

Methylester: In üblicher Weise mit Diazo-methan bereitet. Aus Methanol Nadeln vom Schmp. 164—165°.

5.949 mg Sbst.: 16.695 mg CO₂, 5.695 mg H₂O.

C₂₆H₄₂O₃ (390.3). Ber. C 76.86, H 10.84. Gef. C 76.54, H 10.71.

Acetat des Methylesters: Dargestellt durch Erhitzen des Methyl-esters mit Essigsäure-anhydrid. Blättchen aus Methanol, Schmp. 147—148°.

4.017 mg Sbst.: 11.050 mg CO₂, 3.775 mg H₂O.

C₂₇H₄₄O₄ (432.3). Ber. C 74.95, H 10.25. Gef. C 75.02, H 10.52.

20.0 mg Sbst. (2 ccm Chloroform, l = 1 dm): $\alpha = +0.21^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$.

358. C. Weygand und L. Mensdorf: Zur chemischen Morphologie in homologen Reihen (mitbearbeitet von F. Strobel).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 10. August 1935.)

Frühere Beobachtungen¹⁾ über morphologische Verwandtschafts-Beziehungen am Chalkon und seinen niedrigen *p'*-Homologen ließen es löhrend erscheinen, entsprechende Untersuchungen an einer größeren Zahl von Gliedern dieser homologen Reihe durchzuführen. Die von uns größtenteils neu aufgebauten, hier besprochenen Substanzen sind mit ihren polymorphen Formen in Tabelle I zusammengestellt.

I. Formentabelle.

1) Chalkon	59, 57, 48, 49, 28, 18.	C ₆ H ₅ .CH:CH.CO.C ₆ H ₅
2) <i>p'</i> -Methyl-chalkon	75, 57, 56, 55, 46, 48, 45.	C ₆ H ₅ .CH:CH.CO.C ₆ H ₄ .CH ₃ (<i>p</i>)
3) <i>p'</i> -Äthyl-chalkon	63, 47.	—CH ₂ .CH ₃
4) <i>p'</i> - <i>n</i> -Propyl-chalkon	47, 33.	—CH ₂ .CH ₂ .CH ₃
5) <i>p'</i> - <i>i</i> -Propyl-chalkon	65, 45, 18.	—CH < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
6) <i>p'</i> - <i>n</i> -Butyl-chalkon	35, 33, 28.	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
7) <i>p'</i> - <i>i</i> -Butyl-chalkon	71, 69.	—CH ₂ —CH < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
8) <i>p'</i> - <i>tert.</i> -Butyl-chalkon	98, 62.	—C(CH ₃) ₃
9) <i>p'</i> - <i>n</i> -Amyl-chalkon	51, 33.	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
10) <i>p'</i> - <i>i</i> -Amyl-chalkon	50, 46, 45, 44.5, 36.	—CH ₂ —CH ₂ —CH < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
11) <i>p'</i> - <i>tert.</i> -Amyl-chalkon	121.	—C < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ CH ₂ —CH ₃
12) <i>p'</i> - <i>n</i> -Hexyl-chalkon	52, 46, 44.	—(CH ₂) ₅ —CH ₃
13) <i>p'</i> - <i>n</i> -Heptyl-chalkon	43, 35, 33.	—(CH ₂) ₆ —CH ₃
14) <i>p'</i> - <i>n</i> -Octyl-chalkon	38, 40, 35.	—(CH ₂) ₇ —CH ₃
15) <i>p'</i> - <i>n</i> -Nonyl-chalkon	43.	—(CH ₂) ₈ —CH ₃

Die Schmelzpunkte sind in der Stabilitäts-Reihenfolge für gewöhnliche Raum-Temperatur aufgeführt.

¹⁾ C. Weygand, A. 472, 143 [1929].

II. Impftabellen.

	Formtypus A.			Formtypus Y.	
Chalkon	28 \longleftrightarrow Methyl	57	<i>n</i> -Amyl	51 \longleftrightarrow <i>n</i> -Hexyl	46
			<i>n</i> -Amyl	51 \longleftrightarrow <i>i</i> -Amyl	36
			<i>n</i> -Hexyl	46 \longleftrightarrow <i>n</i> -Heptyl	43
	Formtypus B.				
Chalkon	49 \longleftrightarrow Äthyl	63			
Methyl	48 \longleftrightarrow Äthyl	63			
Äthyl	63 \longleftrightarrow <i>n</i> -Butyl	33		Formtypus Z.	
<i>n</i> -Propyl	47 \longleftrightarrow <i>n</i> -Amyl	33	<i>i</i> -Propyl	18 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Butyl	62
			<i>i</i> -Amyl	46 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Butyl	62
			<i>i</i> -Amyl	46 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Amyl	121 ³⁾
Äthyl	47 \longleftrightarrow <i>n</i> -Propyl	33	<i>tert.</i> Butyl	62 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Amyl	121 ³⁾
Äthyl	47 \longrightarrow <i>n</i> -Butyl	28 ²⁾		Formtypus ?	
Äthyl	47 \longleftrightarrow <i>i</i> -Propyl	65	<i>n</i> -Heptyl	33 \longleftrightarrow <i>n</i> -Octyl	35
Äthyl	47 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Butyl	98			
<i>n</i> -Propyl	33 \longrightarrow <i>n</i> -Butyl	28 ³⁾		Anomale Impfakte.	
<i>n</i> -Propyl	33 \longleftrightarrow <i>i</i> -Propyl	65	<i>n</i> -Butyl	28 (X) \longrightarrow Äthyl	63 (B)
<i>n</i> -Propyl	33 \longleftrightarrow <i>i</i> -Butyl	69	<i>n</i> -Butyl	28 (X) \longleftrightarrow <i>n</i> -Propyl	47 (B)
<i>n</i> -Propyl	33 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Butyl	98	<i>i</i> -Butyl	71 (?) \longrightarrow <i>i</i> -Amyl	45 (X) ⁴⁾
<i>n</i> -Butyl	28 \longleftrightarrow <i>i</i> -Propyl	65			
<i>n</i> -Butyl	28 \longleftrightarrow <i>i</i> -Butyl	69			
<i>n</i> -Butyl	28 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Butyl	98			
<i>i</i> -Propyl	65 \longleftrightarrow <i>i</i> -Butyl	69			
<i>i</i> -Propyl	65 \longleftrightarrow <i>i</i> -Amyl	45			
<i>i</i> -Propyl	65 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Butyl	98			
<i>i</i> -Butyl	69 \longleftrightarrow <i>tert.</i> Butyl	98			

\longleftrightarrow wechselseitige Impfung,
 \longrightarrow bzw. \longleftarrow einseitige Impfung.

Die Zahl der Modifikationen ist besonders groß bei den beiden ersten Gliedern und beim *p'*-*i*-Amyl-chalkon, doch lassen sich hieraus keine allgemeinen Schlüsse ziehen; einfache Beziehungen zwischen der Modifikationszahl und der vergleichswisen Einfachheit oder Kompliziertheit des Molekülbaus, wie sie gelegentlich vermutet wurden⁵⁾, sind jedenfalls in dieser Reihe nicht zu finden.

