

fügt und den Überschuß des Ferrosalzes mit Permanganat ermittelt; dann bestimmt man in derselben Lösung das Silber mit einer titrierten Kaliumthiocyanat-Lösung. Man findet für jedes Silberatom 7.9 g Sauerstoff = ca. $\frac{1}{2}$ Atom. Das schwarze Pulver ist demnach Ag_2O .

Bei Gegenwart eines Jodates bildet sich statt des schwarzen Oxydes ein schokoladenbraunes Pulver: fast reines Ag_3JIO_5 . In 250 ccm Wasser werden 0.5 g Jodsäure, 5 g Natriumcarbonat und 10 g Kaliumpersulfat gelöst; dann erwärmt man fast bis zum Sieden und fügt tropfenweise 150 ccm $n/10$ -Silbernitrat-Lösung hinzu. Man erhält so einen schokoladenbraunen Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in verd. Salpetersäure gelöst und nach dem Abfiltrieren von Spuren Silberjodat durch Zufügen von Ammoniak bis zur Neutralisation von neuem gefällt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Oxydation der Jodsäure fast quantitativ. Da die Persulfate in Abwesenheit von Silbersalzen Jodsäure nicht oxydieren können, muß man dem 2-wertigen Silber die Oxydation der Jodsäure bei den beschriebenen Versuchen zuschreiben. Diese Reaktion ist die bequemste und schnellste Methode zur Darstellung von Überjodsäure.

431. C. Weygand:

Über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe, V. Mitteilung¹⁾: Dibenzoyl-methan, *p*-Brom-dibenzoyl-methan und *p*-Methylchalkon. (Experimentell bearbeitet von H. Hennig).

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1927.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit beschäftigten sich Ch. Dufraise und A. Gillet²⁾ mit dem β -Äthoxy-chalkon und dem Dibenzoyl-methan-Enol; die französischen Autoren scheinen weder die Abhandlung „Das *p*-Methyl-chalkon usw.“ von C. Weygand und A. Matthes³⁾, noch die 4. Mitteilung von C. Weygand¹⁾ über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe gekannt zu haben. Die dort¹⁾ als α - und γ -Form des β -Äthoxy-chalkons bezeichneten Modifikationen haben sie nicht erhalten, sprechen sich neuerdings skeptisch über die Sluiterische Form (γ) aus, die wir schon vor Erscheinen ihrer Arbeit gesichert hatten, was eigentlich um so merkwürdiger ist, als sie selbst nun eine vierte Form vom Schmp. $74-75^\circ$ aufgefunden haben, deren Realität gar nicht zu bezweifeln ist. Wir hatten bei unseren eigenen Versuchen Schmelzpunkte in der Gegend von 73° beim β -Äthoxy-chalkon ebenfalls besonders häufig beobachtet, ohne jedoch dieser Erscheinung besondere Bedeutung beizulegen, da sich durch Mischung von γ -Form (63°) und β -Form (77°) alle zwischenliegenden Schmelzpunkte erreichen lassen.

Die Beobachtungen des einen von uns⁴⁾ über eine niedrighschmelzende Form des Dibenzoyl-methans haben sie auf einem anderen Wege bestätigt; sie geben den Schmp. zu $70-71^\circ$ an, während der eine von uns $72-73^\circ$ gefunden hatte. Es ist Ch. Dufraise und A. Gillet ebenso wie

¹⁾ IV. Mitteilung: Das β -Äthoxy-chalkon, B. 59, 2249 [1926].

²⁾ Ann. Chim. Phys. [10] 4, 306 [1926].

³⁾ A. 449, 29 [1926].

⁴⁾ B. 59, 2250 Anm. [1926].

uns auffällig erschienen, daß nach älteren Angaben eine dritte, um 3° über dem gewöhnlichen Produkt schmelzende Form des Dibenzoyl-methans existieren sollte, sie haben sie aber nicht erhalten können. Der eine von uns⁴⁾ hatte die Vermutung ausgesprochen, daß der bei 80—81° schmelzenden α -Form des β -Äthoxy-chalkons, die bisher nur von uns erhalten worden ist, eben diese über 40 Jahre verschollen gebliebene Form des Dibenzoyl-methans zu Grunde läge, und hatte die Prüfung dieser Annahme in Aussicht gestellt.

