

Oxydation des 3.6-Dimethyl- $\Delta^{2,6}$ -dihydro-phthalsäure-anhydrids (XII resp. XIII) zur 3.6-Dimethyl-phthalsäure (XIV).

3 g des Anhydrids XII werden mit 15 ccm reiner, konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) 16 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Das Rohr ist dann mit braunroten Dämpfen erfüllt, die beim Öffnen unter starkem Druck entweichen. Die saure Lösung liefert beim Verdünnen mit Wasser eine flockige Krystallmasse, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 142—143° ergibt. (Freund und Fleischer: 146°.)

5.167 mg Sbst.: 12.840 mg CO₂, 2.21 mg H₂O. — 4.975 mg Sbst.: 12.440 mg CO₂, 2.24 mg H₂O.

C₁₀H₈O₃. Ber. C 68.18, H 4.54. Gef. C 68.01, 68.18, H 4.81, 5.04.

88. C. Weygand (mit E. Bauer und H. Hennig): Über Beziehungen zwischen Polymorphismus und Äthylen-Stereomerie, zugleich VI. Mitteilung über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe¹⁾.

[Aus d. Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie d. Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 24. Januar 1929.)

Es scheint heute bei den experimentell auf dem Gebiet des Polymorphismus organischer Substanzen arbeitenden Chemikern darüber praktisch Einigkeit zu herrschen²⁾, daß die Grenze zwischen „physikalischer“ und „chemischer“ Isomerie, soweit sie überhaupt jemals exakt bestimmt werden wird, nicht mit den Grenzen der klassischen Isomerie-Lehre zusammenfällt. Außer K. Schaum und H. Stobbe, die vor langer Zeit diese Anschauung für zwei typische Fälle, die Benzophenone und die *cis*-Zimtsäuren, mit umfassendem Versuchsmaterial begründet haben, ist hier vor allem aus neuerer Zeit Ch. Dufraisse³⁾ zu nennen, der unabhängig von uns mit seinen Mitarbeitern gerade in der Chalkon-Reihe eine Anzahl von bedeutsamen Beobachtungen gemacht hat, die sich entweder mit den unserigen vollkommen decken oder sie ergänzen. Von großem Wert für dies Problem ist ferner die aus der Schule von J. Meyer hervorgegangene Dissertation von K. Pukall⁴⁾, der aus der unzweifelhaft verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der drei „polymorphen Formen“ der *cis*-Zimtsäure bei der Brom-Anlagerung ausdrücklich auf chemische Verschiedenheit schließt, in vollkommener Bestätigung der früheren Auffassung von H. Stobbe.

Ich habe, gestützt auf eigene, auf frühere und auf die gleichzeitigen schönen Arbeiten von Ch. Dufraisse³⁾ vor kurzem eine Zusammenstellung der bislang bekannten, wohldefinierten Formen des Dibenzoyl-methan-Enols, seines *O*-Methyl- und seines *O*-Äthyläthers gegeben, die zum Ausdruck bringen sollte, daß in dieser „Familie“ (s. u.) von polymorphen

¹⁾ V. Mitteilung: B. 60, 2428 [1927].

²⁾ z. B. K. Schaum, A. 462, 194 [1928]; Ch. Dufraisse, Ann. Chim. [6] 10, 302 [1926].

³⁾ Ann. Chim. [6] 10, 295 [1926]; Bull. Soc. chim. France [4] 39, 443 [1926].

⁴⁾ Breslau 1927.

Modifikationen zwischen bestimmten Gliedern der drei „Serien“ engere Beziehungen bestehen müßten, als zwischen anderen Gliedern. Dieses Schema hat einige kleine, aber, wie sich zeigen wird, sehr bedeutungsvolle Abänderungen erfahren müssen, und es mag den weiteren Erörterungen zur besseren Übersicht zunächst ohne nähere Begründung vorangestellt werden:

β -Methoxy-chalkon (<i>O</i> -Methyläther).....	Schmp. 65°, 78°, 81°, ? (Serie III),
β -Äthoxy-chalkon (<i>O</i> -Äthyläther)	Schmp. 63°, 74°, 78°, 81° (Serie II),
β -Oxy-chalkon (Dibenzoyl-methan).....	Schmp. ? 73°, 78°, 81° (Serie I),
	Glied Nr. 1, 2, 3, 4

Die Gesamtheit aller Formen, die bei einer Anzahl eng miteinander verwandter Substanzen existenzfähig ist, bezeichne ich als Familie, die Gesamtzahl aller (hylotrop-isomeren) Formen einer einzelnen, strukturchemisch einheitlichen Substanz als Serie; im Schema unmittelbar untereinander stehende Glieder zweier oder mehrerer Serien sind korrespondierende Glieder, und es wird behauptet, daß solche Glieder einander im Molekül-Feinbau weitgehend entsprechen, jedenfalls aber in dieser Beziehung merklich enger miteinander verwandt sind, als nicht-korrespondierende.

Eine Isomeren-Familie bilden z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure. Maleinsäure-Fumarsäure bilden eine Serie, Maleinsäure und Citraconsäure sind korrespondierende Formen. In welcher Weise Isomeren-Familien und Familien polymorpher Formen zueinander in Beziehung gesetzt werden können, soll im Folgenden ausgeführt werden.

Wir verzichten für die Oxy-Alkoxy-chalkon-Familie vorläufig auf jeden Versuch einer besonderen Nomenklatur, die einzelnen Modifikationen werden künftig nur noch nach Schmelzpunkten zitiert, wobei eine zwischen 72° und 73° schmelzende Form als 73-Form bezeichnet wird. Aus der Benennung geht also hervor, bei welcher niedrigsten Temperatur (in ganzen Celsius-Graden) eine bestimmte Form als homogene Schmelze existiert. Exakte Schmelzpunkte sind darunter nicht zu verstehen, deshalb wird auch das °-Zeichen weggelassen.