Die beobachteten Impfbeziehungen sind in Tabelle II wiedergegeben. Deutlich tritt dabei hervor, wie bestimmte Gruppen von Modifikationen durch vielfache Impffakte enger miteinander verknüpft sind. Solche Modifikationen, die durch Impfbeziehungen näher zusammengehören, sind sich, wie früher schon festgestellt worden ist, auch morphologisch ähnlich. So heben sich aus der Vielfältigkeit der morphologischen Einzelheiten ganz klar mehrere z. T. scharf umgrenzte Formtypen hervor, die 2, 3 oder mehr Modifikationen verschiedener Glieder der homologen Reihe umfassen. Solche Gruppen von Modifikationen gleichen Formtyps sind:

- 1) Chalkon 28⁰, Methyl 57⁰: Typus A.
2. Chalkon 59⁰ (49⁰), Methyl 56⁰ (48⁰), Äthyl 63⁰, *n*-Propyl 47⁰, *n*-Butyl 33⁰, *n*-Amyl 33⁰: Typus B.
- 3) Äthyl 47⁰, *n*-Propyl 33⁰, *i*-Propyl 65⁰, *n*-Butyl 28⁰, *i*-Butyl 69⁰, *tert.*-Butyl 98⁰, *i*-Amyl 45⁰: Typus X.

²⁾ Rückimpfung anomal.

³⁾ Rückimpfung nicht durchführbar, da *tert.*-Amyl-chalkon nicht unterkühlbar.

⁴⁾ Rückimpfung normal, erzeugt *i*-Butyl 69⁰ (X).

⁵⁾ K. v. Auwers u. K. Schaum, B. 62, 1677 [1929].

- 4) *n*-Amyl 51⁰, *i*-Amyl 36⁰, *n*-Hexyl 46⁰, *n*-Heptyl 43⁰: Typus Y.
5) *i*-Propyl 18⁰, *i*-Amyl 46⁰, *tert.*-Butyl 62⁰, *tert.*-Amyl 121⁰: Typus Z.

Die Formtypen A und B sind nach den Vertikalkolumnen des Polymorphensystems⁶⁾ der Chalkone benannt, variante Modifikationen gehören immer zum gleichen Formtypus. Der Formtypus A läßt sich über das *p'*-Methylchalkon hinaus nicht weiter verfolgen; der Typus B dagegen ist bei allen normal-kettigen Homologen bis zum *n*-Amylchalkon vertreten. Zwar ist die Verknüpfung durch Impfakte nicht lückenlos, doch ist aus morphologischen und anderen Gründen an der Zugehörigkeit des Paares *n*-Propyl-*n*-Amyl zum B-Typus kein Zweifel möglich. Der Typus B wurde bei Homologen mit verzweigter Kette nie beobachtet.

Für Homologe mit verzweigter Kette charakteristisch ist der Typus X. Er findet sich zwar auch bei Äthyl, *n*-Propyl und *n*-Butyl, ist dort aber metastabil, bzw. unbeständig, während gerade die maximal verzweigten Ketten, *i*-Propyl und *tert.*-Butyl, sich in ihm stabilisieren. Das ungewöhnliche Verhalten des zum B-Typus gehörigen *n*-Butyl 28⁰ bei der Rückimpfung auf die Äthyl- und *n*-Propyl-Schmelze (s. u.) deutet auf einen ziemlichen Zwang hin. Innerhalb des X-Typus ist die Impfverwandtschaft außergewöhnlich häufig.

Der Typus Y tritt nur bei Homologen mit einer fortlaufenden Kette von 5—7 C-Atomen auf, er ist bei den (bezüglich der längsten fortlaufenden Kette) ungeradzahlig stabil, bei *i*-Amyl und *n*-Hexyl metastabil.

Der Typus Z schließlich ist bisher auf verzweigte Ketten beschränkt.

Das impfverwandte Paar *n*-Heptyl 33⁰ und *n*-Octyl 35⁰ gehört wahrscheinlich wiederum einem neuen Typus an, der in seiner Ausdehnung bisher nicht weiter verfolgt werden konnte.

n-Nonylchalkon ist zur Zeit isoliert.

Es ergeben sich daraus für das so ermittelte morphologische Verwandtschaftsnetz folgende allgemeine Züge:

Zwischen unmittelbaren Nachbarn in den verschiedenen homologen Reihen (normale Ketten, endständige Isopropylgruppe usw.) finden sich herauf bis zum Octylchalkon stets morphologisch vergleichbare Paare von polymorphen Formen. Mit einer Ausnahme (*n*-Butyl—*n*-Amyl) besteht zwischen den Nachbarn außerdem Impfverwandtschaft bezüglich einzelner solcher vergleichbaren Formenpaare. Weiterhin werden Impfakte auch zwischen Isomeren beobachtet, doch kann eine gewisse Variationsbreite nicht überschritten werden; für die normalen Reihen scheint die Impfverwandtschaft sich höchstens bis zum übernächsten Glied zu erstrecken. Hier fällt zwischen unmittelbaren Nachbarn die Impfbeziehung sogar mehrfach aus, tritt aber beim übernächsten Nachbar wieder ein, vielleicht steht diese Erscheinung in Beziehung zum Alternations-Phänomen der Schmelzpunkte in homologen Reihen.

⁶⁾ C. Weygand, B. 62, 2604 [1929].

Die durch Impfbeziehungen und morphologische Verwandtschaft in näherer Beziehung stehenden Modifikationen bilden Gruppen von gemeinsamem Formtypus, was an sich bemerkenswert ist, denn es konnte nicht vorausgesehen werden, daß vereinzelt impfverwandte oder morphologisch sich entsprechende Paare von Modifikationen selten sind.

Sehr häufig ist die Erscheinung, daß Formtypen, die bei höheren Homologen stabil auftreten, bei den niederen metastabil werden. Hierzu ist allerdings zu sagen, daß das Auftreten stabilerer und höher schmelzender Modifikationen niemals für ausgeschlossen gelten kann; vergl. dazu im Versuchs-Teil bei *n*-Hexyl-chalkon.

Noch deutlicher werden die morphologischen Verwandtschafts-Verhältnisse bei Betrachtung der auftretenden Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten von Formen, die entweder mit einander in unmittelbarer Impfbeziehung stehen oder sonst als zum gleichen Formtypus gehörig kenntlich sind.

A) Normale Ketten: Die erste und die zweite CH_2 -Gruppe erhöhen den Schmelzpunkt, und zwar um 29° bzw. um 15° (Chalkon $28^\circ \rightarrow$ Methyl 57° ; Methyl $48^\circ \rightarrow$ Äthyl 63°). Die weitere Ketten-Verlängerung bewirkt ein dauerndes Absinken (Äthyl $63^\circ \rightarrow$ Propyl $47^\circ \rightarrow$ *n*-Butyl $33^\circ \rightarrow$ *n*-Amyl 33° ; *n*-Amyl $51^\circ \rightarrow$ *n*-Hexyl $46^\circ \rightarrow$ *n*-Heptyl 43°) bis zu *n*-Heptyl-chalkon 43° . Der nächste Schritt bringt dann wieder einen kleinen, aber deutlichen Anstieg (*n*-Heptyl $33^\circ \rightarrow$ *n*-Octyl 35°).