In der Tat hat Hr. H. Hennig aus unseren, mehrere Monate lang unverändert gebliebenen Präparaten des bei 80—81° schmelzenden β -Äthoxy-chalkons bei der Verseifung in alkoholischer Salzsäure einen Stoff vom Schmp. 80—81° erhalten, der sich chemisch genau wie Dibenzoyl-methan verhält, und von dem wir annehmen müssen, daß er mit dem von A. v. Baeyer und H. Perkin⁵⁾, sowie etwas später von J. Nef⁶⁾ beobachteten identisch ist.

S. R ösch⁷⁾ hat im hiesigen Mineralogischen Institut die gewöhnliche (77°) Form des Dibenzoyl-methans an vom einen von uns hergestellten Präparaten einer eingehenden kristallographischen Prüfung unterzogen und an einer Probe des aus dem hochschmelzenden Äther entstandenen Dibenzoyl-methans — das im Habitus von dem gewohnten abweicht, indem es in Nadeln erscheint — optische Unterschiede feststellen können.

Leider haben wir unser gesamtes Äther-Material vom Schmp. 80—81° durch freiwillige Umwandlung in ein bei 77.5—79° schmelzendes Produkt verloren, und auch das hochschmelzende Dibenzoyl-methan hat sich als metastabil erwiesen, doch scheint das nun daraus entstandene Produkt sich doch noch von dem gewöhnlichen Dibenzoyl-methan zu unterscheiden.

An der Realität des bei 80—81° schmelzenden Dibenzoyl-methans ist danach kaum noch zu zweifeln⁸⁾, zumal da wieder einerseits Ch. Dufraisse und andererseits wir, unabhängig voneinander neue Beispiele von „Chalkon-Isomerie“ aufgefunden haben, bei denen der bisher nicht gerade häufige Fall vorliegt, daß die höchstschmelzende Form metastabil ist, was wir nach unseren Erfahrungen sowohl für die α -Form unseres β -Äthoxy-chalkons und auch für die v. Baeyer-Perkinsche Form des Dibenzoyl-methans annehmen müssen.

Ch. Dufraisse und A. Gillet²⁾ haben auch das β -Methoxy-chalkon in mehreren Formen mit den Schmp. 65°, 77—78° und 81° erhalten. Die beiden hochschmelzenden Formen sind metastabil, doch führen die z. T. freiwillig, z. T. unter dem Einfluß des Lichts verlaufenden Umlagerungen zu Gemischen.

⁵⁾ B. 16, 2134 [1883].

⁶⁾ A. 308, 277 [1899].

⁷⁾ Ztschr. Kristallogr. 65, 692 [1927].

⁸⁾ Soeben berichtet Tomokichi Tasaki, Acta phytochim 3, 259; C. 1927, II 1951, über die Absorptionsspektren der Derivate des Acetophenons; er hat die Ultraviolett-Absorption eines Dibenzoyl-methan-Präparats untersucht, dessen Schmp. er zu 79—80° angibt. Es scheint also auch an anderer Stelle das verschollene Isomere einmal wieder aufgetreten zu sein. Da es schon nicht ganz einfach ist, bei dem gewöhnlichen Dibenzoyl-methan den Schmp. 77.5—78° zu erreichen, so ist ein Irrtum wenig wahrscheinlich. — Es ist dem einen von uns kürzlich auch gelungen, das niedrigschmelzende Dibenzoyl-methan (Schmp. 72—73°) durch Verseifung eines im Hochvakuum destillierten, öligen Dibenzoyl-methan-*O*-methyläthers mit Salzsäure in der Kälte zu erhalten. Nach lebenswürdigerweise von Hrn. Dr. S. R ösch unverzüglich an dem vermutlich sehr kurzlebigen Produkt ausgeführten Messungen ist es zweifellos monoklin, während das bei 77.5—78° schmelzende Isomere rhombisch ist.

