

zu spitz-sechseckigen Prismen<sup>9)</sup> von saurer Reaktion um, die man bei 100°, 15 mm trocknete.

$C_{19}H_{24}O_9N_2$  (424). Ber. C 53.77, H 5.66. Gef. C 53.63, H 5.74.

Bei der Oxydation mit  $\frac{2}{3}$  Mol. Permanganat wurden noch 40% unveränderte Säure als Hydrobromid und Phenyl-hydrazon nachgewiesen.

Der Versuch der analogen Weiteroxydation der Säure  $C_{19}H_{24}O_9N_2$  brachte auch nach stundenlangem Stehen keinen Verbrauch des Permanganats.

#### Dimethylester der Säure $C_{19}H_{24}O_9N_2$ .

0.4 g freie Säure<sup>9)</sup> übergoß man mit 4 ccm heißem Methanol, fügte noch 4 ccm mit 20% Chlorwasserstoff zu und erhitze die rasch klar werdende Lösung 20' zum Sieden. In der Kälte schieden sich 0.32 g feine und derbe domatische Prismen mit oft charakteristischen Enden ab.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.7, 5.1, 5.0, 5.5 %.

$C_{21}H_{28}O_9N_2$ , HCl (488.5). Ber. C 51.59, H 5.93,  $(OCH_3)_2$  12.7.  
Gef. „ 51.42, 51.51, „ 5.73, 6.18, „ 12.5.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in reinem Methanol leicht. Es schmilzt nach Sintern bei 255° unter lebhafter Zersetzung.

Der mit 1 Mol. *n*-Lauge in Freiheit gesetzte Ester reagierte stark sauer, auch die zu amorphen Flocken aus warmem Methanol umgelöste Probe.

### 413. C. Weygand: Systematische Untersuchungen zum Polymorphismus organischer Substanzen, II. Mittel.<sup>1)</sup>: Polymorphie-Prognosen und Polymorphen-Systeme.

[Aus d. Laborat. für angew. Chemie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 6. August 1929.)

Vor kurzem<sup>2)</sup> ist versuchsweise ein gemeinschaftliches Rahmensystem für eine Anzahl von Chalkon-Derivaten angegeben worden, von dessen 12 Feldern 9 teils durch Chalkon-, teils durch *p'*-Methyl-chalkon-Formen, teils durch beide besetzt waren; von den übrigen eingeordneten Stoffen wird hier zunächst abgesehen. Alle drei freien Felder liegen oberhalb der stabilen Form des *p'*-Methyl-chalkons (I,  $\alpha$ , Schmp. 75°), es ist daher wenig wahrscheinlich, daß sich dorthin gehörige *p'*-Methyl-chalkon-Formen, die ja noch stabiler sein müßten als I, würden finden lassen. Die eine freie Stelle liegt sogar jenseits vom stabilen einfachen Chalkon (Schmp. 59°) und soll daher ganz außer Diskussion bleiben. Für die im System (vergl. Fig. 1) zwischen Chalkon 57 und *p'*-Methyl-chalkon 75 gelegenen Plätze x und y aber könnten nach allem, was bisher gefunden worden war, prinzipiell

<sup>9)</sup> B. 61, 2358 [1928].

<sup>1)</sup> I. Mittel.: A. 472, 143 [1929].

<sup>2)</sup> A. 469, 225 [1929].

passende metastabile Chalkon-Formen existieren, über deren vermutliche Eigenschaften sich sogar einige ziemlich bestimmte Angaben machen lassen.

Figur 1.

Reihe	Kolumne A	B	C
1	— —	Chalkon 59, I —	Chalkon 57, II —
2	x —	y —	— p'-M.-Ch. 75, I
3	Chalkon 28, VI p'-M.-Ch. 57, II	— p'-M.-Ch. 56, III	— p'-M.-Ch. 55, IV
4	— p'-M.-Ch. 47, V	Chalkon 18, X p'-M.-Ch. 48, VI	— p'-M.-Ch. 45, VII

x: Chalkon 48, III. y: Chalkon 49 (?), IV [=  $\psi$ -59].

In das Feld B 4 gehört ferner p'-Äthyl-chalkon (Schmp. 62°),  
p'-M.-Ch. = p'-Methyl-chalkon.

Es liegen nämlich innerhalb der vier Horizontalreihen des Systems die Schmelzpunkte der Modifikationen eng beieinander, zwischen den einzelnen Reihen dagegen finden sich größere Schmelzpunkts-Lücken. Die drei auf den Reihen 2, 3 und 4 unmittelbar untereinander stehenden (varianten) Formen I, IV und VII des p'-Methyl-chalkons z. B. zeigen Schmelzpunkts-Differenzen von 20° bzw. 10°. Die Schmelzpunkts-Differenz von 10° zwischen varianten Gliedern von Reihe 3 und 4 findet sich noch einmal genau wieder bei II und V, während sie zwischen III und VI 8°, also immerhin einen merklich ähnlichen Betrag, ausmacht.