Über die einzelnen Formen der Oxy-Methoxy-Äthoxy-chalkon-Familie sind zunächst einige neuere Beobachtungen nachzutragen: Ich hatte ursprünglich die von mir entdeckte 73-Form⁵⁾ (Schmp. 72–73°) des Dibenzoyl-methan-Enols für identisch mit einer von 70–71° schmelzenden angesehen, die unabhängig und fast gleichzeitig Ch. Dufraisse und A. Gillet⁶⁾ aufgefunden haben. Sie erhielten ihre 71-Form beim aseptischen Umkrystallisieren des gewöhnlichen (78-)Dibenzoyl-methans aus heißem Methylalkohol. Ich habe unterdessen gefunden, daß sie sowohl aus Lösungen des gewöhnlichen Dibenzoyl-methans als auch des Benzoyl-phenyl-acetylens in konz. Schwefelsäure entsteht, wenn diese sich durch Wasser-Anziehung aus der Luft freiwillig verdünnen.

Bemerkenswert ist noch Folgendes: Bekanntlich ist das nach der Claisen-Methode (Kondensation von Acetophenon mit Benzoesäure-ester) dargestellte Dibenzoyl-methan stets rötlich gefärbt, und es gelingt auf keine Weise, bei dem üblichen Umkrystallisieren daraus ein völlig farbloses Material zu gewinnen. Auch Destillieren im Vakuum oder Hochvakuum hilft nicht viel. Andererseits ist Dibenzoyl-methan, das durch Verseifung aus den reinen Enoläthern (am besten mit Essigsäure) erhalten wird, nach unseren Beobachtungen praktisch farblos. Verfärbt man aber beim Umkrystallisieren gefärbter

⁵⁾ B. 59, 2250 Anm. [1926], 60, 2428 [1927].

⁶⁾ Ann. Chim. [6] 10, 303; Compt. rend. Acad. Sciences 183, 746 [1926].

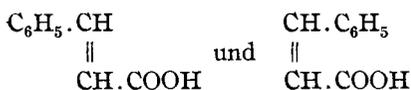
Präparate nach Dufraise (indem man den das methylalkoholische Filtrat enthaltenden Erlenmeyer-Kolben mit einem Wattepfropf verschließt und die Lösung nochmals zum Sieden erhitzt, bis die Alkohol-Dämpfe den Pfropfen durchdringen und so sterilisieren), so scheidet sich beim Erkalten die 71-Form vollkommen farblos aus; filtriert man nun alsbald ab, so erhält man auf der Nutsche zwar gewöhnlich nicht mehr die 71-Form, sondern deren Umwandlungsprodukt, die stabile 78-Form, aber frei vom Farbstoff, der in der Lösung bleibt. Wartet man mit dem Filtrieren längere Zeit, so erfolgt unter der Mutterlauge die Umwandlung von 71 in 78, und dabei verschwindet gewöhnlich der farbige Begleiter weitgehend aus der Lösung, er schlägt sich fast restlos auf und in den Krystallen der stabilen Modifikation nieder. Meines Wissens ist dies das erste Beispiel dafür, daß polymorphe Modifikationen ein so enorm verschiedenes Adsorptionsvermögen zeigen.

Die 73-Form, die, wie ich fand, aus unterkühlten Schmelzen des Dibenzoylmethan-Enols beim freiwilligen Erstarren entsteht, ist im Gegensatz zur 71-Form praktisch beliebig haltbar, gegen Keime der stabilen nicht übermäßig empfindlich und also deutlich davon verschieden.

Das Schema der Polymorphen-Familie ist auf Grund von Beobachtungen verschiedener Art konstruiert worden.

Als erstes Kriterium für die wechselseitige Zusammengehörigkeit einzelner Glieder in den 3 Serien dienen die Schmelzpunkte. Schon in dieser Hinsicht befriedigt die jetzige Anordnung besser, als die frühere — sie enthält in der Mitte keinerlei Lücken mehr, und die Schmelzpunkts-Unterschiede zwischen korrespondierenden Gliedern sind von bemerkenswerter Gleichmäßigkeit. Es fehlen nur zwei Randglieder, und die ganz instabile 71-Form hat noch keinen Platz finden können. Da der Schritt von den Äthern zum Enol immerhin eine eingreifende Änderung des Chemismus bedeutet, ist das nicht wunderbar; merkwürdig und vorläufig einzigartig ist es vielmehr, daß von den Gliedern der Enol-Serie überhaupt drei sich zwanglos in das Schema einfügen.

Ein zweites Kriterium könnte man in den Stabilitäts-Beziehungen bei den einzelnen Gliedern einer Serie suchen. Es könnte vermutet werden, daß die jeweils stabilsten Glieder verwandter Serien korrespondierende Formen sein müßten. Indessen, einer genaueren Betrachtung gegenüber hält diese Annahme nicht stand. Denn das Schema soll nach der Voraussetzung nur darüber etwas aussagen, ob korrespondierende Formen gleichen oder ähnlichen Molekül-Feinbau haben. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß grundsätzlich bei Paaren von komplizierten Äthylen-Derivaten die etwa durch Austausch eines Substituenten (z. B. —OH) gegen einen anderen (z. B. —O.CO.C₆H₅) auseinander hervorgehen, keinesfalls in beiden Fällen die *trans*-Formen stabiler sein müssen als die *cis*-Formen. Die Regel, daß *trans*-Formen oft stabiler sind als *cis*-Formen, hat einen wirklichen Sinn nur dann, wenn im Äthylen-Molekül nur zwei H-Atome substituiert sind, so daß, wie bei den Zimtsäuren, schon aus der Projektionsformel abzulesen ist, daß die eine Anordnung gegenüber der anderen auch bei milden Substitutionen (z. B. im Phenylrest) die begünstigtere bleiben dürfte. Sind, wie bei den Oxy- und Alkoxy-chalkonen, drei H-Atome substituiert, so ist es bereits merklich willkürlich, ob man etwa (I) oder (II) als *cis*-Form bezeichnet.