Stellt man die bisher bekannt gewordenen Formen des Dibenzoyl-methan-Enols und seiner Methyl- bzw. Äthyläther nach ihren Schmelzpunkten zusammen, so ergibt sich ein eigentümliches Bild:

β -Äthoxy-chalkone, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$	63^0	$73-74^0$	$77-78^0$	$80-81^0$
β -Methoxy-chalkone, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$	65^0	—	$77-78^0$	$80-81^0$
β -Oxy-chalkone, $C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$	—	$72-73^0$	$77-78^0$	$80-81^0$

In allen Fällen sind die höchstschmelzenden Formen instabil. Die merkwürdige Übereinstimmung der Schmelzpunkte korrespondierender Formen, dazu die Tatsache, daß es uns erst, nachdem wir den bei $80-81^0$ schmelzenden *O*-Äthyläther des Dibenzoyl-methan-Enols gewonnen hatten, gelang, das Baeyer-Perkinsche Dibenzoyl-methan wieder zu erhalten, das niemals aus dem bei $77-78^0$ schmelzenden Äther entstanden ist, fügt sich den von C. Weygand und A. Matthes benutzten, ausführlich neuerdings 1. c.³⁾ diskutierten theoretischen Vorstellungen ausgezeichnet ein. Bei der Verseifung des hochschmelzenden *O*-Äthyläthers zu der korrespondierenden Form des Dibenzoyl-methans ist, wie wir annehmen müssen, die Feinstruktur des Moleküls erhalten geblieben; es hat also die Form eine chemische Reaktion überlebt und nicht nur, wie bisher gezeigt werden konnte, sich in Lösung oder in der Schmelze erhalten.

In der 4. Mitteilung über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe hatte der eine von uns kurz erwähnt, daß auch das *p*-Brom-dibenzoyl-methan-Enol in zwei verschiedenen schmelzenden Formen erhalten werden kann. Der Stoff, über dessen Darstellung und sonstige Eigenschaften an anderer Stelle berichtet werden soll, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelegentlich scharf bei 86.5^0 , meistens unscharf bei $89-93^0$, nimmt aber beim Lagern innerhalb von etwa 24 Stdn. regelmäßig den Schmp. 94^0 an. Aus den bei Zimmer-Temperatur stabilen, hochschmelzenden Produkten erhält man die niedrigschmelzende Form durch höheres Erhitzen und freiwilliges Erstarrenlassen:

Erhitzungs- Temperatur	Dauer	Erstarrungs- Temperatur	Schmp. nach dem Erstarren	Schmp. nach 5 Min.
120^0	5 Min.	76^0	$88-91^0$	$92.5-94^0$
120^0	30 „	72^0	$89-94^0$	$92-94^0$
120^0	1 Stde.	73^0	$88-94^0$	94^0
120^0	4 Stdn.	75^0	$88-94^0$	$91-94^0$
150^0	5 Min.	74^0	86.5^0	$92-94^0$

Nach 10 Min. war in jedem Fall (bei Mengen von wenigen mg) der Schmp. 94^0 wieder erreicht. Die Erstarrungs-Temperatur ist hier wieder sehr wesentlich, bei stärkerer Abkühlung der Schmelzen erscheint meistens sofort die 94^0 -Form. Die Umwandlung $86.5 \rightarrow 94^0$ ist bei größeren Mengen ziemlich träge, sie kann durch wiederholtes Schmelzen (wobei aber die Proben nicht über 94^0 erhitzt werden dürfen) beschleunigt werden⁹⁾.

Mit Rücksicht darauf, daß sich der bei $80-81^0$ schmelzende *O*-Äthyläther und wahrscheinlich auch das zugehörige hochschmelzende Dibenzoyl-methan als metastabil erwiesen haben, gewinnen solche Fälle von „Polymorphismus“, in denen nicht die am höchsten schmelzenden Formen, sondern niedriger schmelzende bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind, noch besonders an Bedeutung. Der eine von uns hatte mit E. Bauer¹⁰⁾ und

⁹⁾ Näheres in der Dissertation von H. Günther, Leipzig 1926.

¹⁰⁾ Leipziger Dissertationen 1926.

W. Heynemann¹⁰⁾ solche Fälle zwar gleichfalls an β -Methoxy-chalkonen, am p' -Methoxy- β -methoxy-chalkon (I) und am p -Methyl- β -methoxy-chalkon (II), beobachtet, sie aber bisher nicht näher untersucht.

