

### 359. C. Weygand und F. Strobel: Zur chemischen Morphologie in der Benzol-, Thiophen- und Furan-Reihe.

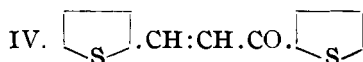
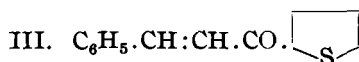
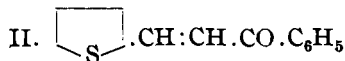
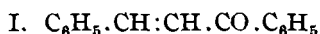
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 10. August 1935.)

Die Analogie der Thiophen- und Furan-Abkömmlinge mit den entsprechenden Benzol-Derivaten drückt sich bekanntlich u. a. auch in den physikalischen Eigenschaften aus. Wir haben an einem für solche Untersuchungen besonders geeigneten Material vergleichende morphologische Studien gemacht, wobei, wie zu erwarten, die Polymorphie-Eigenschaften der fraglichen Substanzen eine entscheidende Rolle spielen.

#### 1) Benzol- und Thiophen-Abkömmlinge.

Ersetzt man im Chalkon oder Benzal-acetophenon (I) die Phenylreste sukzessive durch  $\alpha$ -Thienyl, so gelangt man zum Thienal-acetophenon (II), zum Benzal-acetothienon (III) und zum Thienal-acetothienon (IV). Im folgenden werden in Anlehnung an die bekannte Nomenklatur von v. Kostanecki diese Thiophen-Derivate unmißverständlich als T-B'-Chalkon (II), B-T'-Chalkon (III) und T-T'-Chalkon (IV) bezeichnet. Das Benzal-acetophenon (I) heißt sinngemäß B-B'-Chalkon.



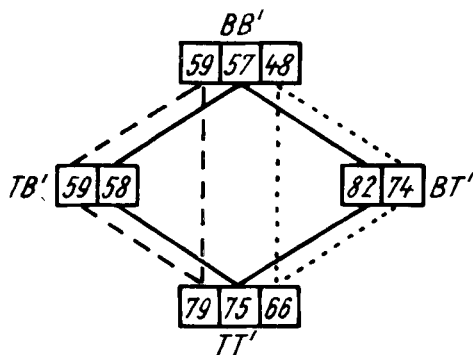
Der Formen-Reichtum der neuen „Chalkone“ ist erheblich; die folgende Tabelle 1 bringt wie üblich die beobachteten Modifikationen nach Stabilitätsgraden geordnet und durch Schmelzpunkte gekennzeichnet, dazu sind die schon bekannten Modifikationen<sup>1)</sup> des einfachen Chalkons geschrieben, von welchen mehrere zu Formen seiner Thiophen-Analogen in Beziehung stehen.

Formentabelle 1.

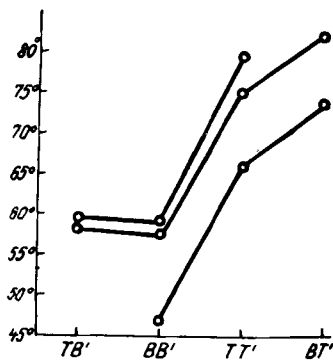
T-B'-Chalkon: 59°, 58°.	T-T'-Chalkon: 99°, 91°, 85°, 83°, 79°, 75°, 66°, 43°.
B-T'-Chalkon: 82°, 74°.	B-B'-Chalkon: 58°, 57°, 48°, 49°, 28°, 18°.

Die nach der bewährten Impfmethode ermittelten Zuordnungen der verschiedenen Modifikationen sind vollkommen eindeutig und werden durch die Ähnlichkeit korrespondierender Formen nach der Krystalltracht und optisch nach den auftretenden Polarisations-Tönen ausgezeichnet bestätigt. Diese Verwandtschafts-Beziehungen kommen am deutlichsten durch das Schema (I) zum Ausdruck, in welchem die Verbindungslinien stets wechselseitige, positive Impfakte bedeuten.

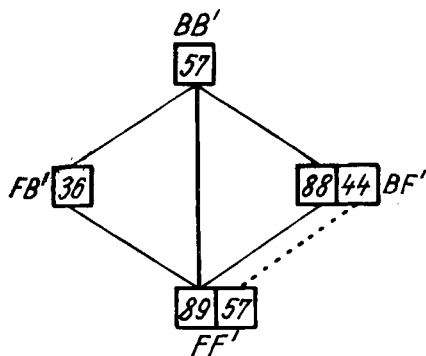
<sup>1)</sup> C. Weygand, A. **472**, 169 [1929]; B. **62**, 2603 [1929].



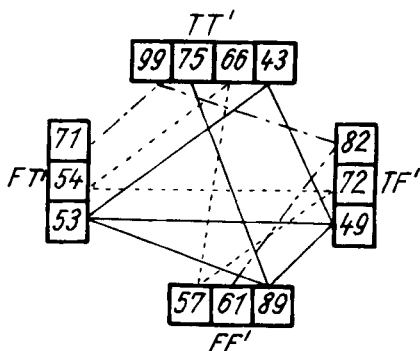
Impfschema I.



Schema II.



Impfschema III.



Impfschema IV.

