

45. G. Weygand und F. Schächer:
Über den Einfluß der chemischen Natur und des Orts von Substituenten auf die morphologische Verwandtschaft.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
 (Eingegangen am 17. Dezember 1934.)

Wie früher¹⁾ gezeigt worden ist, besteht zwischen dem *p'*-Methylchalkon (IV) und der Stammsubstanz, dem einfachen Chalkon (XV), eine enge morphologische Verwandtschaft, gekennzeichnet durch den Isomorphismus zweier korrespondierender polymorpher Formen, während dagegen das isomere und seinerseits polymorphe *p*-Methylchalkon (III) mit dem einfachen Chalkon morphologisch in keiner Weise verwandt ist.

Wir²⁾ haben, um die Verwandtschafts-Beziehungen kern-substituierter Chalkone zur Stammsubstanz in Abhängigkeit vom Substitutionsort zu klären, zunächst die 6 isomeren Methyl- und die ebensovielen Nitrochalkone untersucht. Von den 4 noch nicht behandelten Methylchalkonen konnten nur 2, das *m*- und das *m'*-Methylchalkon (V, VI), kristallisiert erhalten werden, die bisher unbekanntes beiden anderen, das *o*- und das *o'*-Methylchalkon (VII, VIII), sind Öle und scheiden daher für kristallmorphologische Untersuchungen aus. Die Nitrochalkone (IX—XIV) dagegen sind sämtlich kristallisiert.

Von den beiden *m*-Methylchalkonen zeigt nur das *m*-Derivat mit der Stammsubstanz Verwandtschaft und zwar Iso-dimorphismus, nicht aber das *m'*-Derivat. Unter den 6 Nitrochalkonen ist nur eines, das *p'*-Derivat, mit der Stammsubstanz verwandt, und zwar isomorph, alle übrigen stehen ihr morphologisch fern. Dem Anschein nach können also nur *m*- und *p'*-Derivate des Chalkons mit diesem isomorph bzw. iso-polymorph sein, müssen es aber nicht, denn *m*-Methylchalkon ist mit der Stammsubstanz iso-dimorph, *m*-Nitrochalkon dagegen ist chalkon-fremd. Diese Auszeichnung der *m*- und der *p'*-Stellung im Chalkon-Molekül vor allen anderen sollte eine innere Ursache haben. Betrachtet man das Chalkon als substituiertes Benzol, so kann man es einmal als Benzoyl-äthenyl-benzol (I), einmal als Cinnamoylbenzol (II) auffassen.



Der „Substituent“ von (I), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH}$ —, ist von der ersten Ordnung, der von (II), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$ —, dagegen von der zweiten. Ein in den ungestrichenen Kern des Chalkon-Moleküls (A) neuauftretender Substituent würde also die *o*- oder die *p*-Stellung aufsuchen, nicht aber die *m*-Stellung. Ein in den gestrichenen Kern (B) neuauftretender Substituent dagegen würde die *m'*-Stellung aufsuchen. Nach der gut begründeten Regel, daß in komplizierten Substituenten nur die dem Benzolkern benachbarten Atomgruppen für die dirigierende Wirkung maßgebend sind, stehen als Modelle für das vermutliche Verhalten des Kerns A bei direkter Substitution Zimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, oder Zimtsäure, für das Verhalten des Kerns B Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, zur Verfügung. Acetophenon liefert nun bekanntlich bei der Nitrierung nebeneinander *o*- und *m*-Nitro-aceto-

¹⁾ C. Weygand, A. 472, 144 [1929].