Nun ist auf Reihe 3 das erste Feld von links sowohl von p'-Methyl-chalkon II als auch von dem korrespondierenden „isotopen“ Chalkon 28 besetzt. Von einer auf den Platz x im linken Feld von Reihe 2 gehörigen, hypothetischen Chalkon-Modifikation wäre daher zu erwarten, daß sie um den gleichen Betrag höher schmelzen würde als Chalkon 28, um welchen p'-Methyl-chalkon I höher schmilzt als p'-Methyl-chalkon IV, also um 20°. Ihrer Stellung im System nach müßte die unbekannte Form natürlich weniger stabil sein als Chalkon 59 und 57, und da sie die variante höhere Form von 28 darstellt, könnte sie schließlich im Erstarrungs-Mechanismus dieser mehr oder weniger verwandt, jedenfalls aber deutlich von 59 und 57 verschieden sein.

Die erste Prognose lautet daher: Es kann eine Modifikation des einfachen Chalkons gefunden werden, die weniger stabil ist als Chalkon 59 und 57, aber stabiler als 28 und 18, sie sollte im Erstarrungs-Mechanismus von 59 und 57 verschieden, mit 28 dagegen näher verwandt sein und bei 48° schmelzen.

Weitere Überlegungen führen zu entsprechenden Angaben über die an die zweite leere Stelle, y im mittleren Feld von Reihe 2, gehörige hypothetische Chalkon-Form. Ihr Schmelzpunkt muß jedenfalls in unmittelbarer Nähe von dem des linken (hypothetischen) Nachbars liegen, also in der Gegend von 48°. Es fragt sich, ob man das unmittelbar darunterstehende

Paar *p'*-Methyl-chalkon II und III oder das auf Reihe 4 stehende Paar *p'*-Methyl-chalkon V und VI zum Vergleich heranziehen will; im ersten Falle müßte der Schmelzpunkt bei ca. 46–47°, im zweiten bei ca. 49–50° liegen. Da die hypothetische Form die niedere Variante des stabilen Chalkons 59 sein würde, dürfte sie diesem im Erstarrungs-Mechanismus ähneln, sie müßte natürlich, gleichgültig ob 1–2° höher oder tiefer schmelzend als Chalkon 48, weniger stabil sein als dieses.

Die zweite Prognose lautet: Es kann eine Chalkon-Modifikation gefunden werden, die weniger stabil ist als Chalkon 59, 57 und 48, aber stabiler als 28 und 18, sie sollte im Erstarrungs-Mechanismus der Form 59 ähneln und bei 48 ± 2° schmelzen. Die beiden hypothetischen Chalkon-Formen wurden in der Tat mit allen wesentlichen vorausgesagten Eigenschaften auf folgendem Wege aufgefunden:

Es ist in der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> geschildert worden, daß die Chalkon-Schmelze durch feste Partikeln des vorläufig nur in einer einzigen Form bekannten 3.5-Diphenyl-pyrazols ausschließlich und ausnahmslos zur metastabilen 57-Form angeimpft wird. Die Gründe, aus denen ein solcher Impfkakt vermutet worden war, sind dort entwickelt. Ersetzt man im Diphenyl-pyrazol die NH-Gruppe durch Sauerstoff, so kommt man zum 3.5-Diphenyl-isoxazol, von welchem nach dem, was beim Pyrazol vermutet und bestätigt worden war, erwartet werden konnte, daß es ebenfalls mit gewissen Chalkon-Formen in Korrespondenz-Beziehung stehen würde. Der Versuch ergab, daß das feste 3.5-Diphenyl-isoxazol die unterkühlte Chalkon-Schmelze zu einer bisher unbekanntem neuen Modifikation animpft, die sich bei näherem Zusehen als die prognostizierte, Variante höhere Form von Chalkon 28 erwies: Sie wird von 59 und 57 aufgezehrt, zehrt 28 und 18 auf, ähnelt 28 im Erstarrungs-Mechanismus und schmilzt bei 48°.

Die zweite fehlende Chalkon-Modifikation wurde auf einem anderen Wege gefunden. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Chalkon-Schmelze wenn sie mit dem gewöhnlichen, stabilen Chalkon 59 angeimpft wird, primär gar nicht zu der erzeugenden Form erstarrt, sondern zu einer wesentlich tiefer schmelzenden und weniger stabilen, die sich fast noch während des Erstarrens bereits in die stabile umzuwandeln beginnt. Läßt man die „Pseudo-59-Form“ unter dem Deckglas wachsen und schmilzt sie nach kurzer Zeit vorsichtig wieder ein, so sieht man bereits, daß ein höherschmelzendes Skelett zurückbleibt, das unter Umständen eine deutliche Paramorphose nach der Ursprungs-Formation darstellt. Es scheint also die stabile 59-Form bei Zimmer-Temperatur gar nicht selbständig aus der Schmelze wachsen zu können, so daß sie nach der früheren Definition<sup>3)</sup> eigentlich nicht als Hauptform angesehen werden dürfte. Allerdings ist die Schmelzpunkts-Differenz so groß und die ganzen Verhältnisse liegen derart, daß man sie dennoch weiterhin als Hauptform wird führen müssen, wie überhaupt die Unterscheidung zwischen Haupt- und Unterformen eine zwar notwendige, aber konventionelle Hilfsannahme zur vorläufigen Vereinfachung der Polymorphen-Systeme darstellt. Jedenfalls aber sind die *pseudo*- und die echte 59-Form genetisch so eng miteinander verknüpft, daß sie auffallend an das homologe Formenpaar *p'*-Methyl-chalkon 56 und 48 (III und VI) erinnern. Das *p'*-Methyl-chalkon VI geht ja bei tieferer Temperatur unfehlbar in die Variante

<sup>3)</sup> A. 469, 226 [1929].