B) Verzweigte Ketten: 1) Die Einschiebung von CH_2 -Gruppen zwischen Isopropylgruppe und Kern bewirkt zunächst eine Schmelzpunkts-Erhöhung (*i*-Propyl $65^\circ \rightarrow$ *i*-Butyl 69°), dann eine Erniedrigung (*i*-Butyl $69^\circ \rightarrow$ *i*-Amyl 45°), was vollkommen dem bei der Verlängerung normaler Ketten Beobachteten entspricht und in der Dissertation von L. Mensdorf⁷⁾, vorausgesagt wurde. 2) Der Austausch des tertiären H-Atoms im *i*-Propyl-chalkon gegen die Methylgruppe setzt den Schmelzpunkt herauf, der Austausch dieser Methylgruppe gegen die Äthylgruppe bewirkt eine weitere Erhöhung (*i*-Propyl $65^\circ \rightarrow$ *tert.*-Butyl 98° ; *tert.*-Butyl $62^\circ \rightarrow$ *tert.*-Amyl 121°), was wiederum dem Verhalten beim Ersatz des tertiären Kern-H-Atoms durch Methyl bzw. Äthyl entspricht. 3) Ketten-Verzweigung bei Isomeren bewirkt meistens ein Ansteigen des Schmelzpunkts, abnorm ist die Beziehung *n*-Amyl $51^\circ \rightarrow$ *i*-Amyl 36° .

Die unter A, B₁ und B₂ aufgeführten Regelmäßigkeiten sind aus Molekülbau-Gründen leicht verständlich: Bei der Stammsubstanz und den niederen Homologen bestimmt natürlich der Chalkon-Rest die Morphologie, die Seitenkette ist Anhängsel und erhöht in erster Annäherung lediglich das Trägheitsmoment. Mit wachsender Zahl der Seitenketten-Glieder bleibt zwar die Verwandtschaft zu gewissen Modifikationen der Stammsubstanz zunächst noch verfolgbar, und zwar ist der betreffende Formtypus B beim Chalkon und beim *p'*-Methyl metastabil, bei Äthyl und *n*-Propyl stabil, bei *n*-Butyl und *n*-Amyl aber wiederum metastabil. Bei weiterer Ketten-Verlängerung verschwindet schließlich dieser Formtyp, der wie alle beobachteten nur eine gewisse Anzahl von struktur-verwandten Stoffen umfaßt. Das Absinken der Schmelzpunkte ist verständlich, denn die immer stärker vom Stammtypus Chalkon abweichende Molekül-Struktur muß sich auswirken, das Molekül wird sozusagen „aliphatischer“. Daß das Absinken der Schmelz-

⁷⁾ Leipzig, 1933, S. 10.

punkte schließlich einem erneuten Ansteigen Platz macht, ist wieder verständlich, wenn man sich klar macht, daß von einer gewissen Kettenlänge an der Austausch eines endständigen H-Atoms gegen die Methylgruppe nur noch wenig Einfluß auf die Morphologie haben kann.

Stark verzweigte Seitenketten verändern die Morphologie erheblich; korrespondierende Formen lassen sich als metastabile Gebilde zwar bei den niederen unverzweigten Homologen noch erzwingen, doch tritt bei dem an sich schon nicht immer glatt erhältlichen *n*-Butyl-chalkon 28⁰ in dessen besonderem Verhalten der Äthyl- und *n*-Propyl-Schmelze gegenüber dieser Zwang (s. o.) bereits deutlich hervor, denn *n*-Butyl 28⁰, das von *n*-Äthyl 47⁰ und *n*-Propyl 33⁰ erzeugt wird und als mit diesen Modifikationen morphologisch engstens verwandt kenntlich ist, vermag in den Schmelzen der niederen Homologen die erzeugende Form nicht mehr hervorzurufen, vielmehr entstehen hierbei gegen die normale Regel die morphologisch fernstehenden stabilen Formen vom B-Typus. Daß den normalkettigen Gliedern der X-Typus sozusagen nur aufgezwungen ist, wird dadurch besonders deutlich, daß diese Formationen bei Äthyl und *n*-Butyl in nicht zu verhindernder Weise alsbald von zahlreichen Kernen aus nach dem B-Typ umgewandelt werden⁸⁾. Auf die Glieder mit verzweigter Kette, bei denen der X-Typ stabil ist, ebenso auf *i*-Butyl wirkt *n*-Butyl 28⁰ dagegen normal ein. — Näheres im Versuchs-Teil.

Unter Unbeständigkeit verstehen wir bei metastabilen Modifikationen die Tatsache, daß sie in längerer oder kürzerer Zeit nach ihrer Entstehung aus der Schmelze in ganz spezifischer Weise Keime bestimmter stabilerer Formen ausbilden, ohne daß sich solche spontane Metamorphosen in irgendeiner Weise aufhalten ließen. Die naheliegende Vermutung, daß diese Keime von vornherein latent vorhanden gewesen sein könnten und nur von der metastabilen Form überwachsen wurden, trifft in einzelnen Fällen vielleicht zu. In anderen aber läßt sie sich nicht aufrecht erhalten, denn in der genannten Weise entstehen unter Umständen (*i*-Propyl 45⁰) sekundär Modifikationen, die in der freien Schmelze niemals auftreten, auch wenn die Zeit dafür mehr als ausreichend ist, d. h. wenn die betreffenden Schmelzen lange Zeit unterkühlt gehalten werden können. Ein instruktives Beispiel hierfür ist u. a. die von einem von uns⁹⁾ früher geschilderte Methode, das *p'*-Methyl-chalkon VI, 48⁰, aus der weniger stabilen Modifikation VII, 45⁰, durch stundenlanges gelindes Erwärmen hervorzurufen.

Wichtig ist die Feststellung, daß Spontan-Metamorphosen nicht grundsätzlich durch die Wirkung schon vorhandener, latent gebliebener Keime erklärt werden können mit Rücksicht auf die Beobachtungen von J. Meyer und W. Pfaff¹⁰⁾ über die Keimbildung in Schmelzen.

Wichtig für die organisch-chemische Formenlehre ist schließlich, daß bei vielen Stoffen Modifikationen auftreten, die mit keiner anderen Form eines struktur-verwandten Stoffes in Impfbeziehung stehen, es sind nicht selten die stabilen. Solche isolierte Modifikationen sind zweifellos für die betreffende Substanz besonders charakteristisch.

⁸⁾ Die X-Form *n*-Propyl 33⁰ erleidet zwar keine spontane Metamorphose nach dem B-Typ, sie ist aber wiederum druck-empfindlich, vergl. d. Versuchs-Teil.

⁹⁾ C. Weygand u. H. Baumgärtel, A. 469, 251 [1929].

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 222, 382 [1935].