²⁾ Leipziger Dissertation von F. Schächer [1931]: „Systematische Untersuchungen über den Polymorphismus in der Chalkon-Reihe“.

phenon, aber kein *p*-Nitro-acetophenon; Zimtaldehyd und Zimtsäure liefern *o*- und *p*-Nitro-Derivate, aber keinen *m*-Nitro-zimtaldehyd und keine *m*-Nitro-zimtsäure. In Analogie hierzu sollte man vom Chalkon erwarten, daß es in *m*- und in *p'*-Stellung nicht direkt substituierbar sein würde. Man kann die dirigierende Wirkung von Substituenten entweder durch einen reaktionsfördernden Einfluß auf die substituierbaren oder durch einen reaktionshemmenden auf die nicht-substituierbaren Stellen erklären. Wir nehmen das letztere an und bezeichnen das *m*- und das *p'*-C-Atom des Chalkons als „quasi-substituiert“, um auszudrücken, daß der Zustand der C-H-Bindung an diesen Stellen der Substitution mit anderen Atomen oder Atomgruppen Hindernisse in den Weg legt.

Diese „quasi-substituierten“ C-Atome im Chalkon-Molekül sind aber die gleichen, welche wir dadurch ausgezeichnet fanden, daß nur hier befindliche, relativ einfache Substituenten (CH_3 , NO_2) den dem Chalkon-Molekül eigenen Feinbau unter Umständen soweit intakt lassen, daß zwischen Derivat und Stammsubstanz bezüglich gewisser Modifikationen noch Isomorphismus bestehen kann.

Zieht man ferner in Betracht, daß auch die Methyl- bzw. die Nitro-Gruppen, entsprechend ihrer Natur als Substituenten erster oder zweiter Ordnung, eine Rückwirkung auf den Molekül-Feinbau üben müssen, so versteht man, warum zwar das *m*-Methyl-, nicht aber das *m*-Nitro-chalkon mit der Stammsubstanz morphologisch verwandt sein kann. In größter Vereinfachung deuten wir die substitutions-hemmende Wirkung der schon vorhandenen Substituenten in der folgenden Tabelle (1) durch Hilfslinien an:

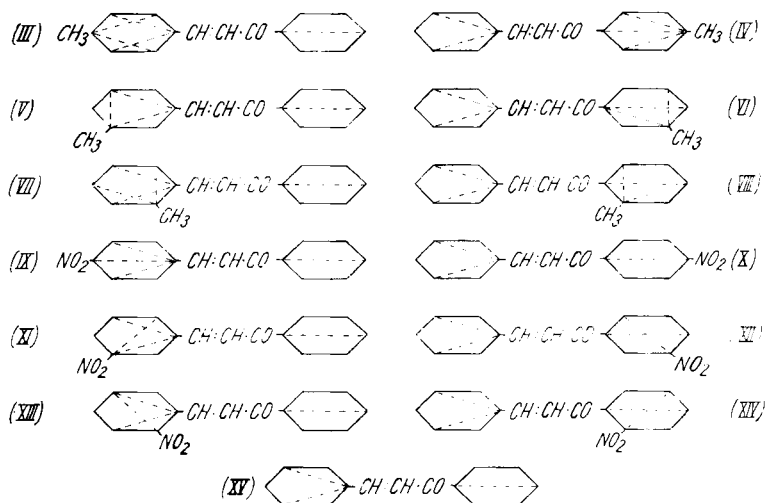


Tabelle 1.

Unter den 12 Symbolen III—XIV fallen zunächst diejenigen auf, bei denen sich Hilfslinien kreuzen. Daß dies eine Störung bedeutet und das betreffende Chalkon-Derivat der Stammsubstanz morphologisch unähnlich macht, ist leicht vorstellbar. Keines der betreffenden Derivate ist denn auch mit dem Chalkon (XV) verwandt, und unter ihnen befindet sich das *m*-Nitro-

chalkon (XI), weil die Nitro-Gruppe ein Substituent zweiter Ordnung ist. Wir prüften die Hypothese, indem wir andere *m*-Derivate mit Substituenten erster Ordnung heranzogen, und in der Tat ist das *m*-Oxy-chalkon mit dem Chalkon wiederum isomorph.