Immerhin sind innerhalb der Oxy-Alkoxy-chalkon-Familie die Stabilitäts-Verhältnisse derart, daß sie viel eher eine Stütze, als einen Einwand gegen die innere Berechtigung des Schemas bedeuten:

Bei Serie I und II sind die beiden vorletzten Glieder stabil, die beiden letzten (81) metastabil. Die ersten beiden von II (63 und 74) und das zweite Glied von I (73, das erste fehlt vielleicht, da es fraglich ist, ob die 71-Form an diese Stelle gehört) sind metastabil.

In der Serie III fehlt das letzte Glied. Die zwischen 65 und 81 herrschenden Beziehungen sind derart, daß es nicht ohne weiteres zulässig ist, das eine der beiden Glieder als das unbedingt stabile zu bezeichnen. Es wird alsbald davon die Rede sein. Glied 2 (78) ist wieder metastabil, es korrespondiert also in der Tat mit den Gliedern 2 von Serie I und II.

Das dritte Kriterium ist ein rein chemisches, es verdient also besondere Aufmerksamkeit — verlangt in seiner Anwendung jedoch auch aus bestimmten Gründen die äußerste Vorsicht.

Das hier sich andrängende Postulat klingt zunächst äußerst einfach: Hydrolysiert man korrespondierende Glieder der Alkoxy-Serien II und III mit Säuren, so sollten korrespondierende Glieder der Enol-Serie I entstehen. Diese Forderung lautet, auf das Gebiet der Äthylen-Stereomerie übertragen: Bei milden Reaktionen entstehen aus *cis*- oder *trans*-Formen stets Derivate der gleichen Atomgruppierung. Das ist nun wohl zwar meistens der Fall, aber es sind gerade in neuerer Zeit Beobachtungen gemacht worden, die zur Vorsicht mahnen. Und auf dem verwandten Gebiete der Stereochemie des Stickstoffs gibt es Fälle, in denen z. B. bei der Benzoylierung von Oximen nicht die korrespondierenden, sondern gerade die Benzoylester entgegengesetzter Konfiguration entstehen⁷⁾.

Die an der Oxy-Alkoxy-chalkon-Familie gemachten Beobachtungen sind folgende:

1. Aus dem 81-Äthyläther entstand das korrespondierende 81-Dibenzoyl-methan. Es ist schmerzlich, daß dieser Versuch sich vorläufig nicht wiederholen läßt, denn alle Bemühungen, den einmal in einer Menge von mehreren Grammen aufgetretenen 81-Äther wiederzugewinnen, sind vergeblich gewesen. Ebensowenig hat sich bisher der korrespondierende Methyläther erhalten lassen.

2. Aus dem 81-Methyl- und dem 78-Äthyläther entsteht stets das korrespondierende, stabile 78-Dibenzoyl-methan. Dieser Befund wird im Zusammenhang mit dem folgenden besonders bedeutsam.

3. Aus dem 65-Methyläther entsteht, wenn jede äußere Einwirkung ausgeschlossen bleibt, zwar nicht das korrespondierende — übrigens vermutlich unbekannt, vielleicht sogar gar nicht existierende —, wohl aber das diesem im Schema unmittelbar benachbarte, metastabile 73-Dibenzoyl-methan. Für die Deutung dieses vielfach bestätigten Versuchs ist es von größter Wichtigkeit, daß das systematisch etwas unbequeme, äußerst metastabile, um 2° tiefer schmelzende, 71-Dibenzoyl-methan existiert. Denn

⁷⁾ Brady und Bishop, Journ. chem. Soc. London 127, 1357 [1925].

da aus methylalkoholischen Lösungen des freien Enols (s. o.) sich spontan diese 71-Modifikation abscheidet, ist es ausgeschlossen, daß aus dem 65-Methyläther bei der Hydrolyse (mit Salzsäure, in Alkohol, in der Kälte) ein metastabiles Dibenzoyl-methan nur deshalb entstünde, weil Keime der stabilen 78-Form ausgeschlossen werden. Dann sollte gerade diese 71-Form sich bilden, die übrigens dann auch bei allen übrigen Hydrolysen als die an sich unbeständigste auftreten könnte.

4. Aus dem 63-Äthyläther entsteht stets nur das nicht-korrespondierende, stabile 78-Dibenzoyl-methan. Auch dieser zunächst scheinbar unerwünschte Befund ist wichtig. Der 78-Methyl- und der 74-Äthyläther wurden noch nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

Das oben stehende Postulat erlaubt eine Umkehrung: Führt man die einzelnen Glieder der Enol-Serie durch eine milde Reaktion in die Methyl- bzw. Äthyläther über, so sollten wiederum korrespondierende Glieder der Serien I und II entstehen. Diese Forderung ist von uns an dem stabilen 78-Dibenzoyl-methan geprüft worden: E. Bauer erhielt bei der Behandlung mit Diazo-methan daraus in der Hauptmenge das korrespondierende Glied, den 81-Methyläther⁸⁾. Das ist deshalb wichtig, weil gerade hier das korrespondierende, bei der Reaktion entstehende Glied nicht ohne weiteres das stabilste seiner Serie ist. Mit Diazo-äthan bekam H. Hennig aus dem stabilen 78-Enol den korrespondierenden stabilen 78-Äthyläther.

Ein viertes und letztes Postulat ist das folgende: Korrespondierende Formen sollten einander krystallographisch ähnlich sein.