Gewisse Vermutungen könnten schließlich an die Tatsache geknüpft werden, daß innerhalb der einem gemeinsamen Formtypus angehörigen Modifikationen eine nicht zu verkennende Beziehung zwischen Struktur und jeweiligem Stabilitätsgrad herrscht: Der Typus B ist stabil beim Äthyl- und beim *n*-Propyl-chalkon, metastabil bei der Stammsubstanz, beim Methyl-chalkon, beim *n*-Butyl- und *n*-Amyl-chalkon. Für die vier letzteren ist er sozusagen „unnatürlich“. Der Typus X dagegen ist bei Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butyl-chalkon metastabil, während die hochverzweigten Ketten für ihn eine auffallende Vorliebe haben. Vielleicht hängt dies mit der Raum-Erfüllung der betreffenden Substituenten zusammen. Dadurch wird anschaulich, daß verzweigte Homologe den B-Typ vermeiden bzw. gar nicht ausbilden können, so wie andererseits die normalkettigen im X-Typ nur gezwungenermaßen krystallisieren, was damit zusammenhängen könnte, daß etwa der *n*-Butyl-Kette eine unbequeme Konfiguration („gerollt“ statt gestreckt, bzw. zickzackförmig) zugemutet wird. Indessen soll mit diesen rein spekulativen Vermutungen lediglich angedeutet werden, in welcher Richtung man überhaupt nach einer Erklärung der immer deutlicher hervortretenden systematischen Verwandtschafts-Beziehungen polymorpher Formengruppen miteinander suchen könnte.

In diesem Sinne ist gerade die Morphologie des *i*-Amyl-chalkons bemerkenswert, das mit seiner endständigen *i*-Propylgruppe einerseits, mit seiner fortlaufenden Kette von 4 C-Atomen andererseits, nach mehreren Richtungen hin tendiert. Seine stabile Form ist isoliert, die nächste, 46°, gehört zum Typus Z, der bei dem isomeren, höher verzweigten *tert*-Amyl-chalkon der stabile ist. Die folgende, *i*-Amyl 45° gehört zum weitverbreiteten X-Typ, der z. B. beim *i*-Propyl-chalkon stabil ist, während die Z-Form des *i*-Propyl-chalkons, 18°, gerade die unbeständigste darstellt. Schließlich vermag *i*-Amyl-chalkon noch eine weitere isolierte Form und eine Modifikation vom Typus Y auszubilden, 36°, deren tiefe Stellung in der Stabilitäts-Reihenfolge gut zum Ausdruck bringt, daß der Typus Y sonst nur bei normalkettigen Homologen gefunden wird.

Der eine von uns, F. Strobelt, dankt der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Benzol-Homologen.

n-Hexyl-benzol¹¹⁾: 36 g Brom-benzol, 41 g *n*-Hexylbromid, 17 g Natrium, 100 ccm Äther. Reaktionsdauer 10 Stdn. Nach 2 Stdn. auf dem Wasserbade in gelindem Sieden gehalten. Vom Natriumbromid abdestilliert und dann fraktioniert. Ausbeute: 14 g = 35% d. Th., Sdp. 224—228°.

n-Heptyl-benzol¹¹⁾: 68 g Brom-benzol, 77 g *n*-Heptylbromid, 20 g Natrium, Äther. Wie bei *n*-Hexyl-benzol verarbeitet. Ausbeute: 47.5 g = 62% d. Th. Sdp. 244—246°.

n-Nonyl-benzol: 57 g Brom-benzol, 75 g *n*-Nonylbromid, 8.5 g Natrium, mit wenig Äther bedeckt. (Irrtümlich nur 50% d. Th. an Natrium

¹¹⁾ J. v. Braun u. H. Deutsch, B. 45, 2180 [1912]; P. Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences 158, 834 [1914].

zugegeben, daher nur geringe Ausbeute.) Ausbeute: 23 g = 31% d. Th. Sdp. 98—100° bei 1 mm.

3.820 mg Sbst.: 12.303 mg CO₂, 3.936 mg H₂O.

C₁₈H₂₄. Ber. C 88.0, H 11.8. Gef. C 87.84, H 11.53.

Darstellung der Ketone.

Die Acetophenon-Homologen wurden sämtlich nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellt. Die berechnete Menge Aluminiumchlorid wurde mit Schwefelkohlenstoff oder mit Petroläther bedeckt und das Gemisch von Acetylchlorid und Benzol-Kohlenwasserstoff tropfenweise zugegeben. Gegebenenfalls wurde, um die Reaktion zu mäßigen, mit Eis gekühlt. Nach dem Aufhören der HCl-Entwicklung wurde im Scheidetrichter auf Eis gegossen, mit HCl angesäuert, mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit CaCl₂ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde schließlich im Vakuum fraktioniert. Durch Oxydation zur Terephthalsäure wurde die *p*-Stellung von Acetyl- und Alkylgruppe bewiesen.

p-n-Butyl-acetophenon: 17.5 g *n*-Butyl-benzol, 10.3 g Acetylchlorid, 20 g Aluminiumchlorid, Schwefelkohlenstoff. Ausbeute: 18 g = 78% d. Th. Sdp.₁₄ 140—141°.

3.054 mg Sbst.: 9.166 mg CO₂, 2.539 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.76, H 9.15. Gef. C 81.85, H 9.30.

Die Oxydation von *p-n*-Butyl-acetophenon mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung ergab in einer Ausbeute von 85% Terephthalsäure, die durch Überführung in ihren Dimethylester identifiziert wurde. Schmp. 140°.

Semicarbazon des *p-n*-Butyl-acetophenons: Aus 2 g Keton 2.2 g = 84% d. Th. Schmp. 185°. Aus Alkohol umkrystallisiert.

4.346 mg Sbst.: 0.665 ccm N (red.) (15°, 753 mm).

C₁₃H₁₈ON₃. Ber. N 18.02. Gef. N 17.93.

p-i-Butyl-acetophenon: 20 g *i*-Butyl-benzol, 12 g Acetylchlorid, 15 g Aluminiumchlorid, Schwefelkohlenstoff. Ausbeute: 10 g = 38% d. Th. Sdp.₁₆ 135°.

4.751 mg Sbst.: 14.259 mg CO₂, 3.910 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.76, H 9.15. Gef. C 81.85, H 9.21.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure in einer Ausbeute von 87%, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

p-n-Amyl-acetophenon: 15 g *n*-Amyl-benzol, 9.2 g Acetylchlorid, 20 g Aluminiumchlorid, Petroläther. Ausbeute: 14.4 g = 73% d. Th. Sdp.₁₇ 159.5°.

3.560 mg Sbst.: 10.730 mg CO₂, 3.007 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.11, H 9.5. Gef. C 82.20, H 9.45.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

p-i-Amyl-acetophenon: 30 g *i*-Amyl-benzol, 16.5 g Acetylchlorid, 40 g Aluminiumchlorid, Schwefelkohlenstoff. Ausbeute: 27 g = 73% d. Th. Sdp.₁₆ 153°.

3.727 mg Sbst.: 11.188 mg CO₂, 3.136 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.11, H 9.5. Gef. C 81.87, H 9.42.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure in einer Ausbeute von 93%, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

p-*tert*-Amyl-acetophenon: 28.9 g *tert*-Amyl-benzol, 15.3 g Acetylchlorid, 37 g Aluminiumchlorid, Schwefelkohlenstoff. Ausbeute: 22 g = 59% d. Th. Sdp.₁₃ 144—146°.

5.432 mg Sbst.: 16.339 mg CO₂, 4.627 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.06, H 9.54. Gef. C 82.03, H 9.53.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

p-*n*-Hexyl-acetophenon: 23 g *n*-Hexyl-benzol, 11.5 g Acetylchlorid, 23 g Aluminiumchlorid, Petroläther. Ausbeute: 21 g = 72% d. Th. Sdp.₁₈ 171—172°.