*p'*-Methyl-chalkon III über. Die neue Chalkon-Modifikation würde also an keinen anderen Platz im System besser passen, als an den mit *y* bezeichneten. Der Vergleich ihres Erstarrungs-Mechanismus mit dem von 59 ist zwar gegenstandslos geworden, doch läßt sich immerhin aus dem Charakter der Metamorphose 57→59, bei dem die Grundformation restlos vernichtet wird, indem sich völlig klare einheitlich auslöschende, bei 59° schmelzende Flächen bilden, wie sie u. U. ganz ähnlich auch beim Krystallisieren der  $\psi$ -59-Form aus der Schmelze entstehen und in denen man wohl die direkt gewachsene 59-Form erblicken muß, darauf schließen, daß die erwartete kristallographische Ähnlichkeit tatsächlich vorhanden ist, und auch die Tatsache, daß die Metamorphose  $\psi$ -59 → 59, sich in der festen Phase ohne deutlich sichtbare Struktur-Änderungen vollzieht — die kleinen Unterschiede sind nur bei genauer Kenntnis der Einzelheiten und nach langer Übung überhaupt zu finden — spricht jedenfalls nicht gegen die Verwandtschaft. Unmöglich war es bisher, festzustellen, ob die neue Form, wie verlangt, weniger stabil ist als der linke Nachbar Chalkon 48. Das ist deshalb nicht wunderbar, weil die fragliche Metamorphose wegen des baldigen Übergangs von  $\psi$ -59 in die echte 59-Form gar nicht so weit fortschreiten kann, daß man sie fände. Etwas günstiger liegt es bei dem Vergleich mit Chalkon 57, denn hier kann man doch eben noch feststellen, wie beim Zusammentreffen der Fronten von 57 und  $\psi$ -59 die (im polarisierten Licht) meist blaugrüne oder kobaltblaue 57-Form sich spurenweis, aber unverkennbar in den Nachbarbezirk hinein ausbreitet, bis nach einiger Zeit die unterdessen entstandene echte 59-Form sich ihrerseits langsam der eben umgewandelten Gebiete bemächtigt. Was schließlich den Schmelzpunkt anlangt, so ließ sich leicht ermitteln, daß er wirklich in der nächsten Nachbarschaft von 48° liegen muß. Läßt man unter dem gleichen Deckglas die 48-Form und die *pseudo*-59-Form nebeneinander wachsen und schmilzt dann bald wieder auf, so erkennt man, daß die Phasengrenze festflüssig beim Übergang vom einen nach dem anderen Bezirk praktisch ohne Knick verläuft, was eben nur dann möglich ist, wenn die Schmelzpunkte der beiden Modifikationen sehr nahe beieinander liegen. Von den prognostizierten Eigenschaften der neuen Form sind danach die wichtigsten tatsächlich vorhanden: Sie ist weniger stabil als 59 und 57, aber stabiler als 28 und 18, die Verwandtschaft im Erstarrungs-Mechanismus mit 59 läßt sich wahrscheinlich machen, und sie schmilzt bei  $48 \pm 2^{\circ}$ .

Es ist sogar möglich, eine gegenwärtig kaum, mit feineren Hilfsmitteln aber bald zu prüfende nähere Schmelzpunkts-Prognose zu stellen, denn bei der engen Verwandtschaft zwischen den beiden Homologen-Paaren in der mittleren Vertikalkolumne des Systems ist es wahrscheinlicher, daß das neue Chalkon auf Reihe 2 etwas höher als der linke Nachbar, etwa bei 49—50°, als daß es tiefer schmilzt. Dazu stimmen auch die Krystallisations-Geschwindigkeiten, wenn man *p'*-Methyl-chalkon V und VI heranzieht; Chalkon 48 wächst erheblich schneller als das  $\psi$ -59-Chalkon, ebenso wie *p'*-Methyl-chalkon V erheblich schneller wächst als VI, während die Wachstums-Geschwindigkeiten von *p'*-Methyl-chalkon II und III sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

Damit ist das gemeinsame Polymorphen-System des Chalkons und des *p'*-Methyl-chalkons, das zugleich als Rahmen-System für zahlreiche andere Derivate dient, nunmehr fest begründet.