Der Vergleich bleibt auf die Serien II und III beschränkt, die Enol-Serie steht vorläufig zu fern und ist auch in der Tat wegen der freien Hydroxylgruppe chemisch eine wesentlich andere Einheit. Innerhalb der Serien II und III bieten die Glieder 63 und 78 bzw. 65 und 81 das Hauptinteresse, ihre Eigenschaften werden daher in aller Kürze geschildert:

Ch. Dufraisse und A. Gillet⁹⁾, denen man die Entdeckung und die ausgezeichnete Bearbeitung der beiden Methyläther 65 und 81 verdankt, sehen die beiden Stoffe, nach ihrem wechselseitigen Verhalten mit vollem Recht, als — wenn auch recht labile — Äthylen-Stereomere an. Ihre Schmelzen und Lösungen sind verschieden. Keine Impfwirkung des einen auf die Schmelze des anderen Isomeren ist zu finden. Sie gehen leicht ineinander über: Schon beim Umkrystallisieren von 81 aus Methylalkohol findet man in der Mutterlauge etwas 65. Sonnenlicht wandelt 81 zum größeren Teil (in alkoholischer Lösung) in 65 um, das Gleiche geschieht beim trocknen Erhitzen auf 85° in 1 Stde., sowie beim Erhitzen von alkoholischen Lösungen mit Spuren von Salzsäure.

Geht man vom 65-Isomeren aus, so erhält man unter ähnlichen Bedingungen (Licht, Wärme, Salzsäure-Spuren) die gleichen Gemische: viel 65-Form neben wenig 81-Form. Die Schmelzpunkts-Depression der Gemische ist erheblich: sie geht maximal bis zu einem Erweichungspunkt von 43°.

Schließlich ließ Hr. Geh. Rat v. Auwers, dem ich dafür zum größten Dank verpflichtet bin, auf meine Bitte die Molarrefraktionen der Schmelzflüsse bestimmen, wobei sich Unterschiede fanden, die ebenfalls

⁸⁾ Damit ist für diesen interessanten Stoff eine sichere Darstellungsweise aufgefunden.

⁹⁾ l. c. S. 302.

die Annahme von Stereoisomerie unbedenklich erscheinen lassen. Es liegt kein Grund vor, die beiden Stoffe für etwas anderes als chemische Individuen zu halten.

Während also der 65- und der 81-Methyläther sich als regelrechte chemische Individuen nach der Art der zahlreichen Äthylen-Stereoisomeren erwiesen, stehen die korrespondierenden Glieder der Äthyl-Serie, 63 und 78, deutlich auf der Grenze von Isomerie und Polymorphismus. Wie früher angegeben¹¹⁾, läßt sich aus einem Konglomerat der beiden das leichter lösliche, metastabile, mit Petroläther extrahieren; sie zeigen zwar Misch-Schmelzpunkte, aber keine Depression, was schon ihr erster Entdecker C. H. Sluiter¹⁰⁾ festgestellt hat, der beobachtete, daß ein von ihm erhaltenes 63-Produkt (angegebener Schmp. 61⁰) im Lauf von mehreren Wochen allmählich seinen Schmelzpunkt bis auf 77⁰ erhöhte. Es mag wohl gerade diese Angabe gewesen sein, die mehrere bekannte Forscher, die sich erfolglos um diesen Fall bemüht hatten, Zweifel an der Richtigkeit von Sluifers Beobachtungen hegen ließ, bis es endlich H. Hennig und mir¹¹⁾ gelang, die verschollene Form wiederzugewinnen.

Ein anderer Unterschied zwischen den Methyläthern 65 und 81 einerseits und den Äthyläthern 63 und 78 andererseits besteht darin, daß die unterkühlten Schmelzen der letzteren durch Impfkristalle zur einen oder anderen Form zum Erstarren zu bringen sind, und daß die metastabile 63-Form im festen Zustand spontan oder in Berührung mit der stabilen 78-Form in die letztere übergeht. Früher war angegeben worden¹¹⁾, daß der Umwandlungsvorgang sich äußerlich nicht zu erkennen gäbe. Ich bin seitdem dazu übergegangen, alle solche Metamorphosen an mikroskopischen Deckglas-Präparaten zu verfolgen, und konnte nun feststellen, daß die Umwandlung unter diesen Bedingungen bei Zimmer-Temperatur zwar außerordentlich langsam (10 mm in 4–6 Monaten), aber vollständig vor sich geht, und eins der schönsten bekannten Beispiele solcher Umformungen bildet. Näheres darüber wird an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Soweit die Unterschiede in den inneren Wechselbeziehungen.

Der kristallographische Vergleich geschah nicht durch Ausmessung einzelner Kristall-Individuen, sondern durch die Beobachtung des Erstarrungs-Mechanismus der Schmelzen und durch qualitativen Vergleich der Polarisations-Töne. Wahrscheinlich sind diese Phänomene empfindlichere Kriterien als viele andere. V. Goldschmidt¹²⁾ hat schon vor mehr als 30 Jahren darauf aufmerksam gemacht, daß sie wegen ihrer beispiellosen Mannigfaltigkeit hervorragend geeignet sind, zur Identifizierung organischer Substanzen zu dienen.

Bei makroskopischer Betrachtung ergab sich Folgendes: Der 78-Äthyläther erscheint, infolge der Capillarwirkung der erstarrten auf die noch flüssigen Anteile, aus einem unterkühlten Schmelztropfen in Gestalt von täuschend pilz-ähnlichen Wachstumsformen, der 63-Äthyläther dagegen in strahligen, flachen Gebilden, deren Gestalt von der des Tropfens wenig abweicht. Der 81-Methyläther, also die korrespondierende Form des 78-Äthyläthers, zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem letzteren: auch er erscheint aus dem Tropfen regelrecht in Pilzen, während der 65-Methyl-

¹⁰⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 368 [1904].