Unter den verbleibenden 4, durch die Symbole IV, V, IX und X veranschaulichten Derivaten befinden sich die 3 dem Chalkon durch Isomorphismus eng verwandten. Der Grund, warum das vierte, das *p*-Nitro-chalkon (IX), chalkon-fremd ist, obwohl keine „Störung“ im obigen Sinne stattfindet, mag darin liegen, daß hier die NO₂-Gruppe nicht an einem „quasi-substituierten“ C-Atom steht. Zum Zustandekommen der morphologischen Verwandtschaft zwischen Derivat und Stammsubstanz ist es also anscheinend 1) notwendig, daß der Substituent an einem „quasi-substituierten“ C-Atom steht, 2) aber, daß die von ihm ausgehenden Wirkungen keine (durch sich kreuzende Hilfslinien veranschaulichte) Störungen bedeuten.

Die im obigen ausgesprochenen Vermutungen werden sich an anderem Material nachprüfen lassen. So dürfte offenbar die *p*-Methyl-*cis*-zimtsäure mit der Stammsubstanz, also der *cis*-Zimtsäure, isomorph sein, nicht aber *o*- und *m*-Methyl-*cis*-zimtsäure. Ferner dürften die beiden, heute noch öligen *o*-Methyl-chalkone nach ihrem allfälligen Erstarren keine Impfwirkung auf die Chalkon-Schmelze ausüben. Dafür spricht es, daß wir diese Öle mit den verschiedenen polymorphen Chalkon-Formen nicht haben zur Krystallisation anregen können. Übrigens zeigten auch andere *o*-Derivate mit Substituenten erster Ordnung keine Verwandtschaft mit dem Chalkon.

In derselben Weise untersuchten wir weiterhin die Verwandtschafts-Beziehungen der 4 krystallisierten Methyl-chalkone untereinander. Isomorphismus konnte nur bei den Gliedern eines der möglichen 6 Paare festgestellt werden, nämlich zwischen dem *m*- und dem *p'*-Methyl-chalkon (V und IV). Das liegt vollkommen im Sinne der oben abgeleiteten Vorstellungen, denn bei dem Versuch, die Symbole III, IV, V und VI paarweise zur Deckung zu bringen, erkennt man, daß die Kombination von IV und V als einzige keine gekreuzten Hilfslinien enthält, außerdem stehen die Methylgruppen beide an „quasi-substituierten“ C-Atomen.

Bei den 6 Nitro-chalkonen stieß die entsprechende Untersuchung deshalb auf experimentelle Schwierigkeiten, weil sich deren Schmelzen meist nur schlecht unterkühlen lassen und die Impfversuche zur Prüfung auf Isomorphismus daher keine sicheren Resultate lieferten. Bemerkenswert ist immerhin ein gut reproduzierbarer Impfpunkt zwischen der *o*-Nitro-chalkon-Schmelze und dem festen *p*-Nitro-chalkon, bei dem ein metastabiles *o*-Nitro-chalkon entsteht.

Auch zwischen den krystallisierten Methyl-chalkonen einerseits und den Nitro-chalkonen andererseits herrschen zahlreiche Impfbeziehungen, die keineswegs zufällig verteilt sind, sich indessen mit Hilfe der obigen groben Symbole nicht sämtlich deuten lassen. Wir werden in anderem Zusammenhang darauf zurückkommen.

Als ein nicht unwichtiges Resultat der vielen Hunderte von Impfungen mit neuem Material und vielen polymorphen Formen muß es erscheinen, daß dabei keine einzige neue *p'*-Methyl-chalkon-Modifikation aufgetreten ist und daher das bisher vollkommenste und in sich geschlossenste Polymorphen-System der Chalkon-Reihe vollkommen unangetastet bleibt. Ebenso wenig sind neue Chalkon-Formen aufgetreten. Wenn dadurch auch die Hoffnung auf eine Ergänzung des noch lückenhaften Polymorphen-Systems der Stammsubstanz enttäuscht wurde, so bleibt doch andererseits das bisher darüber Gesagte voll in Kraft.

Formen-Tabelle der neu untersuchten Substanzen³⁾.