Das legt den Versuch einer definitiven, rationellen Nomenklatur nahe: Bezeichnet man die Horizontalreihen von oben nach unten mit 1, 2, 3 und 4, die Vertikalkolumnen von links nach rechts mit A, B und C, so ist für jedes Feld ein Symbol gewonnen und z. B. würden Chalkon 28 und *p'*-Methyl-chalkon 57 die Namen Chalkon A 3 und *p'*-Methyl-chalkon A 3 bekommen, woraus unmittelbar abzulesen ist, daß es sich um korrespondierende Formen handelt, Chalkon 48 und 28 würden Chalkon A 2 und A 3 heißen, woraus hervorginge, daß sie variante Formen sind. Doch soll diese Bezeichnungsweise noch mit Vorsicht verwendet werden, um spätere mögliche Verwirrung zu vermeiden. Dagegen können nun die 6 Chalkone ebenso wie die 7 Hauptformen des *p'*-Methyl-chalkons mit römischen Ziffern bezeichnet werden: Chalkon 59 ist I, 57 ist II, 48 ist III, 49(?) ist IV, 28 ist VI und 18 ist X. Man muß nun nur wissen, daß jeweils die Formen des *p'*-Methyl-chalkons eine um 4 Einheiten niedrigere Ziffer tragen als die korrespondierenden Chalkone: Es korrespondiert Chalkon VI mit *p'*-Methyl-chalkon II, und Chalkon X mit *p'*-Methyl-chalkon VI.

Sicherlich wird das System, wenn noch höhere Homologe einbezogen werden, nach unten zu erweitern sein, denn während sich die stabile Chalkon-Modifikation I (59) auf der Reihe 1 findet, steht das stabile *p'*-Methyl-chalkon I (75) auf Reihe 2, das eine einzige *p'*-Äthyl-chalkon auf Reihe 4.

Es war früher angegeben worden, daß das eine einzige *p'*-*n*-Propyl-chalkon vom Schmp. 47° nicht in Impfbeziehung zu *p'*-Äthyl-chalkon und auch nicht zu einer *p'*-Methyl-chalkon-Form steht. Dieser anfangs überraschende Befund bei deutlicher Ähnlichkeit der Erstarrungs-Mechanismen erklärt sich leicht, wenn man den niedrigeren Schmelzpunkt ins Auge faßt: korrespondierende Chalkon- und *p'*-Methyl-chalkon-Formen zeigen eine Schmp.-Differenz von 29–30°, *p'*-Methyl- und -Äthyl-chalkon-Formen eine solche von 14°, *p'*-*n*-Propyl-chalkon aber schmilzt bei 47°, also 15° tiefer als *p'*-Äthyl-chalkon (Schmp. 62°), es kann daher gar nicht die korrespondierende Form zum letzteren sein, müßte vielmehr auf einer tieferen Reihe stehen. Extrapoliert man nach dem Rhythmus 10-20-10° der Schmelzpunkts-Lücken zwischen Reihe 1-2, 2-3 und 3-4 weiter, so käme man für Reihe 5 zu einem *p'*-Äthyl-chalkon B 5 mit 42°, für Reihe 6 zu einem *p'*-Äthyl-chalkon B 6 mit 32°, das dann um 15° niedriger schmelzen würde als das bekannte stabile *p'*-*n*-Propyl-chalkon, um fast genau ebensoviel, wie die Schmp.-Differenz zwischen den korrespondierenden Gliedern *p'*-Methyl-chalkon B 4 und *p'*-Äthyl-chalkon B 4 beträgt. Eine Entscheidung läßt sich nicht treffen, da es fraglich ist, ob die rationale Schmp.-Differenz der Homologen vom Äthyl-chalkon ab konstant bleibt oder weiter absinkt, hier sind die Synthesen von neuen Homologen abzuwarten.

Während die Serie der 7 *p'*-Methyl-chalkone lückenlos ist, fehlen bei den 10 Chalkonen noch 4 Glieder. Warum sie nicht durch Animpfen mit den annehmbar korrespondierenden *p'*-Methyl-chalkonen I, III, IV und V erzeugt werden können, ist unsicher, entweder können sie wie die  $\psi$ -59-Form nicht selbständig wachsen, vielleicht aber werden sie durch Vermittlung anderer Glieder der Chalkon-Familie eines Tages zu erhalten sein. Ein solcher Fall liegt bereits beim Chalkon 18 vor, das nach dem Schmelzpunkts-Inkrement an den Platz B 4 zu *p'*-Methyl-chalkon VI gehört, aber nicht von diesem, sondern vom Dibenzoyl-methan 73 erzeugt wird. Dibenzoyl-methan 73 seinerseits gehört wohl auf den Platz B 3 und korrespondiert daher dem höheren

varianten Glied von Chalkon B 4, die Verwandtschaft macht sich also erst auf Umwegen geltend. Es muß betont werden, daß solche Fälle von komplizierter Verwandtschaft, die an sich nicht selten zu sein scheinen, sich bisher immer innerhalb der gleichen Vertikalkolumne abspielen und auf die gleiche einfache und vorläufig einzige Zusatzannahme zurückzuführen sind, daß korrespondierende Formen unter Umständen durch variante vertreten werden können. Es handelt sich dabei bisher stets um die mittlere Kolumne B, die in mancher Beziehung bemerkenswert ist. Z. B. ist sie als einzige von Gliedern aller 4 Homologen besetzt, von 3 stabilen und von dem metastabilen *p'*-Methyl-chalkon III. Dieses letztere aber ist, was das spontane Auftreten in der Schmelze anlangt, so deutlich vor allen anderen 6 Hauptformen bevorzugt, daß man wiederum kaum an einen Zufall glauben möchte. Für eine künftige Theorie der Phänomene werden die Fälle von komplizierter Verwandtschaft und etwa ausfallende Formen vermutlich von der größten Bedeutung sein.