¹¹⁾ B. **59**, 2249 [1926].

¹²⁾ Ztschr. Kryst. **28**, 169 [1897]; vergl. a. Ch. Dufraisse, Ann. Chim. [9] **17**, 209 [1922].

äther sich zwar etwas feinstrahliger als der korrespondierende 63-Äthyläther, aber so wie dieser in flachen, absolut pilz-unähnlichen Aggregaten abscheidet.

Beim Vergleich der unter dem Deckglas erstarrenden Schmelzen zeigte sich, daß es einem Ungeübten kaum möglich ist, die so erstarrte Schmelze des 78-Äthyl- von der des 81-Methyläthers mit Sicherheit zu unterscheiden. Die Ähnlichkeit erstreckt sich nicht nur auf die Struktur, sondern auch auf die charakteristischen Polarisations-Töne. Doch nicht genug damit; die in der Schmelze vorschreitenden Krystallisations-Fronten der vier Substanzen verhalten sich paarweis in einer sehr bemerkenswerten Weise identisch gegenüber Luftbläschen, die sich in der flüssigen Phase befinden: die beiden niederschmelzenden Formen schieben solche Bläschen vor sich her, ohne sich davon beeinflussen zu lassen¹³⁾, die beiden höher schmelzenden aber beginnen, sowie sie an die Peripherie eines Bläschens gelangt sind, infolge einer an der Phasengrenze erheblich gesteigerten Krystallisations-Geschwindigkeit keilförmige Ausbildungen in die Schmelze hineinzutreiben, von deren Spitze das Bläschen teilweise umfaßt und lebhaft vorangetrieben wird.

Glücklicherweise steht dieses Beispiel nicht allein. In der Arbeit von C. Weygand und A. Matthes¹⁴⁾ über das *p'*-Methyl-chalkon wurde, neben anderen Kriterien, aus chemischen Beobachtungen (Verhalten gegen Pikrinsäure) der Schluß gezogen, daß das *p'*-Äthyl-chalkon und das *p'*-*n*-Propyl-chalkon, die beide bisher nur in einer einzigen Form erhalten werden konnten, nicht der stabilen α -Form des ersteren, sondern der metastabilen β -Form (*p'*-Äthyl) bzw. der noch instabileren γ -Form (*p'*-*n*-Propyl) entsprechen müßten. Es hat sich nun bei der mikroskopischen Untersuchung von Deckglas-Präparaten gezeigt, daß die unterkühlten Schmelzen der beiden Homologen wiederum zwar in der eklatantesten Weise von solchen Schmelzen des *p'*-Methyl-chalkons, die zur α -Form erstarrten, verschieden sind, untereinander aber und mit den zur β -Form erstarrten Schmelzen des *p'*-Methyl-chalkons auffallend ähnlich. Wiederum erstreckt sich die Ähnlichkeit (bei dem Methyl- und Äthyl-Derivat) bis in feinste Einzelheiten des hier außerordentlich verwickelten Erstarrungs-Mechanismus. Es ist also zu schließen, daß in der Tat die beiden Homologen nicht der stabilen α -Form entsprechen; zu berichtigen ist nur die zu weit gehende Vermutung, das *p'*-Propyl-chalkon entspräche seinerseits der γ -Form; es ist wahrscheinlich das korrespondierende Glied zu einer neu aufgefundenen, der γ -Form nahestehenden, aber doch von ihr verschiedenen *p'*-Methyl-chalkon-Modifikation¹⁵⁾. Es mag außerhalb des engeren Themas dieser Abhandlung darauf hingewiesen werden, daß dieser Befund geeignet ist, die damalige Deutung der Pikrat-Versuche an der α - und β -Form des *p'*-Methyl-chalkons in besonders erwünschter Weise zu stützen.

Die erstarrte Schmelze der 63-Form des Methyläthers ist der des 65-Äthyläthers nicht so ähnlich; wie die der beiden höherschmelzenden Formen untereinander. Vielleicht ist der Erstarrungsvorgang der mit der 63-Form angeimpften Äthyläther-Schmelzen deshalb besonders verwickelt, weil sie verschiedene Molekülararten enthalten. Daran aber, daß die feste

¹³⁾ Dies gilt für den 63-Äthyläther, falls er im Licht (einer gewöhnlichen 60-Watt-Lampe) krystallisiert. Im Dunklen treten neue, licht-unbeständige Wachstums-Erscheinungen an der Luftblase auf, die bei anderer Gelegenheit beschrieben werden sollen.

¹⁴⁾ A. 449, 52 [1926].

¹⁵⁾ Näheres darüber wird in Kürze mitgeteilt werden.

63-Form des Äthyläthers das mit dem 65-Methyläther korrespondierende Glied darstellt, kann kein Zweifel entstehen, denn wenn bisher vor allem die Unterschiede im Verhalten von 63 zu 78 bzw. von 65 zu 81 betont wurden, so gibt es doch andererseits wichtige Ähnlichkeiten, ja, man könnte sogar zu der Meinung kommen, daß diese Unterschiede zum großen Teil nicht qualitativer, sondern nur quantitativer Art sind. Das trifft besonders auf die Umwandlung der höherschmelzenden in die niederschmelzenden Formen beim Erhitzen zu: Während man bei den Äthyläthern die typische Impfwirkung der festen Phasen auf die unterkühlten Schmelzen sofort nach dem Flüssigwerden feststellen kann, ist dies bei der Schmelze des 81-Methyläthers erst nach etwa 1 Stde. der Fall — in dieser Zeit hat sich also offenbar in der Schmelze dasselbe vollzogen, was bei den Äthyläthern in — vielleicht — unmeßbar kurzer Zeit vor sich geht: die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen zwei oder mehreren Modifikationen der Serie. Daß die Gleichgewichtslage vom einen zum anderen Homologen wechselt, ist durchaus verständlich. Es fragt sich nun etwa, warum zwar der 65-Methyläther bei der Hydrolyse ein metastabiles Dibenzoyl-methan liefert, nicht aber der korrespondierende 63-Äthyläther. Ich glaube, diese Frage so beantworten zu können: Der 65-Methyläther bewahrt in Lösung seine Individualität zunächst restlos. Die Salzsäure greift also an einem Molekül an, dessen Atomgruppierung einem metastabilen Dibenzoyl-methan entspricht.