4.395 mg Sbst.: 13.274 mg CO₂, 3.909 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.3, H 9.9. Gef. C 82.37, H 9.95.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

p-*n*-Heptyl-acetophenon: 41 g *n*-Heptyl-benzol, 18 g Acetylchlorid, 45 g Aluminiumchlorid, Petroläther. Ausbeute: 28 g = 59% d. Th. Sdp.₁₃ 176—179°.

3.349 mg Sbst.: 10.134 mg CO₂, 3.093 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O. Ber. C 82.5, H 10.2. Gef. C 82.52, H 10.33.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure in einer Ausbeute von 95%, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

p-*n*-Octyl-acetophenon: 18 g *n*-Octyl-benzol, 8 g Acetylchlorid, 15 g Aluminiumchlorid, Schwefelkohlenstoff. Ausbeute: 10 g = 45% d. Th. Schmp. 18°, Sdp.₁₃ 184—188°^{11a)}.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure in einer Ausbeute von 77%, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

p-*n*-Nonyl-acetophenon: 22.7 g *n*-Nonyl-benzol, 8.7 g Acetylchlorid, 20 g Aluminiumchlorid, Schwefelkohlenstoff. Ausbeute: 22 g = 80% d. Th. Sdp.₃ 165°.

3.635 mg Sbst.: 11.034 mg CO₂, 3.438 mg H₂O.

C₁₇H₂₄O. Ber. C 82.8, H 10.6. Gef. C 82.79, H 10.58.

Die Oxydation ergab Terephthalsäure in einer Ausbeute von 89%, ihr Dimethylester schmolz bei 140°.

Darstellung der Chalkone.

Die Kondensation der Acetophenon-Homologen mit Benzaldehyd erfolgte unter Eis-Kühlung, teils mit Natriummethylat-Lösung, teils mit Kalilauge. Die in der Kälte auskrystallisierten Chalkone wurden abgesaugt, mit Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und umkrystallisiert.

p'-*i*-Propyl-chalkon: 5 g *p*-*i*-Propyl-acetophenon, 3.2 g Benzaldehyd, 0.6 g Natrium in 20 ccm Methanol. Aus Methanol umkrystallisiert. Roh-ausbeute: 5 g = 65% d. Th. Schmp. 65°.

3.261 mg Sbst.: 10.337 mg CO₂, 2.140 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 86.36, H 7.25. Gef. C 86.48, H 7.34.

^{11a)} P. Lipinski, B. 31, 938 [1898].

p'-*n*-Butyl-chalkon: 5 g *p*-*n*-Butyl-acetophenon, 3.2 g Benzaldehyd, 0.6 g Natrium in 20 ccm Methanol. Aus Methanol umkrystallisiert. Roh-ausbeute: 6 g = 80% d. Th. Schmp. 35°.

3.543 mg Sbst.: 11.215 mg CO₂, 2.458 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O. Ber. C 86.33, H 7.63. Gef. C 86.33, H 7.76.

p'-*i*-Butyl-chalkon: 2 g *p*-*i*-Butyl-acetophenon, 1.2 g Benzaldehyd, 5 ccm Natriummethylat-Lösung (0.6 g Na in 20 ccm Methanol). Aus Petroläther (Fraktion 30—40°) umkrystallisiert. Roh-ausbeute: 2.5 g = 83% d. Th. Schmp. 71°.

3.180 mg Sbst.: 10.071 mg CO₂, 2.196 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O. Ber. C 86.33, H 7.63. Gef. C 86.37, H 7.72.

p'-*tert.*-Butyl-chalkon: 2 g *p*-*tert.*-Butyl-acetophenon, 1.2 g Benzaldehyd, 5 ccm Natriummethylat-Lösung (0.6 g Na in 20 ccm Methanol), wenig Methanol. Aus Methanol umkrystallisiert. Roh-ausbeute: 2.3 g = 77% d. Th. Schmp. 98°.

3.080 mg Sbst.: 9.757 mg CO₂, 2.140 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O. Ber. C 86.33, H 7.63. Gef. C 86.40, H 7.77.

p'-*n*-Amyl-chalkon: 4 g *p*-*n*-Amyl-acetophenon, 2 g Benzaldehyd, 0.5 ccm 50-proz. Kalilauge, etwas Methanol. Aus Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute: 2.5—3 g = 43—51% d. Th. Schmp. 50—51°.

3.557 mg Sbst.: 11.282 mg CO₂, 2.585 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O. Ber. C 86.27, H 7.9. Gef. C 86.50, H 8.13.

p'-*i*-Amyl-chalkon: 5 g *p*-*i*-Amyl-acetophenon, 2.8 g Benzaldehyd, 0.6 g Natrium in 20 ccm Methanol. Aus Methanol umkrystallisiert. Roh-ausbeute: 6.3 g = 86% d. Th. Schmp. 50°.

3.773 mg Sbst.: 11.912 mg CO₂, 2.629 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O. Ber. C 86.27, H 7.9. Gef. C 86.10, H 7.80.

p'-*tert.*-Amyl-chalkon: 5 g *p*-*tert.*-Amyl-acetophenon, 2.8 g Benzaldehyd, 0.6 g Natrium in 20 ccm Methanol. Aus Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute: 6.5 g = 89% d. Th. Schmp. 121°.

3.050 mg Sbst.: 9.630 mg CO₂, 2.119 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O. Ber. C 86.27, H 7.9. Gef. C 86.11, H 7.77.

p'-*n*-Hexyl-chalkon: 4 g *p*-*n*-Hexyl-acetophenon, 2 g Benzaldehyd, 12 Tropfen 50-proz. Kalilauge, Methanol. Aus Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute: 2.5 g = 57% d. Th. Schmp. 52°.

3.194 mg Sbst.: 10.107 mg CO₂, 2.445 mg H₂O.

C₂₁H₂₄O. Ber. C 86.3, H 8.3. Gef. C 86.30, H 8.56.

p'-*n*-Heptyl-chalkon: 5 g *p*-*n*-Heptyl-acetophenon, 2.4 g Benzaldehyd, 0.6 g Natrium in 20 ccm Methanol. Aus Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute: 6 g = 85% d. Th. Schmp. 43°.

3.093 mg Sbst.: 9.792 mg CO₂, 2.347 mg H₂O.

C₂₂H₂₆O. Ber. C 86.3, H 8.5. Gef. C 86.34, H 8.50.

p'-*n*-Octyl-chalkon: 5.5 g *p*-*n*-Octyl-acetophenon, 2.5 g Benzaldehyd, 0.6 g Natrium in 20 ccm Methanol. Aus Methanol umkrystallisiert. Roh-ausbeute: 3.2 g = 42% d. Th. Schmp. 40°.

3.540 mg Sbst.: 11.193 mg CO₂, 2.779 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O. Ber. C 86.22, H 8.81. Gef. C 86.23, H 8.79.

p'-*n*-Nonyl-chalkon: 6 g *p*-*n*-Nonyl-acetophenon, 2,6 g Benzaldehyd, 0,6 g Natrium in 20 ccm Methanol. Aus Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute: 7,3 g = 90% d. Th. Schmp. 43°.

3.211 mg Sbst.: 10.152 mg CO₂, 2.540 mg H₂O.