Zum erstenmal tritt jetzt auch eine andere wichtige Tatsache klar hervor: Offensichtlich umfaßt das einfache Chalkon mit seinen nun 6 Hauptformen, mögen die 4 übrigen realisierbar sein oder nicht, einen größeren Bezirk des System-Raumes als das *p'*-Methyl-chalkon, d. h. in der ganzen Mannigfaltigkeit der Modifikationen liegt zwischen Chalkon 59 und Chalkon 18, den bisherigen Grenzformen, die weiteste Strecke, das einfachere Molekül bietet mehr Variations-Möglichkeiten, als das kompliziertere.

Ich hatte mich, was die Beantwortung der allmählich schärfer sich zuspitzenden theoretischen Fragen anlangt, bisher auf wenige Annahmen beschränkt; gegen einige von ihnen äußern nun K. v. Auwers und K. Schaum<sup>4)</sup> — bei grundsätzlicher Zustimmung im wesentlichsten — in einer eben erschienenen wichtigen Arbeit gewisse interessante Bedenken, auf die es angebracht erscheint, im Interesse der Klärung sofort einzugehen.

Der eine Einwand richtet sich gegen die vor mehreren Jahren von C. Weygand und A. Matthes<sup>5)</sup> angedeutete Möglichkeit, die damals bekannten 3 *p'*-Methyl-chalkon-Formen durch lokalisierte Restaffinitäts-Beziehungen zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und bestimmten C-Atomen der unsubstituierten Phenylgruppe zu erklären. Diese damals mit deutlichem Vorbehalt ausgesprochene Hypothese gehört einer längst überholten Entwicklungsphase des Chalkon-Polymorphismus an und fällt natürlich in dieser Form ohne weiteres mit der wachsenden Zahl der Modifikationen.

Die genannten Autoren sind ferner der Ansicht, daß Verfasser zu viel Wert auf die Gruppe  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} | \\ | \\ | \end{array} = C \cdot C = O$  lege, die in allen Chalkonen und variiert auch in den Chalkon-Verwandten enthalten ist. Hierzu ist zu sagen, daß damit keineswegs diese allerdings — sit venia verbo — hervorragende „polymorphophore“ Gruppe als die einzige ihrer Art hingestellt werden sollte. Es wird wohl noch viele andere Atom-Anordnungen geben, in denen mangels anderer Vorstellungen einstweilen das tertium comparationis für eine größere Anzahl von strukturverwandten Stoffen mit verwandten Polymorphie-Erscheinungen erblickt werden kann. Was unter verwandten Polymorphie-Erscheinungen zu verstehen ist, das wird nun gerade in dieser Arbeit völlig klar: da beim Chalkon und *p'*-Methyl-chalkon die innere Periodizität der Polymorphen-Systeme derart ähnlich ist, wie es sich jetzt heraus-

<sup>4)</sup> B. 62, 1671 [1929].

<sup>5)</sup> A. 449, 57 [1926].

gestellt hat, so kann man wohl kaum noch anders, als den beiden Molekülen gemeinsamen Anteil für die Verwandtschafts-Beziehungen verantwortlich machen.