Der 63-Äthyläther bewahrt in Lösung seine Individualität nicht dauernd, wenn er sie auch nicht ganz verliert. Mit anderen Worten, in der Lösung des 63-Äthyläthers sind nach kurzer Zeit vielleicht Moleküle aller möglichen polymorphen Formen anzunehmen. Die Salzsäure findet Moleküle vor, die dem stabilen Dibenzoyl-methan entsprechen, und alles weitere ergibt sich von selbst.

Wir finden also, daß von zwei Paaren korrespondierender Glieder einer Polymorphen-Familie das eine anscheinend ein Paar von labilen Stereoisomeren, das andere ein Paar von monotropen, polymorphen Formen vorstellt. Die Grenzen zwischen dem, was man im klassischen Sinne als Äthylen-Stereomerie, und dem, was man als Polymorphismus bezeichnet, sind offenbar fließend.

Die Äthylen-Stereoisomerie und die Stereoisomerie des Stickstoffs sind zur Zeit umstrittene Gebiete. Viele Widersprüche würden sich lösen, wenn man, wozu im Vorangehenden einiges Material geliefert worden ist, die Vorstellung annimmt, daß im Grunde Äthylen-Stereomere nichts anderes sind, als besonders beständige polymorphe Modifikationen¹⁶⁾, für deren spezifische Stabilität natürlich nach wie vor in der Anwesenheit der C:C- bzw. der C:N-Bindung im Molekül der innere Grund zu suchen sein wird.

Bemerkung über den Zusammenhang von Molekül-Feinbau und Krystall-Habitus.

Es war eine höchst unbefriedigende, aber bisher notgedrungen als einmal bestehend hingegenommene Tatsache, daß die engste chemische Verwandt-

¹⁶⁾ Diese theoretische Möglichkeit haben vor einiger Zeit Ch. Dufraisse und A. Gillet, l. c. S. 299, in ähnlicher Weise ziemlich ausführlich erörtert, sich aber aus praktischen Gründen eher für den entgegengesetzten Standpunkt erklärt.

schaft — wie die zwischen dem Methyl- und dem Äthyl-Substitutionsprodukt eines großen organischen Moleküls von entschiedener Architektur — in vielen Fällen keinerlei Ausdruck in der Ähnlichkeit von Krystall-Form und Krystall-Habitus findet, während andererseits zwischen Gebilden, wie KMnO_4 und BaSO_4 engste krystallographische Verwandtschaft, die Isomorphie-Beziehung, herrscht. Wäre nun etwa nur die stabile α -Form des p' -Methyl-chalkons und daneben die eine einzige Form des p' -Äthyl-chalkons bekannt, so würden diese beiden strukturell eminent ähnlichen Substanzen geradezu ein Schulbeispiel dafür bilden, daß die Verschiedenheit des Krystall-Habitus, z. B. die Wachstums-Form aus der Schmelze, der chemischen Verwandtschaft, wie so oft, geradezu ins Gesicht schlägt. Dieser Zwiespalt löst sich aber sofort, wenn man nicht die α -, sondern die β -Form des p' -Methyl-chalkons mit dem Äthyl-chalkon vergleicht, denn dann tritt an Stelle einer rätselhaften Verschiedenheit die im Grunde von jedem Unbefangenen erwartete praktische Identität. Die Dibenzoyl-methan-äther bilden natürlich einen weiteren, hierher gehörigen Fall.

Man ist danach berechtigt, zu behaupten, daß strukturell ähnliche Substanzen oft nur deshalb nicht krystallographisch ähnlich sind, weil man es nicht mit korrespondierenden Gliedern verwandter polymorpher Serien zu tun hat; ohne weiteres ist es aber denkbar, daß die aus Molekülbau-Gründen stabilsten Anordnungen beim Übergang vom einen zum anderen Homologen bereits wechseln können.

Es ist im Rahmen dieser Abhandlung nicht möglich, alle Konsequenzen aus dieser Anschauung zu ziehen. Z. B. wird man bei der Aufstellung von Schmelzpunkts-Beziehungen künftig darauf zu achten haben, ob man es wirklich mit korrespondierenden Gliedern einer Familie zu tun hat. Aber möglicherweise wird man unter Beachtung dieser neuartigen Einschränkung dann reinere Regelmäßigkeiten auffinden als früher.

Ferner wird es mit Hilfe der Korrespondenz-Beziehung möglich sein, den Einfluß des Molekül-Feinbaues auf einem Umwege zu studieren. Es ist ungeheuer schwer, mit labilen Formen chemische Reaktionen anzustellen, wenn die Arbeitsräume einmal mit den Keimen der stabileren Modifikationen verseucht sind: Gelingt es aber, wie bei der β -Form des p' -Methyl-chalkons, in dem vorläufig völlig stabilen p' -Äthyl-chalkon die engstverwandte, korrespondierende Form der homologen Serie aufzufinden, so kann man — natürlich mit der nötigen Vorsicht — aus dem Verhalten der korrespondierenden Modifikation auf das der labilen rückschließen, wie es C. Weygand und A. Matthes¹⁷⁾, wie sich nun herausstellt mit vollem Recht, schon früher versucht haben.