<i>m</i> -Methyl-chalkon: 53 ^o , 66 ^o , 67 ^o , 68 ^o .	<i>m</i> -Nitro-chalkon: 120 ^o , 145 ^o , 146 ^o .
<i>m'</i> -Methyl-chalkon: 51 ^o , 61 ^o .	<i>m'</i> -Nitro-chalkon: 110 ^o , 131 ^o .
<i>o</i> -Nitro-chalkon: 123 ^o , 126 ^o .	<i>p</i> -Nitro-chalkon: 165 ^o .
<i>o'</i> -Nitro-chalkon: 129 ^o .	<i>p'</i> -Nitro-chalkon: 150 ^o .

Impf-Tabellen.

↔ bedeutet: wechselseitiger Impfkakt. → und ← bedeuten einseitigen Impfkakt, wobei die Umkehrung nur deshalb nicht ausgeführt werden konnte, weil einer der beteiligten Stoffe sich nicht tief genug unterkühlen ließ. (Die römischen Ziffern hinter *p'*-Methyl-chalkonformen beziehen sich auf dessen Polymorphen-System.)

Gruppe I. Chalkon und seine Derivate:

- 1) Chalkon 28^o ↔ *p'*-Methyl 57^o, II.
- 2a) Chalkon 57^o ↔ *m*-Methyl 53^o.
- 2b) Chalkon 59^o ↔ *m*-Methyl 66^o.
- 3) Chalkon 59^o ← *p'*-Nitro 150^o.

Gruppe II. Die krystallisierten Methyl-chalkone untereinander.

m-Methyl 66 ↔ *p'*-Methyl 48, VI.

Gruppe III. Die Nitro-chalkone untereinander.

o-Nitro 123^o ← *p*-Nitro 165^o.

Die Impfungen und die Schmelzpunkts-Bestimmungen wurden mit dem von C. Weygand und W. Grüntzig⁴⁾ beschriebenen Mikroskop-Heiztisch ausgeführt.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft dankt der eine von uns (Weygand) herzlich für die Bereitstellung von Mitteln für diese und die folgende Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

1) *o*-Methyl-acetophenon⁵⁾: *o*-Toluylsäure-chlorid wurde mit Acetessigester und Na-Äthylat in *o*-Toluyl-acetessigester übergeführt. Ausbeute 86% des rohen Natriumsalzes. Daraus mit Ammoniak *o*-Toluyl-essigester, Sdp.₁₆ 160^o. Ausbeute 40% d. Th. Die Verseifung mit Schwefelsäure zum *o*-Methyl-acetophenon (Sdp.₁₅ 99^o) gab schlechte Ausbeuten.

2) *m*-Methyl-acetophenon⁶⁾: Die Ausbeuten nach der oben bei *o*-Methyl-acetophenon skizzierten Methode waren gleichfalls nicht befriedigend. Der Sdp. des *m*-Toluyl-essigesters lag bei 174^o (19 mm). In etwa gleicher Ausbeute, etwa 25% d. Th. (ber. auf *m*-Toluylsäure) wurde das Keton auch bei der trocknen Destillation von *m*-toluylsäurem Barium und Bariumacetat viel bequemer erhalten.

3) *o*-Methyl-chalkon: a) 12 g *o*-Toluylaldehyd und 12 g Acetophenon werden in 40 g Äthanol gelöst und bei 0^o mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Die klare Flüssigkeit schied bald ein schweres Öl ab, nach 2 Tagen wurde mit Essigsäure angesäuert, mit viel Wasser verdünnt und mit

³⁾ Über die Modifikationen des Chalkons, des *p'*-Methyl- und des *p*-Methyl-chalkons vergl. A. 469, 225 [1929], 472, 143 [1929]; B. 60, 2431 [1927], 62, 2603 [1929].

⁴⁾ Mikrochem. 10, 1 [1931].

⁵⁾ M. Tiffeneau, Ann. Chim. [8] 10, 195 [1907]; A. Klages u. G. Lickroth, B. 32, 1561 [1899].

⁶⁾ vergl. ⁵⁾, ferner H. Buchka, B. 20, 1766 [1887].

Äther aufgenommen, mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Sdp.₁₂ 218—219°, Ausbeute 12,1 g = 55% d. Th. — b) Ein zweiter Ansatz wurde mit 10 ccm einer etwa 30-proz. Na-Methylat-Lösung ohne Verdünnungsmittel kondensiert. Die Ausbeute war fast die gleiche. — Das *o*-Methyl-chalkon ist ein dickliches, gelbes Öl, das auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte; es gibt mit konz. Schwefelsäure die bekannte Halochromie-Erscheinung.