C₂₄H₃₀O. Ber. C 86,2, H 9,0. Gef. C 86,23, H 8,85.

Morphologie-Untersuchung.

Alle Schmelzen wurden möglichst bei Zimmer-Temperatur beobachtet; ist nichts besonderes bemerkt, so gilt das ebenso für die Wachstums-Erscheinungen. Gealtert werden die Schmelzen bei 170° (10 Min. bis zu etwa 2 Stdn.), eingetretene Veränderungen werden viel schärfer als durch Schmelzpunkts-Depression am Herabsinken der Krystallisations-Geschwindigkeiten (K.-G.) festgestellt. Die K.-G. sind Minimalwerte, sie werden niemals kurz nach dem Animpfen oder nach der Keimbildung gemessen, sondern stets erst nach einer fallweise verschiedenen Anlaufzeit. Sie sind dann über mehrere Millimeter recht konstant, auch bei verschiedenen Präparaten aus verschiedenen Ansätzen nahezu identisch, wenn es zur Ausbildung einer regelmäßigen und einheitlichen Wachstums-Front kommt. In der Nähe der Deckglas-Ränder werden sie aus Schmelzmangel oft geringer, wenn die Schmelze nach den erstarrten Rändern zu capillar abgesaugt worden ist; das erkennt man meistens aus den lebhafter werdenden Polarisations-Tönen infolge der geringeren Dicke. Präparate von ausreichend vergleichbarer Dicke erhält man durch Absaugen überschüssiger Schmelze vom Rand des Deckglases mit Filtrierpapier; Objektträger und Deckgläser werden auf annähernde Ebenheit untersucht und ungenügende ausgeschieden. Die Meßstrecke beträgt möglichst nicht unter 1 mm. Deckgläser 14 × 14 mm.

Gekühlt wird entweder auf einem in Eiswasser stehenden Messingblock oder von der Rückseite her durch Bedecken mit einem Filtrierpapier-Streifen, Auftropfen von Äther und Blasen, oder mit Chloräthyl. Geimpft wird mit einem in der Sparflamme frisch zur Spitze ausgezogenen Glasfaden.

Die Chalkon- und *p'*-Methyl-chalkon-Modifikationen sind früher ausführlich beschrieben worden¹²⁾. Neu ist die Feststellung der Enantiotropie von *p'*-Methyl-chalkon V (46°) und VI (48°), Umwandlungs-Temperatur etwa 40°. Näheres wird in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

Die einzelnen Modifikationen werden in der Reihenfolge ihrer Stabilitätsgrade bei Raum-Temperatur besprochen, die Umwandlungs-Erscheinungen sind nur soweit berücksichtigt, wie sie im vorliegenden Zusammenhang Bedeutung haben.

Die verschiedenen Möglichkeiten, metastabile Formen zu erzeugen, gehen aus den Impftabellen hervor. Im folgenden werden nur die bequemsten Wege angegeben und Besonderheiten hervorgehoben.

p'-Äthyl-chalkon: Die frisch hergestellte Schmelze ist schlecht unterkühlbar, sie liefert meistens mit erheblicher Keimzahl Mod. 63°, bei starker Abkühlung gelegentlich auch Mod. 47°. Gealterte Schmelzen bleiben wochenlang flüssig. — 1) 63°-Form, stabil. Typus B. Entsteht in frischen Schmelzen in Gestalt von rundlichen, opaken, kompliziert zusammengesetzten Aggregaten. Sehr ähnlich Methyl III (56°). Beim Animpfen mit dem Aus-

¹²⁾ A. 469, 253ff. [1929], 472, 174, 175 [1929]; B. 62, 2603 [1929].

gangsmaterial, mit Methyl V, 48⁰, Chalkon 49⁰ (schwieriger) und mit *n*-Butyl 33⁰. — K.-G. 15 μ /sec. 23⁰. — 2) 47⁰-Form, metastabil, unbeständig. Typus X. Entsteht in frischen und in gealterten Schmelzen gelegentlich beim Abkühlen. Fächer-artig angeordnete, klare Nadeln mit mäßig bunten Pol.-Tönen. Auslöschung gerade. Beim Animpfen mit *i*-Propyl 65⁰. Beim Lagern entstehen zahlreiche Keime der 63⁰-Form, die Umwandlung ist gewöhnlich in etwa 7 Stdn. vollendet. — K.-G. 33 μ /sec. 23⁰.

p'-*n*-Propyl-chalkon: Die frische Schmelze zeigt keine Neigung zur freiwilligen Keimbildung. — 1) 47⁰-Form, stabil. Typus B. Rundliche, opake, ganzrandige Aggregate, dem *p'*-Äthyl 63⁰ vergleichbar. Beim Animpfen mit dem Ausgangsmaterial. — K.-G. 28 μ /sec. 24⁰. — 2) 33⁰-Form, metastabil. Typus X. Entstand niemals spontan. Fächer-artig angeordnete, klare Balken, etwas breiter als bei Äthyl 47⁰, mäßig bunte Pol.-Töne. Auslöschung gerade. Bei Fernhaltung äußerer Einflüsse lange haltbar, Umwandlung nach der 47⁰-Form beim Druck auf das Deckglas und beim Kratzen. Die Umwandlung¹³⁾ ist innerhalb von etwa 10 Min. vollendet. — K.-G. 8 μ /sec. 25⁰; 20 μ /sec. 11⁰. Die U.-G. 33⁰ \rightarrow 47⁰ ist auffallenderweise größer als die K.-G. von 47⁰ aus der Schmelze bei gleicher Temperatur.

p'-*i*-Propyl-chalkon: Die Schmelze zeigt, frisch hergestellt, eine mäßige Neigung, Keime der 65⁰-Form, besonders am Deckglas-Rand, zu liefern. Nach kurzem Altern bleibt sie lange Zeit flüssig. — 1) 65⁰-Form, stabil. Typus X. Feinfaserige, fächer-artig verwachsene Nadeln mit grauen und bunten Pol.-Tönen, Auslöschung gerade. Beim Animpfen mit dem Ausgangsmaterial. — K.-G. 2 μ /sec. 22⁰. — 2) 45⁰-Form, metastabil. Typus ?. Fächer-artig angeordnete, sehr breite Nadeln mit auffallend satten, bunten Pol.-Tönen, Auslöschung schief. Polymerisiert sich im Licht schnell. Entsteht durch freiwillige Umwandlung aus der 22⁰-Form, s. u. Gut haltbar. — K.-G. 0.13—0.19 μ /sec. 23⁰. — Das Polymerisat wurde in geringer Menge isoliert, durch Umkrystallisieren gereinigt und erwies sich als Dimeres. Es erzeugt in der Schmelze dieselbe Form, aus der es entsteht. — 3) 18⁰-Form, metastabil, unbeständig. Typus Y. Breite, isoliert wachsende Balken mit blassen Pol.-Tönen, Auslöschung gerade. Beim Animpfen mit *tert*-Butyl 62⁰ unter Kühlung. K.-G. sehr gering, am größten bei etwa 15⁰, schon bei 5⁰ praktisch gleich null. Schon während des Wachsens entstehen Keime der 45⁰-Form; es gelingt nicht, reine, ausgewachsene Deckglas-Präparate zu erhalten. Schmelzpunkts-Bestimmung im erstarrten Einzeltropfen.