Beschreibung der Versuche.

β -Methoxy-chalkone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

1) Schmp. 65° : 43 g α -Brom-chalkon wurden mit 150 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt und allmählich eine Lösung von 3.5 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol zugetropft. Aufarbeitung wie früher bei den β -Methoxy- p - und $-p'$ -methyl-chalkonen beschrieben¹⁷⁾. Siedepunkt im

¹⁷⁾ C. Weygand, A. 459, 112 [1927].

Vakuum der Volmer-Pumpe 155—160°; hellgelbes Öl (30 g), das manchmal in einigen Stunden, manchmal erst im Laufe von Wochen erstarrt.

Gibt bei der Elementaranalyse zu niedrige C-Werte¹⁸⁾, wie viele aromatische Enol-äther.

2.954 mg Sbst.: 2.935 mg AgJ (nach Pregl).

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. OCH_3 13.0. Gef. OCH_3 13.1.

2) Schmp. 81°: a) Aus Benzoyl-phenyl-acetylen nach Dufraise und Gillet¹⁹⁾ in der Hauptmenge. Siedepunkt im Vakuum der Volmer-Pumpe 155—160°; dabei entsteht durch teilweise Umlagerung ein Gemisch der 81- und der 65-Form. b) Aus der 78-Form des Dibenzoyl-methans: 2 g gewöhnliches, farbloses Dibenzoyl-methan werden in wenig Äther gelöst und die Diazo-methan-Lösung aus 5 g Nitroso-methylurethan in der üblichen Weise eindestilliert. Nach dem Stehen über Nacht wurde zum Sieden erwärmt, bis der Äther farblos abtropfte; die Enol-Reaktion mit Eisenchlorid war dann verschwunden. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein rötliches Öl, das bei gelindem Abkühlen erstarrte; auf Ton abgepreßt und mit Petroläther gewaschen: Schmp. 80°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 81°: 1.6 g.

Bei einem größeren Ansatz mit 5 g Dibenzoyl-methan wurde ein in Methylalkohol auch in der Wärme unlösliches, stickstoff-freies Nebenprodukt vom Schmp. 52—55° in sehr geringer Menge erhalten.

β -Äthoxy-chalkon, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Schmp. 77.5—78°: Aus gewöhnlichem Dibenzoyl-methan mit Orthoameisensäure-ester und Eisen(III)-chlorid in sehr schlechter Ausbeute; beste Darstellungsmethode aus α -Brom-chalkon²⁰⁾.

Liefert bei der Elementaranalyse zu niedrige C-Werte.

2.950, 3.324 mg Sbst.: 2.721, 3.067 mg AgJ (nach Pregl).

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. OC_2H_5 17.85. Gef. OC_2H_5 17.7, 17.7.

Aus gewöhnlichem Dibenzoyl-methan: Die aus 8 g Nitroso-äthylurethan entwickelte ätherische Diazo-äthan-Lösung wurde mit 2 g stabilem Dibenzoyl-methan zur Reaktion gebracht und wie bei der Methylierung (s. o.) aufgearbeitet. Das erhaltene gelbe Öl krystallisierte erst nach Wochen ziemlich plötzlich; die Ausbeute war gering und das entstandene Produkt unrein: Der Schmelzpunkt lag auch nach dem Umkrystallisieren nur bei 72—75°, doch erwies sich das Material, als eine Äthyläther-Schmelze damit angeimpft wurde, als das stabile 78- β -Äthoxy-chalkon.

Dibenzoyl-methan-Enole, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

1) Schmp. 77.5—78°: a) Aus dem 81-Methyläther: 0.5 g β -Methoxy-chalkon (Schmp. 81°) wurden in einem vorher längere Zeit auf 200° erhitzten Wägegias in 10 ccm Methylalkohol gelöst, mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und bei Zimmer-Temperatur verschlossen sich selbst überlassen.

¹⁸⁾ Dufraise und Gillet, Ann. Chim. [6] 10, 309 [1926], geben 80.04 statt 80.67 %.

¹⁹⁾ Dufraise und Gerald, Bull. Soc. chim. France [4] 31, 1285 [1922].

²⁰⁾ J. Wislicenus, A. 308, 227 [1899].

Nach einiger Zeit, meist über Nacht, krystallisiert das gewöhnliche 78-Dibenzoyl-methan aus.

b) Aus dem 78-Äthyläther: Statt in Methyl-, wurde in Äthylalkohol gelöst, sonst ganz wie oben.

c) Aus dem 63-Äthyläther: 0.5 g 78-Äthyläther wurden im Wägegglas aufgeschmolzen und die Erstarrung zum metastabilen 63-Äther abgewartet; dann wurde in 10 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Das auskrystallisierende Verseifungsprodukt war nie etwas anderes als gewöhnliches Dibenzoyl-methan vom Schmp. 78°.

2) Schmp. 72—73°: a) Aus dem 65-Methyläther: 0.5 g β -Methoxychalkon (Schmp. 65°) wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt; im geschlossenen Wägegglas krystallisieren über Nacht ziemlich derbe, langgestreckte Prismen aus, die den Schmp. 72—73° zeigen. Eine damit angeimpfte, unterkühlte Dibenzoyl-methan-Schmelze (Deckglas-Präparat) erstarrte in der charakteristischen Art der 73-Modifikation (s. u.). Die Prismen trüben sich nicht an der Luft und gehen in Berührung mit stabilem Dibenzoyl-methan nur langsam in dieses über, ebenso unter der Mutterlauge erst nach wochenlangem Stehen, dann aber ziemlich schnell aus unbekanntem Anlaß. Zeigt im polarisierten Licht ein von dem des stabilen Dibenzoyl-methans völlig verschiedenes Verhalten (s. u.).

b) Aus dem gewöhnlichen Dibenzoyl-methan beim freiwilligen Erstarren der Schmelze; unter dem Deckglas sofort am Fehlen der typischen Polarisations-Töne kenntlich.