3.481, 3.992 mg Sbst.: 11.03, 12.62 mg CO₂, 2.03, 2.30 mg H₂O. — 0.0419 g Sbst. in 0.4304 g Campher: Δ = 18.3°.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.5, H 6.4, Mol.-Gew. 222.
Gef. „ 86.4, 86.2, „ 6.5, 6.5, „ 213.

4) *o*'-Methyl-chalkon: 7 g Benzaldehyd und 8 g *o*-Methyl-acetophenon wurden in 35 g Äthanol gelöst und bei 0° mit 6 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Die klare Flüssigkeit hatte über Nacht ein schweres Öl abgeschieden. Aufarbeitung wie oben beim *o*-Methyl-chalkon. Sdp. 209—211° bei 19 mm, 197° bei 7 mm. Ausbeute 7.6 g = 55% d. Th. Das *o*'-Methyl-chalkon ist ein goldgelbes, dickliches Öl, das auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte; mit konz. Schwefelsäure gibt es die Halochromie-Erscheinung der Chalkone.

4.355, 3.850 mg Sbst.: 13.83, 12.23 mg CO₂, 2.48, 2.21 mg H₂O. — 0.0363 g Sbst. in 0.4072 g Campher: Δ = 17.0°.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.5, H 6.4, Mol.-Gew. 222.
Gef. „ 86.6, 86.6, „ 6.4, 6.4, „ 210.

5) *m*-Methyl-chalkon: Nur von M. Giua⁷⁾ beschrieben, angegebener Schmp. 68—69°. — Aus *m*-Toluyaldehyd und Acetophenon mit Na-Methylat in Methanol, mit konz. Natronlauge in Äthanol, Ausbeute 60% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 66°, blaßgelbe Nadeln.

4.105 mg Sbst.: 13.01 mg CO₂, 2.31 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.5, H 6.4. Gef. C 86.4, H 6.2.

1) 53°-Form: Entstand anfänglich spontan in der rasch abgekühlten Schmelze, meist an den Deckglas-Rändern, fast strukturlos, sehr ähnlich *p*'-Methyl-chalkon (48°) (VI); Polarisations-Töne bunt, K.-G. 3 μ/sec. (18°). Erschien später immer seltener und blieb schließlich ganz aus, trat auch nach dem erneuten Umkrystallisieren des Materials nicht wieder freiwillig auf. Wird jetzt durch Animpfen mit Chalkon 57° erzeugt, zweckmäßig in gealterten Schmelzen, da sonst die Form 66° (s. u.) stört. — 2) 66°-Form: Entsteht mit ziemlich hoher Kernzahl in nicht gealterten Schmelzen freiwillig unterhalb von 30°, sphärolithisch, feinfaserig, opak; Pol.-Töne bräunlich; K.-G. 30 μ/sec. (18°). Anscheinend identisch mit dem aus Lösung gewonnenen Produkt. Stabiler als die 53°-Form, U.-G. 53° → 66° bei 15—20° unmerklich, von 45° an deutlich. — 3) 67°-Form: Entsteht wie die 66°-Form, aber oberhalb von etwa 30°, weniger undurchsichtig als die 66°-Form, mehr muschelartig als faserig wachsend. K.-G. 38 μ/sec. (40°). Stabiler als die 53°-Form, Umwandlung wie bei der 66°-Form. Der 66°-Form gegenüber bei 15—20° indifferent, 66°- und 67°-Form wirken aufeinander wechselseitig als Krystallisations-Anreiz, beim Heben bzw. Senken der Temperatur wächst die eine aus der

⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **46**, I 289 [1916].

anderen unmittelbar weiter; vergl. dazu das ganz analoge Verhalten der Triglycerid-Modifikationen IIA und IIB⁸⁾. — 4) 68°-Form: In 66°- oder 67°-Bezirken erscheinen gelegentlich nach längerer Zeit klare, balken-artige Gebilde, die beim Wegschmelzen der tieferschmelzenden Anteile jedoch nicht mehr in der Schmelze weiterwachsen, sondern nur als Krystallisations-Zentren für die 66°- bzw. 67°-Formen dienen, wenn die Temperatur wieder sinkt.