Dies führt zu einem dritten, von v. Auwers angegebenen Einwand, der Bedenken an der Berechtigung formaler Analogien wie der zwischen Pyrazolen (nun auch Isoxazolen) und Enolen geltend macht. Daß die Vorstellung praktisch brauchbar ist, dürfte im voranstehenden klar geworden sein: sie hat auf dem direktesten Wege zur Entdeckung einer mit ihren wesentlichsten Eigenschaften vorausgesagten, neuen Chalkon-Form geführt. Auch die „fast verwirrende Fülle“ ... B. der Chalkon- und besonders der *p'*-Methyl-chalkon-Modifikationen bietet nach Meinung des Verfassers keinen Hinderungsgrund für den Vergleich mit den vorläufig nicht so zahlreichen Formen der Heterocyclen. Wenn es zunächst gelungen ist, die Zahl der Polymorphen gerade bei den Chalkonen in solcher Weise zu steigern, so liegt das vielleicht nur daran, daß — im Sinne der von K. Schaum angedeuteten Vorstellungen über die dynamischen Gleichgewichte in den Schmelzen — bei den Arbeits-Temperaturen um 20°, also noch recht nahe den Schmelzpunkten, besonders viele Stabilitätslagen realisiert sind und im kristallisierten Zustand gefaßt werden können. Die viel höher schmelzenden Pyrazole und Isoxazole werden ihrerseits möglicherweise bei höheren Temperaturen eine größere Anzahl von Formen liefern. Daß es sich bei manchen der 13 *p'*-Methyl-chalkone um komplexe Gebilde und bei den Umwandlungsvorgängen um fortschreitende Entmischungen handeln kann, soll durchaus nicht bestritten werden. Wenn v. Auwers indessen sagt, daß der Vergleich zwischen den Heterocyclen und den Enolen deshalb anfechtbar sei, weil jene wegen ihrer großen Beständigkeit valenzmäßig stärker kompensiert sein müßten als diese, so ist die Tatsache als solche zwar nicht zu leugnen, sie hat aber meines Erachtens mit der gemeinten formalen Analogie eigentlich wenig oder nichts zu tun. Im Gegenteil: es ist sogar sehr verständlich, daß die nach gleichem Bauplan, aber mit verschiedenem Material (hier N, dort O) errichteten Gebilde bei den Heterocyclen mit ihrem Ring von aromatisch-kompensiertem Charakter sehr stabil ausfallen, bei den Enolen dagegen weniger. Einer der denkbaren Hauptvorteile solcher Verwandtschafts-Betrachtungen, wie sie neuerdings vom Verfasser versucht worden sind, ist es aber gerade, daß sie von aus der Reaktionsweise der verglichenen Stoffe mit anderen Agenzien abgeleiteten Vorstellungen vollkommen frei sind und insofern die aus rein chemischen Beobachtungen geschöpften Ansichten nach einer neuen Richtung hin ergänzen. Einen prinzipiell verwandten Weg geht bemerkenswerterweise auch H. G. Grimm<sup>6)</sup> bei der Entwicklung seiner Systematik chemischer Verbindungen vom Standpunkt der Atom-Forschung.

Der eben diskutierte Einwand regte zu folgendem Versuch an: wenn die Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Krystallbau, wie es freilich vom strukturchemischen Standpunkt aus als das nächstliegende erscheinen mag, zwischen chemisch ähnlichen Stoffen stets enger sein müßten, als zwischen zwar formal verwandten, aber chemisch verschiedenen, dann sollten z. B. geeignete Benzol-, Furan- und Thiophen-Derivate wegen ihrer offensichtlichen chemischen Analogie einander auch kristallographisch nahe stehen. Zum Vergleich wurde, da das dem einfachen Chalkon entsprechende Furfural-

<sup>6)</sup> Naturwiss. 27, 535, 557 [1929].

acetophenon nur als Öl bekannt ist, das von v. Kostanecki schon vor vielen Jahren krystallisiert erhaltene  $\omega$ -Furfural-methyl-*p*-tolyl-keton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ , herangezogen, welches also dem besonders formenreichen *p'*-Methyl-chalkon entspricht.

Der Stoff erwies sich zwar darin als deutlich chalkon-verwandt, daß er nicht nur in der von v. Kostanecki beschriebenen stabilen Form vom Schmp. 67<sup>0</sup>, sondern, wie sofort festgestellt wurde, außerdem noch in wenigstens zwei metastabilen und verschiedenen schmelzenden Modifikationen existiert. Aus der mäßig unterkühlten Schmelze wächst mit mittlerer Kernzahl ausnahmslos primär die am wenigsten stabile Form vom Schmp. 56<sup>0</sup> (vorläufig), die Krystallisations-Geschwindigkeit ist gering. Der Erstarrungs-Mechanismus der grau polarisierenden, unregelmäßigen Sphärolithe ähnelt merklich dem des 64-*p*-Methyl-dibenzoyl-methans, eine Untermetamorphose trübt hier dort, ohne merkliche Schmelzpunkts-Änderung, in kurzer Zeit einzelne klare, primär gewachsene Elemente. Als bald verändert sich dann die nun völlig opake Grundmasse weiter, indem an vielen Stellen (entmischungs-artig?) kleine, klare Flächen erscheinen („Fenster“), die sich im Verlauf von einigen Tagen immer weiter ausbreiten, ohne daß indessen bisher eine restlose Umwandlung der Grundformation beobachtet wurde. Man kann diese Form zwar durch vorsichtiges Erwärmen der Präparate leicht isolieren, sie aber nicht zum Weiterwachsen in der Schmelze bringen; von den in der warmen Schmelze schwimmenden Fragmenten strahlt vielmehr beim Abkühlen wieder die 56-Form aus. Der Schmelzpunkt der dritten Modifikation liegt bei 60<sup>0</sup> (vorläufig). Durch Animpfen mit der stabilen 67-Form, die aus der Schmelze großflächig, oft ziemlich bunt und schneller als 56 wächst, lassen sich die metastabilen Formationen umwandeln, die Metamorphose 56  $\rightarrow$  67 verläuft schneller als 60  $\rightarrow$  67. Das Ganze erinnert also wiederum recht deutlich an die Verhältnisse bei Chalkon B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>, die oben geschildert worden sind (59- und  $\psi$ -59-Form).