p'-*n*-Butyl-chalkon: Frische Schmelzen sind sehr leicht unterkühlbar, besonders nach kurzem Altern. — 1) 35⁰-Form, stabil. Typus ?. Feine Nadeln mit grauen Pol.-Tönen, Auslöschung gerade. Beim Animpfen mit dem Ausgangsmaterial. — K.-G. 14 μ /sec. 23⁰. — 2) 33⁰-Form, metastabil. Typus B. Entsteht selten spontan in der Schmelze. Rundliche, opake, kompliziert aufgebaute Aggregate, täuschend ähnlich Äthyl 63⁰, entsteht beim Animpfen mit dieser Form, sehr launisch. Dient namentlich beim Abkühlen oft als Krystallisations-Anreiz für die 28⁰-Form. — K.-G. 0.05 μ /sec. 23⁰. — 3) 28⁰-Form, metastabil, unbeständig. Typus X. Breite, fächer-artig verwachsene Balken mit bunten Pol.-Tönen, Auslöschung gerade. Beim Animpfen mit Äthyl 47⁰, *n*-Propyl 33⁰, am leichtesten mit *i*-Butyl 69⁰, schwieriger mit anderen Formen vom X-Typus. Wird anomalerweise auch durch *n*-Propyl

¹³⁾ Deckglas 14 \times 14 mm.

47° (Typus B) erzeugt. Beim Lagern entstehen sehr bald Keime der 33°-Form (niemals solche der 35°-Form!), die das Präparat in etwa 24 Stdn. vollständig umwandeln. — K.-G. 10 μ /sec. 22°. — 4) Rückwirkung von *n*-Butyl 28° auf die Äthyl- und *n*-Propyl-Schmelze. — Werden Partikeln von *n*-Butyl 28° in die Äthyl-Schmelze gebracht, so setzt nach einigen Sekunden eine plötzliche Zersplitterung des Impfmaterials ein; dabei werden die Krystall-Fragmente millimeterweit in der Schmelze versprengt. Darauf erscheint unverzüglich Äthyl 63°. Der Vorgang ist einzigartig. — Werden kleine Partikeln von *n*-Butyl 28° in die *n*-Propyl-Schmelze gebracht, so lösen sie sich darin auf. Größere Mengen erzeugen ohne besondere Neben-erscheinungen, namentlich bei Kühlung, *n*-Propyl 47°, sowie umgekehrt nicht nur *n*-Propyl 33°, sondern auch *n*-Propyl 47° die 28°-Form in der *n*-Butyl-Schmelze hervorruft.

p'-*i*-Butyl-chalkon: Die Schmelze ist nach kurzem Altern leicht unterkühlbar. — 1) 71°-Form, stabil. Typus ?. Ganzrandige, sehr feinfaserige, typische Sphärolithe mit grauen Pol.-Tönen, mit Auslöschungs-Kreuz und eigenartigen peripheren Strukturen. Entsteht mit hoher Keimzahl in der frischen Schmelze, sowie beim Animpfen mit dem Ausgangsmaterial. — K.-G. 13 μ /sec. 22°. — 2) 69°-Form, metastabil, unbeständig. Typus X. Eng aneinander liegende Nadeln, von *i*-Propyl 65° merklich abweichend, aber mit diesem und allen anderen Formen des X-Typus impfverwandt. Entsteht gelegentlich spontan in der Schmelze. Pol.-Töne blaß. Bereits nach wenigen Sekunden entstehen, der Wachstums-Front stetig folgend, zahllose Keime (Nadeln) der 71°-Form. — K.-G. 31 μ /sec. 21°.

p-*tert*-Butyl-chalkon: Die Schmelze läßt sich nur nach dem Altern gut unterkühlen, namentlich am Rande erscheint hartnäckig die 98°-Form. — 1) 98°-Form, stabil. Typus X. Fächer-artig angeordnete, feine Nadeln, Pol.-Töne bunt, Auslöschung gerade. Bildet sich in frischen Schmelzen mit Vorliebe an den Deckglas-Rändern. Angeimpft von allen Formen des X-Typus. Die Wachstums-Front ist oft uneinheitlich wegen des Blasen-Phänomens¹⁴). In der Wärme klare Nadeln unter Wegfall des Blasen-Phänomens. — K.-G. 2 μ /sec. 27°; 11 μ /sec. 42°; 105 μ /sec. 95°. — 2) 62°-Form, metastabil, Typus Y. Erscheint nie spontan. Klare Nadeln, auch bei Zimmer-Temperatur kein Blasen-Phänomen. Pol.-Töne grau, häufig durch Faser-Drilling gebändert, Auslöschung gerade. Angeimpft mit *tert*-Amyl-chalkon 121°. Sehr leicht polymerisierbar. — K.-G. 0.4 μ /sec. 23°.

p'-*n*-Amyl-chalkon: Die frische Schmelze liefert mit hoher Keimzahl die 51°-Form, nach dem Altern ist sie gut unterkühlbar. — 1) 51°-Form, stabil. Typus Z. Klare Nadeln, fächer-artig verwachsen. Pol.-Töne grau, Auslöschung gerade. Entsteht in der frischen Schmelze bei Zimmer-Temperatur fast ausschließlich. Angeimpft von *i*-Amyl 37° und *n*-Hexyl 46°. — K.-G. 60 μ /sec. 23°. — 2) 33°-Form, metastabil. Typus B. Wächst flächenhaft, verwickelt, klare Nadeln mit wechselnder Auslöschung neben muscheligen Blättern. Entsteht spontan in der nicht gealterten, stark gekühlten Schmelze neben viel 51°-Kernen. Angeimpft von *n*-Propyl 47°, besonders nach vorheriger Kühlung gealterter Präparate. — K.-G. 24 μ /sec. 23°.

p'-*i*-Amyl-chalkon: Die Schmelze ist nach kurzem Altern meist gut unterkühlbar, gelegentlich erscheinen hartnäckig immer wieder Keime der Form 2, 46°. Bei starkem Abkühlen daneben Keime von 4, 44.5°. — 1) 50°-

¹⁴) C. Weygand, B. 62, 568 [1929].