6) *m'*-Methyl-chalkon: Ist von Ch. Mayer⁹⁾ aus γ -Oxo- α -anilino- α -phenyl- γ -*m*-tolyl-propan hergestellt worden. Der Schmp. wird zu 73° angegeben. Wurde aus Benzaldehyd und *m*-Methyl-acetophenon mit Na-Methylat in Methanol gewonnen (Ausbeute 53% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol: Bläßgelbe Nadeln, Schmp. 61°.

1) 51°-Form: Entsteht beim Animpfen mit *p'*-Nitro-chalkon (s. d.); die Animpfung ist sehr launisch, beide Stoffe müssen frisch umkrystallisiert sein, Abkühlen der Impfstelle ist vorteilhaft, Reiben ist zu vermeiden, da sonst die 61°-Form entsteht (s. u.). Spärolithisch, sehr feine, stark verfilzte kurze Nadelchen, opak; Pol.-Töne bräunlich; K.-G. 11 μ /sec. (20°). — 2) 61°-Form: Entsteht beim längeren Liegen spontan in der Schmelze, fast stets an den Deckglas-Rändern, saugt die Schmelze sehr stark an. Wird vom Ausgangsmaterial erzeugt. Breite, klare Nadeln, sphärolithisch, durchsichtig. Pol.-Töne blaß, K.-G. 10 μ /sec. (20°). Stabiler als die 51°-Form, die U.-G. ist bei 15—20° unmerklich, von 35° an deutlich. — Der von Mayer angegebene Schmp. konnte bisher auf keine Weise erreicht werden; es ist möglich, daß die 61°-Form eigentlich metastabil ist und die 73°-Form eines Tages auftritt. Es wurde daher außer der Analyse auch eine Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt und ein (Di-)Pikrat hergestellt.

4.082, 4.206 mg Sbst.: 12.92, 13.34 mg CO₂, 2.41, 2.41 mg H₂O. — 0.2729 g Sbst. in 13.11 g Benzol: $\Delta = 0.494^{\circ}$.

C₉H₁₄O. Ber. C 86.5, H 6.4, Mol.-Gew 222.
Gef. „ 86.3, 86.5, „ 6.6, 6.4, „ 213.

Dipikrat: 0.666 g Pikrinsäure und 0.6 g *m'*-Methyl-chalkon wurden in einem Gemisch von 6 Tln. Benzol und 94 Tln. Äthanol gelöst, der nach einiger Zeit ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Schmp. 107°.

7.555 mg Sbst.: 0.819 ccm N (20.5°, 742 mm Hg). — Ber. N 12.36. Gef. N 12.33.

7) *o*-Nitro-chalkon: Dargestellt nach R. Sorge¹⁰⁾. Bei der Kondensation bildete sich ein voluminöser Filz von feinen, fast farblosen Nadelchen. Ebenso erschien die Substanz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol, der Schmp. war 123°; Sorge, der ebenfalls verfilzte Nadeln bekam, gibt 124° an. Über Nacht wandelten sich die Nadeln unter der Mutterlauge teilweise in derbere Prismen um, nach 2 Tagen war die Metamorphose beendet; die neugebildete Modifikation nahm nur noch den vierten Teil des von den Nadeln beanspruchten Raumes ein, der Schmp. war auf 125.5° gestiegen. Das Phänomen trat später nicht wieder ein, es erschienen nur die Nadeln.