Aber trotz dieser Anklänge an den Chalkon-Polymorphismus haben sich zwischen dem Furan-Derivat und den eigentlichen Chalkonen keinerlei Impfakte auffinden lassen, was m. E. deshalb nicht wunderbar ist, weil der Furan-Kern dem Benzol-Kern zwar chemisch eminent ähnlich, formal aber doch bereits zu weit von ihm verschieden ist, als daß man Isomorphismus der entsprechenden Formen erwarten dürfte.

Da bei der leichten Zugänglichkeit des Furfurols sich die Reihe der den Chalkonen, Oxy-chalkonen, Pyrazolen usw. entsprechenden Furan-Derivate leicht aufbauen lassen dürfte, so kann das Studium dieser Stoffe, das sich Verfasser vorbehalten möchte, ein sehr wertvolles Vergleichsmaterial liefern. Es ist an sich durchaus zu erwarten, daß sich innerhalb dieser Gruppe ähnliche Verwandtschafts-Beziehungen werden finden lassen, wie bei den Chalkonen und Chalkon-Verwandten im engeren Sinne. Eine direkte Prognose ließe sich für die entsprechenden Thiophen-Derivate stellen, denn diese sollten wiederum mit den Furan-Derivaten sehr wohl isomorph sein können.

Zuletzt mag, um einen vielleicht noch nicht völlig klar herausgestellten Grundgedanken zu präzisieren, in aller Kürze auf die drei schon früher mehrfach erwähnten Homologen: Chalkon (I), *p'*-Methyl-chalkon (II) und *p'*-Äthyl-chalkon (III) zurückgegriffen werden. Die stabilen Formen der drei Stoffe verhalten sich gegenüber Pikrinsäure ganz verschieden. I adiert 2 Mol., II 1 Mol. und III gar nicht. Es ist naheliegend, diese Verschiedenheit auf die geänderten Affinitäts-Verhältnisse zurückzuführen, doch vermag man einen inneren Grund dafür zunächst nicht einzusehen.

Betrachtet man aber die drei stabilen Formen der Homologen bezüglich ihrer Stellung im (allgemeinen) Chalkon-System, so erkennt man, daß sie überhaupt nicht direkt miteinander vergleichbar sind, weil sie keine korrespondierenden Formen vorstellen. Wenn es eines Tages möglich sein sollte,



Chalkon 28 und *p'*-Methyl-chalkon 57, zwei metastabile, aber korrespondierende Formen, bezüglich der Pikrat-Bildung miteinander zu vergleichen, so würde gefordert werden müssen, daß sie beide entweder keine, beide ein Mono- oder beide ein Dipikrat bilden. Die Polymorphie-Betrachtungen führen also insofern weiter, als nun ein innerer Grund dafür angegeben werden kann, warum die Pikrat-Bildung verschieden verläuft: ein Dipikrat kann nur ein Chalkon vom Molekül-Typus B 1 bilden, der Typus C 2 des stabilen *p'*-Methyl-chalkons erlaubt nur noch die Anlagerung eines Pikrinsäure-Moleküls, und der Typus B 4 des *p'*-Äthyl-chalkons ist so weit innerlich abgesättigt, daß er überhaupt nicht mehr addiert. Das verschiedene Verhalten gegenüber Pikrinsäure hat seinen Grund also gar nicht darin, daß H, CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gegeneinander ausgetauscht sind, sondern darin, daß die drei Homologen sich in verschiedener Weise feinbaulich stabilisieren. Und wie sich nun herausstellt, stimmt ihr Verhalten ganz vorzüglich zu ihrer Stellung im System: Niedriger Schmelzpunkt bedeutet ja unter anderem weitgehende Absättigung innerhalb des Moleküls, und offenbar sind bei den drei Homologen die höheren jeweils in stärker abgesättigten Feinbau-Lagen stabil als die niederen, wie eben aus dem System hervorgeht. Um das noch einmal vollkommen klar zu machen: das — unbekannte — mit dem stabilen *p'*-Methyl-chalkon (Schmp. 75<sup>0</sup>) korrespondierende einfache Chalkon C 2 würde, wenn es beständig wäre, den Schmp. (ca.) 46<sup>0</sup> haben müssen und gegenüber dem stabilen Chalkon vom Schmp. 59<sup>0</sup> derart intramolekular kompensiert sein, daß es nur noch 1 Mol. Pikrinsäure addieren könnte, genau wie das korrespondierende nächsthöhere Homologe.

Für diese Überlegungen ist es übrigens grundsätzlich gleichgültig, wie man sich den Aufbau der Lösungen und Schmelzen vorstellt: sei es, daß nach der älteren Auffassung nur Moleküle einer und derselben Art, oder daß nach der bekannteren neueren Annahme von Reis<sup>7)</sup> viele Stabilitätslagen darin vorkommen: ob ein festes, krystallisiertes Addukt mit Pikrinsäure überhaupt auftreten kann, und welches auftritt, das hängt nur davon ab, welche Molekül-Feinbau-Typen der homologen Chalkone vorhanden (oder möglich) sind. Vernachlässigt wurde bei diesen Betrachtungen bisher allerdings der mögliche Polymorphismus der Pikrinsäure in den Pikraten, durch den eine weitere, aber grundsätzlich durchaus nicht der Bearbeitung unzugängliche Komplizierung zustande käme.