3) Schmp. 70—71°: a) Aus dem 78-Dibenzoyl-methan: 5 g Dibenzoyl-methan werden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und an der Luft, vor Staub geschützt, sich selbst überlassen; nach mehreren Stunden erscheinen in der klaren, bräunlichen Flüssigkeit durchsichtige, feine und sehr lange Nadeln, die das ganze Gefäß durchziehen. Später beginnen sie, von der Oberfläche her sich weißlich zu trüben, wobei sie in das 78-Dibenzoyl-methan übergehen; allmählich schreitet die Umwandlung auch nach der Tiefe hin fort. b) Aus Benzoyl-phenyl-acetylen: Die Erscheinungen in der ebenfalls bräunlichen Schwefelsäure-Lösung vom Benzoyl-phenyl-acetylen bei der freiwilligen Verdünnung an der Luft sind genau die gleichen wie oben. Es gelingt zwar nicht, die Umwandlung der klaren Nadeln in das stabile 78-Dibenzoyl-methan bei der Isolierung zu vermeiden, doch kann nach allem kein Zweifel daran herrschen, daß es sich hier um das von Dufraisse entdeckte 71- und nicht um das oben beschriebene 73-Dibenzoyl-methan handelt.

Kurze Charakteristik der unter dem Deckglas erstarrenden Schmelzen.

1) 81-Methyläther: Sphärolithischer Wachstums-Charakter, Polarisations-Töne teils grau, teils lebhaft rot-grün-blau. Kommt die Krystallisationsfront an ein Gasbläschen, so treibt sie dieses schneller vor sich her, indem zwei sich sofort ausbildende Krystallnadeln das Bläschen wie eine Zange erfassen, dabei entstehen keilförmige Auswüchse aus der normalen Front.

2) 78-Äthyläther: Sphärolithischer Wachstums-Charakter, Polarisations-Töne wie beim 81-Methyläther, Verhalten gegen Gasbläschen genau ebenso wie bei diesem. Wachstums-Geschwindigkeit erheblich geringer.

3) 65-Methyläther: Sphärolith-Charakter weniger ausgeprägt, Polarisations-Töne blasser, Gasbläschen werden vor der Front ohne Neuerscheinungen hergetrieben oder bei zufälligem Widerstand umwachsen bzw. eingebaut. Wachstums-Geschwindigkeit gering.

4) 63-Äthyläther: Nur kurz nach dem Animpfen sehr ähnlich im Erstarrungs-Mechanismus wie beim 65-Methyläther, später sehr verwickelt. Gasbläschen werden im Licht (es genügt eine gewöhnliche 60-Watt-Lampe) genau so behandelt wie vom 65-Methyläther; im Dunklen dagegen bilden sich einheitlich auslöschende, dreieckige Flächen aus, die an der Spitze ein winziges Gasbläschen tragen, das bei eingeschalteter Beleuchtung in wenigen Sekunden umwachsen wird, worauf das normale Wachstum wieder einsetzt. Dieses Blasen-Phänomen ist von dem bei den hochschmelzenden Äthern zu beobachtenden völlig verschieden. Wachstums-Geschwindigkeit gering.

5) Umwandlung des 63- in den 78-Äthyläther: Die Grenzlinie von in der gleichen Schmelze aufeinander zu gewachsenen Fronten von 63 und 78 bleibt meistens einige Tage unverändert. Danach bemerkt man ein Weiterwachsen der 78-Front in der 63-Grundmasse, die vollständig umgebaut wird. Die einzelnen Krystallnadeln von 78 behalten dabei auf längeren Strecken ihre individuellen Polarisations-Töne bei; die neugebildete 78-Phase besteht aus erheblich größeren Individuen als die ursprüngliche, entsprechend der um das Vielfache geringeren Krystallisations-Geschwindigkeit (10 mm in etwa 4–6 Monaten, oft indessen auch schneller). Es ist fraglich, ob es sich überhaupt um eine Metamorphose im festen Zustande handelt²¹⁾, der Eindruck ist der einer Krystallisation aus einer ungeheuer zähen Schmelze.

6) 78-Dibenzoyl-methan: Breite, in prachtvoll leuchtenden Polarisations-Tönen förmlich aufstrahlende Flächen, die Optik ist kürzlich ausführlich von S. Rösch²²⁾ untersucht worden.

7) 73-Dibenzoyl-methan: Schmale, im polarisierten Licht kaum farbige Nadeln mit typischer Zähnung an den Kanten.

8) Umwandlung des 73- in das 78-Dibenzoyl-methan: Es kommen zwei Mechanismen dieser Metamorphose vor: Entweder überziehen die Polarisations-Töne der stabilen Form wolkig das 73-Gebiet, während die Struktur der Grundmasse als Paramorphose erhalten bleibt. Dann sieht man im gewöhnlichen Licht kaum eine Veränderung, bemerkt die vollzogene Umwandlung aber am höheren Schmelzpunkt. Oder es geht ein völliger Umbau der 73-Phase vor sich, genau wie bei der unter 5) beschriebenen Metamorphose; dann sieht man auch im gewöhnlichen Licht die scharf markierte Front, und die Polarisations-Töne von 78 sind nicht wolkig, sondern scharf abgegrenzt. Wann und warum die beiden Mechanismen wechseln, ist nicht bekannt.

²¹⁾ Näheres über diese Frage wird in Kürze mitgeteilt werden.

²²⁾ Ztschr. Kryst. **65**, 680 [1927].