1) 123°-Form: Die Schmelze des *o*-Nitro-chalkons läßt sich lediglich gut unterkühlen, nach einiger Zeit erscheinen Sphärolithe, die teils graue, teils bunte Pol.-Töne zeigen und opak sind. Wahrscheinlich identisch mit den

⁸⁾ C. Weygand u. W. Grüntzig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 304 [1932].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 397 [1905]. ¹⁰⁾ B. **35**, 1067 [1902].

aus Lösung entstandenen verfilzten Nadeln. — 2) 126⁰-Form: Beim Erhitzen bilden sich gegen 110⁰ in der 123⁰-Formation, meist von den Sphärolithen-Zentren ausgehend, klare, balken-artige Gebilde, die bei 125—126⁰ schmelzen. Sie wachsen in der freien Schmelze nur oberhalb von etwa 100⁰, bei tieferen Temperaturen setzt sich an ihnen die metastabile 123⁰-Form an. Die 126⁰-Form ist vermutlich identisch mit den aus Lösung entstandenen Prismen vom Schmp. 125.5⁰.

8) *o'*-Nitro-chalkon: C. Engler und K. Dorant¹¹⁾, nach deren Angaben die Substanz dargestellt wurde, geben den Schmp. zu 124⁰ an; W. Diltthey, L. Neuhaus und W. Schommer finden 128—129⁰. Wir stellten nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol den Schmp. zu 129⁰ fest. Die Schmelze des *o'*-Nitro-chalkons läßt sich gut unterkühlen, sie krystallisiert bei 15—20⁰ auch nach dem Animpfen mit dem Ausgangsmaterial nur träge. Wird sie erneut erhitzt, so bilden sich zahlreiche Kerne, von denen aus die Schmelze in breiten, klaren Flächen krystallisiert. Bei 15—20⁰ erscheinen unregelmäßige, rundliche Gebilde, vom gleichen Schmp., sehr langsam wachsend, bei etwa 70⁰ wird die K.-G. lebhaft, über 100⁰ geht das feinfaserige Wachstum in ein großflächiges über.

9) *m*-Nitro-chalkon: Dargestellt nach R. Sorge¹²⁾. Erscheint beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äthanol und Benzol in Gestalt farbloser, feiner Nadeln vom Schmp. 145⁰; Sorge gibt 145—146⁰ an. Die Substanz polymerisiert sich schon beim Lagern, auch im Dunkeln, sehr schnell im Licht und in der Wärme; das Polymere trübt dann die Schmelze, es löst sich bei etwa 190⁰ darin auf. Alle folgenden Operationen sind daher bei Ausschluß von Tageslicht mit frisch umkrystallisiertem Material vorzunehmen. (Gelbfilter am Mikroskop.)

1) 120⁰-Form: Erscheint in der Schmelze bei 15—20⁰ in klaren, breiten Nadeln, Pol.-Töne grau, manchmal schwach bunt. Der Schmp. läßt sich in Gegenwart der 145⁰-Form (s. u.) nicht bestimmen, da diese beim Erhitzen die 120⁰-Form sofort aufzersetzt; es konnten aber vereinzelt Präparate erhalten werden, bei denen die stabilere Form fehlte. K.-G. groß. — 2) 145⁰-Form: Erscheint fast stets neben der 120⁰-Form; feinfaserige Sphärolithe, Pol.-Töne graubraun. Zehrt die 120⁰-Form bei 15—20⁰ nicht auf, sehr schnell aber in der Wärme. K.-G. groß. Die Sphärolithe werden beim Erhitzen von einer Trübung befallen, die sich von zahlreichen Stellen flecken-artig ausbreitet. Es gelingt auch durch noch so lebhafteste Temperatur-Steigerung nicht, diese Erscheinung zu vermeiden, sie tritt unweigerlich kurz unterhalb des Schmp. ein. Vermutlich handelt es sich um eine der zahlreichen „Unter-metamorphosen“, die sich noch nicht genügend beherrschen lassen. — 3) 146⁰-Form: Die Keimbildung in der Schmelze des *m*-Nitro-chalkons beginnt meist mit der 145⁰-Form, dann folgt die Form vom Schmp. 120⁰, und schließlich bilden sich öfter einige zwischen gekreuzten Nicols auffallend bunte und durchsichtige Sphärolithe der eigentlich stabilen Form. Bei 15—20⁰ ist sie zwar der 145⁰-Form gegenüber völlig indifferent, in der Nähe des Schmp. aber wandelt sie jene, gleichgültig ob getrübt oder nicht (s. o.), mit ziemlicher Geschwindigkeit um. Sie läßt sich auch willkürlich erzeugen; doch hat das Animpfen mit Vorsicht zu erfolgen, da bei der geringsten Reibung die 145⁰-Form ent-

¹¹⁾ B. 28, 2498 [1895].

