einer systematischen Krystallisation mit α -Material, und zweitens erhielten wir sie beim Umkrystallisieren von α -Material aus absol. Äthylalkohol im Bombenrohr bei 100⁰. Diese Produkte konnten indessen nicht mehr in die γ -Form umgewandelt werden. Bei einer Wiederholung der Synthese entstand neuerdings wieder die β -Form; wir konnten mit diesem Material die beschriebenen Phänomene

⁹⁾ vergl. C. Weygand und A. Matthes, 1. c.

zwischen β und γ verifizieren, verschieben aber eben deshalb die nähere Charakterisierung der α -Form.

Sämtliche geschilderten Beobachtungen lassen sich mit Hilfe der von K. Schaum entwickelten Anschauungen verstehen, und sie füllen einige Lücken im System der Phänomene in erwünschter Weise aus: 1. Es ist gelungen, das Molekulargewicht einer γ -Form zu bestimmen. 2. β - und γ -Form sind in der Schmelze und in Lösung vorübergehend nebeneinander beständig. 3. Der Schmelzpunkt der β -Form wird durch Anwesenheit der γ -Form beeinflusst.

**360. C. Weygand: Über die *O*-Alkyläther des Benzoyl-acetons.
(Berichtigung).**

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Die in meiner Mitteilung¹⁾ „Über die einfachsten *O*-Alkyläther des Benzoyl-acetons und über das Methyl-phenyl-isoxazol“ aufgestellte Behauptung, daß sämtliche dort behandelten *O*-Alkyläther sich von der B-Enolform $C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_3$ des Benzoyl-acetons ableiten, ist von L. Claisen²⁾ als irrtümlich erkannt worden. Ich habe den von L. Claisen erbrachten Beweisen für die Struktur-Verschiedenheit der A- und B-Äther einen neuen zugefügt: Aus dem nach Claisen mit Orthoameisensäure-ester gewonnenen *O*-Äthyläther erhielt ich bei der Ozon-Spaltung Essigester, wodurch die Claisensche Formel $C_6H_5.CO.CH:C(OC_2H_5).CH_3$ abermals erwiesen ist.

Durch einen Schreibfehler ist ferner der Siedepunkt des von L. Frieling aus Acetyl-phenyl-acetylen dargestellten Methyl-phenyl-isoxazols vom Schmp. 42° falsch angegeben worden; tatsächlich liegen, wie auch Claisen fand, die Siedepunkte der beiden Methyl-phenyl-isoxazole sehr nahe beieinander. Daß die beiden Isoxazole im Sinne der von Claisen angenommenen Formeln struktur-isomer sind, ist mir auf Grund neuer Versuche nicht mehr zweifelhaft. Auf einzelne Punkte der von L. Claisen geübten Kritik soll aus äußeren Gründen später eingegangen werden.

¹⁾ B. 58, 1473 [1925].

²⁾ B. 59, 144 [1926].