Wohl aber hatten wir, als uns die Arbeit von Ch. Dufraisse und A. Gillet bekannt wurde, bereits einen neuen Fall von Chalkon-Isomerie aufgefunden, der uns wieder drei Formen lieferte, von denen die am niedrigsten und die am höchsten schmelzende metastabil, die dritte, vom mittleren Schmelzpunkt bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist. Es ist das p -Methyl-chalkon (III), das Isomere des von C. Weygand und A. Matthes³⁾ bearbeiteten, p' -Methyl-chalkons.

I. $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. $105\text{--}106^\circ$ und $83\text{--}85^\circ$).

II. $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. $95\text{--}105^\circ$ und 85°).

III. $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. 99° , 96.5° und 90°).

Wir hatten seinerzeit am p -Methyl-chalkon keinerlei Anzeichen für die Fähigkeit zur Ausbildung mehrerer Formen gefunden; der Grund dafür war der, daß die hoch erhitzten Schmelzen der Substanz stets sehr plötzlich und sehr tief abgekühlt wurden, mit welchem Verfahren wir beim p' -Methyl-chalkon mit seinen abweichenden Stabilitäts-Beziehungen besonders gute Erfolge gehabt haben. Nachdem aber H. Hennig¹⁾ gefunden hatte, daß man die γ -Form des β -Äthoxy-chalkons aus den Schmelzen der β -Form nur dann erhält, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur erstarren läßt, verfahren wir jetzt ebenso mit dem p -Methyl-chalkon und erhielten alsbald eine metastabile Form vom Schmp. 90° , während das gewöhnliche Material bei 96.5° schmilzt. Da dieses Verhalten, nur bei nicht gar zu starker Abkühlung die metastabile Modifikation zu liefern, zuerst an der β -Form des β -Äthoxy-chalkons bei ihrer Überführung in die γ -Form beobachtet worden war, vermuteten wir in Analogie dazu, daß auch die bei 96.5° schmelzende, gewöhnliche Form des p -Methyl-chalkons eine β -Form wäre, und richteten unsere Aufmerksamkeit daher auf eine etwa auftretende höher schmelzende Form. Bei einer neu angesetzten Synthese (das bisher verwendete Material war etwa $1\frac{1}{2}$ Jahre alt gewesen) fanden wir sofort nach der Darstellung einen etwas höheren Schmelzpunkt ($97.5\text{--}99^\circ$), der aber sehr bald auf den normalen, 96.5° , zurückging.

Wir fanden dann einen sehr einfachen Weg, die hochschmelzende Form zu erhalten, in der Umkrystallisation beliebiger Präparate aus Methylalkohol in der Hitze. Aus den heiß gesättigten Lösungen der gewöhnlichen Präparate krystallisieren beim Abkühlen zunächst regelmäßig Nadeln aus, und zwar in solcher Menge, daß die ganze Flüssigkeit von einem dichten Geflecht erfüllt ist, oder bei gestörter Krystallisation zu einem seidenglänzenden Nadelfilz erstarrt; der Schmelzpunkt dieses Materials ist 99° .

Beim bloßen Stehen bei Zimmer-Temperatur erscheinen jedoch bald an einzelnen Punkten der Krystallmasse, sichtbar an der Oberfläche und an den Glaswandungen, Krystalle von völlig abweichendem Habitus; von diesen Stellen aus werden die zuerst ausgeschiedenen Nadeln allmählich derart aufgezehrt, das sich um die neuen Krystallisationszentren Löcher bilden, bis die ganze primäre Formation in sich zusammenbricht. Nach 24 Stdn. ist im Volumen von etwa 100 ccm der Umwandlungsprozeß meist beendet: jetzt liegen am Boden nur noch wenige, derbe, schön ausgebildete Prismen; dieses Material zeigt den Schmp. 96.5° .

Durch den Augenschein ist zugleich dargetan, daß die bei 96.5° schmelzende Form leichter löslich ist, als die höher schmelzende, metastabile 99° -Form. Durch erneutes Erhitzen der Lösung und freiwilliges Erkaltenlassen können die geschilderten Vorgänge beliebig oft wiederholt werden. Wird

das 99⁰-Produkt aus der Mutterlauge entfernt, so ist es etwas länger haltbar, geht aber allmählich auch dann in die 96.5⁰-Form über. Wir bezeichnen das metastabile, niedrigschmelzende Produkt (90⁰) als γ -Form, das bei 96.5⁰ schmelzende, stabile als β -Form und das hochschmelzende, metastabile (99⁰) als α -Form.