¹²⁾ B. 35, 1068 [1902].

steht. In der Wärme krystallisiert die stabile Form in Gestalt von klaren, langen Nadeln mit bunten Pol.-Tönen. Die K.-G. ist größer als die der metastabilen Formen.

10) *m'*-Nitro-chalkon: Dargestellt nach L. Dilthey und L. Neuhaus¹³⁾; beim Umkrystallisieren aus Methanol erscheinen feine, fast farblose, etwas rötlich-grau polarisierende Nadelchen vom Schmp. 131^o, in Übereinstimmung mit Dilthey und Neuhaus.

1) 110^o-Form: Erscheint in Gestalt von breiten, unregelmäßigen Nadeln oder Rhomben mit sehr hoher Keimzahl bei 15—20^o in der Schmelze. Pol.-Töne stahlblau und hellgelb. — 2) 131^o-Form: Erscheint manchmal spontan, sicher beim Animpfen der Schmelze mit dem Ausgangsmaterial; feinfaserige, opake Sphärolithe, Pol.-Töne grau. Stabiler als die 110^o-Form, die Metamorphose verläuft bei 15—20^o bereits mit merklicher Geschwindigkeit, in der Wärme steigt die U.-G. stark an.

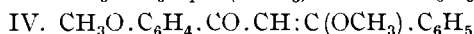
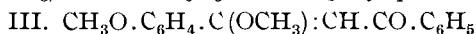
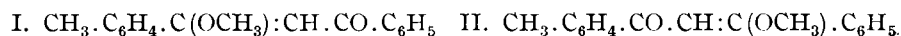
11) *p*-Nitro-chalkon: Dargestellt nach R. Sorge¹²⁾, dessen Schmp. 164.5^o wir bestätigen können. Erscheint beim Umkrystallisieren aus Äthanol in feinen, gelblichen Blättchen. Die Schmelze läßt sich kaum unterkühlen und auch nicht altern; schon bei 160^o erscheinen breite, klare Spiesse mit gelblichen Pol.-Tönen. K.-G. sehr groß. Keine polymorphen Formen.

12) *p'*-Nitro-chalkon: Dargestellt nach C. Weygand¹⁴⁾. Aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch erschien beim Umkrystallisieren einmal ein dichter Nadelnfilz, der sich über Nacht in derbe, kurze Prismen umwandelte. Später konnte das Phänomen nicht mehr beobachtet werden, es fielen sofort die kurzen Prismen aus. Unterschiede im Schmp. konnten nicht gefunden werden, er lag stets bei 150^o. Die Schmelzen des *p'*-Nitro-chalkons lassen sich so gut wie nicht unterkühlen und auch nicht altern; schon wenige Grade unterhalb des Schmp. erscheinen mit hoher Kernzahl die kurzen, klaren Prismen der einzigen beobachteten Modifikation.

46. C. Weygand, P. Koch und F. Schächer: Über die Enolisations-Richtung von Keto-Enolen (Konstitutions-Bestimmung auf morphologischem Wege).

[Aus d. Chem. Laborat. u. aus d. Laborat. für angewandte Chemie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 17. Dezember 1934.)

Aus den struktur-isomeren *O*-Methyläthern *p*-substituierter Dibenzoylmethane, z. B. der *p*-Methyl- und *p*-Methoxy-dibenzoyl-methan-Enole (I—IV), konnten C. Weygand und Mitarbeiter¹⁾ bei der Verseifung stets nur eine einzige Enol-Form erhalten. Bei der Spaltung



¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 238 [1929].

¹⁴⁾ A. **459**, 115 [1927].

¹⁾ A. **459**, 99 [1927].