Form, stabil. Typus ?. Verfilzte Nadeln, graue Pol.-Töne, Auslöschung gerade. Entsteht selten spontan in der frischen Schmelze, wächst meist nur kurze Zeit ungestört, bis an einzelnen Stellen die schneller wachsende 46-Form (2) hervorbricht. — K.-G. 19 μ /sec. 23°. — 2) 46°-Form, metastabil. Typus Z. Wächst flächig, mit grobgezackter Front, blaßgelbe bis rötliche Pol.-Töne, wolkig. Entsteht häufig in der frischen Schmelze, besonders bei stärkerer Abkühlung. Angeimpft durch *tert.*-Amyl-chalkon, *tert.*-Butyl 62°. Bricht aus der Front von 1, 50°, hervor. — K.-G. 52 μ /sec. 23°. — 3) 45°-Form, metastabil. Typus X. Klare, fächer-artig verwachsene feine Nadeln, fast ganzrandige Front, Pol.-Töne bunt. Angeimpft durch *i*-Butyl 69°, diesem ähnlich. — K.-G. 36 μ /sec. 23°. Anomal angeimpft durch *i*-Butyl 71°. — 4) 44.5°-Form, metastabil. Typus ?. Typische Sphärolithe, etwas feinfaseriger als 3. Front gezackt. Bunte Pol.-Töne. Entsteht nur spontan in der gekühlten Schmelze neben 2. — K.-G. 8.5 μ /sec. 23°. — 5) 36°-Form, metastabil, unbeständig. Typus Y. Breite, klare Nadeln, undeutlich begrenzt, mit schiefer Auslöschung. Erscheint selten spontan in der Schmelze, angeimpft durch *n*-Amyl 51°. Trübt sich beim langsamen Erwärmen, schmilzt bei < 36° auch auf vorgeheizter Platte nur teilweise unter Hinterlassung eines Skeletts von haarfeinen, oft gebogenen Nadeln, die bis gegen 43° weiter wachsen; bei 43.5° sind sie geschmolzen, doch ist das Phänomen ähnlicher einer Auflösung als einem eigentlichen Schmelzen. Bei erneuter Abkühlung bricht aus der Formation die 36°-Form erneut hervor, oft aber ist inzwischen auch Form 2, 46°, erschienen. — K.-G. (der 36°-Form) 10.1 μ /sec. 23°.

p'-*tert.*-Amyl-chalkon: 121°-Form. Typus Y. Die Schmelze läßt sich auch nach dem Altern nicht auf Zimmer-Temperatur unterkühlen, in wenigen Sekunden ist das Präparat von zahllosen Zentren aus zu einem Sphärolithen-Mosaik erstarrt. Bei 90° wächst die Substanz in breiten, klaren Balken mit graugelben Pol.-Tönen. — K.-G. etwa 300 μ /sec. 90°. Auslöschung gerade.

p'-*n*-Hexyl-chalkon: Die frische Schmelze liefert stets die stabile Form, um so hartnäckiger je öfter das Präparat wieder aufgeschmolzen wird. Nach dem Altern ist sie vorübergehend etwas besser unterkühlbar. — 1) 52°-Form, stabil. Typus ?. Stark verfilzte, haarfeine, oft gebogene Nadeln, Wachstums-Front sehr unregelmäßig, graue Pol.-Töne. Erscheint spontan in der Schmelze bei Zimmer-Temperatur, wirkt bei Kühlung als Krystallisations-Anreiz für 3, 44°. — K.-G. 58 μ /sec. 23°. — 2) 46°-Form, metastabil. Typus Y. Klare, sternförmig angeordnete Nadeln, Pol.-Töne bunt, Auslöschung gerade. Erscheint selten spontan in der Schmelze, angeimpft von *n*-Amyl 51°, dabei ist jede Reibung sorgfältig zu vermeiden, da sonst daneben leicht Form 1, 52°, erscheint. — K.-G. 30 μ /sec. 23°. — 3) 44°-Form, metastabil. Typus ?. Fast strukturlose, unregelmäßige Sphärolithe, Pol.-Töne grau und bunt, wolkig. Entsteht mit hoher Keimzahl beim starken Kühlen der Schmelze oder spontan an der Phasen-Grenze von 1, 52°. — K.-G. 43 μ /sec. 23°. — 4) Die metastabilen Formen sind nebeneinander und neben der stabilen Modifikation bei Zimmer-Temperatur anscheinend unbegrenzt haltbar. Die Metamorphosen werden erst in unmittelbarer Nähe der Schmelzpunkte merklich.

p'-*n*-Heptyl-chalkon: Die frische Schmelze liefert mit sehr hoher Keimzahl die Form 2, 35°. Nach dem Altern nimmt die Keimzahl zwar ab,

die freiwillige Krystallisation läßt sich aber erst mit beginnender Zersetzung der Substanz völlig unterdrücken. — 1) 43⁰-Form, stabil. Typus ?. Fast rechteckige Platten mit gerader Auslöschung, isoliert wachsend, daneben Rhomben, schief auslöschend. Pol.-Töne bunt. Angeimpft mit *n*-Hexyl 2, 46⁰. — K.-G. 0.03—0.07 μ /sec. 23⁰. Die morphologische Verwandtschaft mit der erzeugenden Form ist nicht deutlich, offenbar wegen des enormen Unterschieds in der K.-G. von etwa 1 : 450. — 2) 35⁰-Form, metastabil. Typus?. Klare Rhomben und Balken, isoliert wachsend, die ersteren oft durch lappige Auswachsungen entartet. Pol.-Töne grau, Balken schief auslöschend. — K.-G. (Längsachse der Balken) 0.2 μ /sec. 23⁰. — 3) 33⁰-Form, metastabil. Typus ?. Großflächig, verwickelt, Wachstums-Front rhombisch gezackt, blasse Pol.-Töne. Erscheint selten spontan, angeimpft mit *n*-Octyl 3, 35⁰. — K.-G. 11 μ /sec. 23⁰. — 4) *n*-Heptyl-chalkon war 1932 in der auf mehrere Monate sich erstreckenden Beobachtungs-Periode nur in den Modifikationen 2 und 3 aufgetreten. Nachdem das Material eine längere Seereise, einen 12-monatigen Aufenthalt in Zollschuppen von Ankara und schließlich die Rückreise überstanden hatte, erwies es sich im Winter 1934 als umgewandelt und schmolz bei 43⁰.

p-n-Octyl-chalkon: Die frische Schmelze liefert mit ziemlich hoher Keimzahl Form 2, 40⁰. Gealterte Präparate bleiben etwas länger keimfrei, doch läßt sich die Keimbildung nur durch sehr langes Altern bis zur beginnenden Zersetzung völlig unterdrücken. — 1) 38⁰, unterhalb von 36⁰ stabil. Klare Rhomben mit bunten Pol.-Tönen. Entsteht nie spontan in der Schmelze, nur beim Animpfen; bildet sich nach einiger Zeit stets aus 2, 40⁰. — K.-G. 2 μ /sec. 20⁰. — 2) 40⁰, oberhalb von 36⁰ stabil. Unregelmäßige, klare, ziemlich breite Nadeln, fächer-artig angeordnet. Pol.-Töne grau, Auslöschung gerade. Wächst nur kurze Zeit ungestört, bald bricht die Form 3, 35⁰, hervor. — K.-G. 20 μ /sec. 20⁰. — 3) 35⁰-Form, metastabil. Zwei Arten von Sphärolithen, a: feinfaserig, körnig, graue Pol.-Töne, entsteht beim Wachsen von 2, 40⁰, aus der Phasen-Grenze vordringend. b: verwickelt, fast strukturlose Masse mit eingelagerten verzweigten und gebogenen Nadeln, Pol.-Töne oft wolzig bunt. Entsteht aus der Schmelze beim Abkühlen. a geht manchmal beim Wachsen kontinuierlich in b über. — K.-G. a: 30 μ /sec. 23⁰. — K.-G. b: 17 μ /sec. 23⁰. Beim Animpfen mit Heptyl 3, 33⁰. — 4) Die Enantiotropie der Formen 1 und 2 läßt sich leicht feststellen; bei Temperaturen bis 36⁰ wächst 1 auf Kosten von 2, zwischen 36⁰ und 37⁰ 2 auf Kosten von 1.