Schließlich mag aber noch ein Wort zur Erklärung der Polymorphie-Erscheinungen gesagt werden. K. Schaum befaßt sich in der zitierten Arbeit mit K. v. Auwers vom Standpunkt des Physikochemikers mit den Möglichkeiten einer dynamischen Theorie des Molekülbaus, der zweifellos die Zukunft gehören dürfte. Für den praktischen Gebrauch des Chemikers aber haben sich statische Symbole als so beispiellos fruchtbar erwiesen, daß man der Versuchung nicht entgehen kann, die klassischen Vorstellungen in ihren letzten Grundlagen beizubehalten und nur einige gar zu enge Formulierungen zu lösen. Das ist ja nun eigentlich längst geschehen: Das Postulat der freien Drehbarkeit der univalenten Kohlenstoffbindung ist im Prinzip aufgegeben. Man kann, unter Würdigung der Tatsache, daß der Polymorphismus sich besonders gern bei Äthylen-Derivaten findet und, wie kürzlich gezeigt wurde<sup>8)</sup>, anscheinend kontinuierlich in echte Äthylen-Stereomerie

7) B. 59, 1543 [1926].

8) B. 62, 562 [1929].

überzugehen vermag, daran denken, auch das umgekehrte Postulat, nach dem Äthylen-Derivate nur in zwei extremen Lagerungen möglich sein sollten, fallen zu lassen, was heißen würde, daß die Lücken-Bindung gegenüber der einfachen die Stabilisierung des Moleküls in gewissen Lagen stärker begünstigt. Das ist, von der Seite der räumlichen Anordnung gesehen, prinzipiell die gleiche Vorstellung, die der von C. Weygand und A. Matthes versuchten Erklärung durch wechselnde Restaffinitäts-Beziehungen zugrunde liegt. Daß es vorzugsweise zwei sind, die — im klassischen Sinne — *cis*- und *trans*-Lage, mag daher rühren, daß bei den meisten genau untersuchten *cis-trans*-Isomeren, vorzugsweise Carbonsäuren, eben nur diese beiden durch die Eigenart der Substituenten bedingten Stabilisierungs-Möglichkeiten vorhanden sind. Auch dieser Gedanke wird hier nur mit Vorbehalt angedeutet — erstlich diskutiert können solche Arbeits-Hypothesen selbstverständlich erst dann werden, wenn die Kenntnis der Polymorphie-Phänome noch viel weiter gefördert sein wird, als es bisher möglich war.

Immerhin sind durch diese letzten Ergebnisse die einstweiligen Arbeitsmethoden für den allmählichen Aufbau einer systematischen Formenlehre der Kohlenstoffverbindungen im Prinzip entwickelt und die Brauchbarkeit der neuen bzw. erneuerten Vorstellungen (korrespondierende und variante Formen, rationelles Schmelzpunkts-Inkrement der Molekül-Variationen, Polymorphen-Serien und Polymorphen-Systeme) scheint durch die erfolgreichen Prognosen erwiesen zu sein.

---

#### 414. M. Busch und Walter Schmidt: Über die katalytische Hydrierung organischer Halogenverbindungen.

[Aus d. Institut für angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. August 1929.)

Bei der Eliminierung organisch gebundenen Halogens für quantitative Zwecke hat sich die im hiesigen Institut ausgearbeitete katalytische Hydrierungsmethode vielfach bewährt. In dem früheren Bericht<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß die neue Methode nebenher den Vorteil hat, daß man gegebenenfalls die halogen-freie Substanz oder deren Hydrierungsprodukte wiedergewinnen kann, evtl. kostbares Material also nicht verloren geht. Der Wunsch, diese Produkte in bestimmten Fällen kennen zu lernen und den Verlauf des Hydrierungsprozesses näher verfolgen zu können, hat den Anlaß zu vorliegender Untersuchung gegeben.

Gleich bei den ersten Versuchen mit Brom-benzol stießen wir auf die überraschende Beobachtung, daß neben Benzol nicht unerhebliche Mengen von Diphenyl in der Reduktionsflüssigkeit sich vorfanden. Bei der näheren Verfolgung dieses Befundes hat sich bemerkenswerterweise ergeben, daß der katalytisch aus Hydrazin entwickelte Wasserstoff, im Gegensatz zu anderen Beobachtungen<sup>2)</sup>, auf den qualitativen und quantitativen Verlauf des fraglichen Prozesses nicht günstiger wirkt als Wasserstoffgas, das einer anderen Quelle entnommen; ein Unterschied war hier nur im zeitlichen Verlauf der Reaktion zu erkennen. Dagegen spielt das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle. Während in Äthylalkohol aus Brom-benzol bis zu 30% der berechneten Menge Diphenyl entstanden, stieg die Ausbeute in Methylalkohol bis zu 60% der theoretisch möglichen.

<sup>1)</sup> Busch, Ztschr. angew. Chem. **38**, 519 [1925].

<sup>2)</sup> Busch u. Schulz, B. **62**, 1458 [1929].