Das Molekulargewicht der α -Form wurde in Benzol kryoskopisch ermittelt: 0.1947 g, 0.1495 g Sbst. in 23.88 g, 23.88 g Benzol: 0.197⁰, 0.150⁰ Depr.

C₁₆H₁₄O. Ber. Mol.-Gew. 222. Gef. Mol.-Gew. 211, 213.

Beim Abdunstenlassen* der Benzol-Lösung wurde die α -Form wieder zurückerhalten.

Aus dem theoretischen Teil der Arbeit von Ch. Dufraisse und A. Gillet²⁾ ist zu entnehmen, daß sie sich grundsätzlich unserer Ansicht anschließen, wonach die Vorstellung des Polymorphismus im alten Sinne zur Erklärung der hier beschriebenen Formverschiedenheit einer ganzen, konstitutionell deutlich verwandten Gruppe von Verbindungen, nicht mehr ausreicht. Ihre Arbeits-Hypothese ist von der unseren etwas verschieden, und leider haben sie auch eine andere Nomenklatur angewendet. Statt (mit K. Schaum) die höchstschmelzende wie wir, bezeichnen sie gerade immer die niedrigstschmelzende Form mit α , und außerdem unterscheiden sie Fälle, in denen Stereoisomerie angenommen wird, mit A und B. Der bisher am besten begründete Fall von Stereoisomerie bei Äthylen-Ketonen ist bekanntlich das von C. Paal¹¹⁾ bearbeitete Dibenzoyl-äthylen, bei dem die *trans*-Form gelb, die *cis*-Form farblos ist. Alle bis jetzt von dem einen von uns und dessen Mitarbeitern beschriebenen Fälle von Chalkon-Isomerie zeichnen sich jedoch dadurch aus, daß die verschiedenen Modifikationen sich in der Farbe nicht oder wenigstens dem Augenschein nach nicht unterscheiden: sie sind sämtlich blaßgelb¹²⁾, bis auf die Dibenzoyl-methane, welche vollkommen farblos erhalten werden konnten.

Deshalb und wegen der Analogie mit den *cis*-Zimtsäuren haben wir alle diese Stoffe als Abkömmlinge eines und desselben Stereoisomeren, als *cis*-Formen aufgefaßt und bisher keinen Anlaß gehabt, diese Annahme aufzugeben. Bis zu einer wirklichen Theorie der Phänomene, die hoffentlich eine rationelle Namengebung ermöglichen wird, halten wir an unserer Bezeichnung fest, auch wenn sie sich (wie der Fall des vierten β -Äthoxy-chalkons zeigt) nicht völlig konsequent durchführen läßt.

Es gewinnt den Anschein, als ob die Chalkon-Isomerie über Erwarten verbreitet ist, und daß die Vermutung von C. Weygand und A. Matthes¹³⁾ „Fälle wie der unsrige (*p'*-Methyl-chalkon) gehören zu den größten Seltenheiten“ sich erfreulicherweise nicht bewahrheitet. Wir bitten die Fachgenossen, uns die weitere Bearbeitung der von uns neu entdeckten Fälle noch einige Zeit zu überlassen.

¹¹⁾ B. **33**, 3800 [1900], **35**, 173 [1902].

¹²⁾ Bei dieser Gelegenheit soll festgestellt werden, daß ein Satz in der Arbeit von C. Weygand und A. Matthes, Das *p'*-Methyl-chalkon usw., A. **449**, 31 [1926], „Die mit Bezug auf die erwähnte Arbeit des einen von uns von W. Dilthey und W. Radmacher, B. **58**, 361 [1925], vorgenommene Gegenüberstellung (77⁰) farblos, (59⁰) gelb, ist irrtümlich“ nicht so verstanden werden darf, als läge ein Irrtum auf Seiten der genannten Autoren vor, die nach brieflicher Mitteilung die beiden Formen nicht nebeneinander gesehen hatten.

¹³⁾ A. **149**, 57 [1926].