Bei allen vier Chalkonen ist ein Formtypus<sup>2)</sup> vertreten, der durch verwandte Krystalltracht, analogen Erstarrungs-Mechanismus der Schmelzen und durch ähnliche Polarisations-Töne gekennzeichnet wird. Außerdem bilden die Schmelzen bei Fernhaltung sekundärer Einflüsse meist bevorzugt spontan Keime dieses Typus, den wir nach dem P-M-S der Chalkone C nennen. Ihm gehören an: Chalkon 57°, T-B' 58°, B-T' 82° und T-T' 75°. Das Impfschema zeigt eine Besonderheit, indem die Impfverwandtschaft zwischen Chalkon 57° und T-T'-Chalkon 75° fehlt, obgleich an der Zusammengehörigkeit beider Modifikationen kein Zweifel herrschen kann.

Ein zweiter Formtypus, der des stabilen Chalkons 59° findet sich, durch Impfverwandtschaft und durch die sonstigen Analogie-Kriterien gekennzeichnet, beim T-B'-Chalkon 58° und beim T-T'-Chalkon 79° wieder, fällt aber beim B-T'-Chalkon aus. Wir nennen ihn (s. o.) B.

Der dritte Formtypus, der des Chalkons 48°, tritt wiederum in vollständiger Analogie beim B-T'-Chalkon 74° und beim T-T'-Chalkon 66° auf, fehlt aber diesmal beim T-B'-Chalkon, er wird als Typus A bezeichnet. Die Formentabelle und das Impfschema geben zu zahlreichen weiteren Über-

<sup>2)</sup> vergl. die voranstehende Mitteilung, S. 1826.

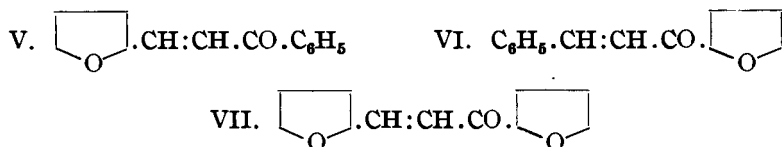
legungen Anlaß. Man kann fragen, weshalb die Zahl der realisierbaren Modifikationen bei den „gemischten“ B-T-Chalkonen geringer ist als bei den „reinen“ (oder: „symmetrischen“) B-B' und T-T'; warum beim Austausch von Phenyl gegen  $\alpha$ -Thienyl in einem Falle der Formtypus A des Chalkons 48°, im anderen der Typus B des Chalkons 59° verlassen wird, während der von Chalkon 57°, C, stets erhalten bleibt. Ebenso wäre zu fragen, warum andere, wohldefinierte Chalkon-Modifikationen gegenüber den heterocyclischen Chalkonen isoliert dastehen, während sie mit sonstigen Derivaten engstens verwandt sind. Solche und andere Probleme der Formenlehre bedürfen einer weiteren Vertiefung der Methodik, um erfolgreich angegriffen werden zu können.

Auffallend ist die Tatsache, daß von den sechs möglichen Paaren fünf miteinander iso-dimorph sind, das sechste aber nur mono-isomorph. Da es sich hier gerade um das Isomeren-Paar T-B'- und B-T'-Chalkon handelt, könnte man versucht sein, in der Morphologie die vergleichsweise geringe formale Verwandtschaft der Isomeren durch eine geringere Zahl von Impfakten wiedergespiegelt zu finden.

In vollkommener Reinheit tritt fernerhin eine Harmonie der Schmelzpunkte korrespondierender Formen hervor, wie sie bisher nur einmal, bei den Triglyceriden<sup>8)</sup>, erreicht worden ist. Davon gibt das Schema (II) eine so klare Vorstellung, daß eine nähere Erläuterung nicht erforderlich ist: die Orte der Formen vom gleichen Typus sind miteinander verbunden.

## 2) Benzol- und Furan-Abkömmlinge.

Benzol und Furan sind chemisch weniger eng verwandt, als Benzol und Thiophen. Die vergleichende Morphologie geeigneter Derivate spiegelt diese Verhältnisse deutlich wieder. Ausgehend vom Chalkon (I) ersetzen wir wie oben die Phenylreste sukzessive durch  $\alpha$ -Furyl, wir bezeichnen das Fural-acetophenon (V) entsprechend als F-B'-Chalkon, das Benzal-acetofuron (VI) als B-F'-Chalkon und das Fural-acetofuron (VII) als F-F'-Chalkon.



Die Formentabelle 2 gibt einen Überblick über die beobachteten Modifikationen:

Formentabelle 2.

F-B'-Chalkon: 46°, 36°, 29°.

B-F'-Chalkon: 88°, 45°, 41°.

F-F'-Chalkon: 89°, 61°, 57°.

Das Impfschema (III) ist erheblich einfacher als das der Benzol-Thiophen-Gruppe; zwar bleibt die herrschende Stellung des Formtypus C gewahrt, und diesmal ist sogar ein dem fehlenden Impfakt B-B' 57°  $\leftrightarrow$  T-T' 75° ent-

<sup>8)</sup> C. Weygand u. W. Grüntzig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 305 [1932].

sprechender zwischen B-B' 57° und F-F' 89° gesichert, aber von den beiden „thiophen-verwandten“ Chalkon-Modifikationen 58° und 48° führen keine Brücken zu den „Furo-Chalkon“-Formen. Die Furo-Chalkone untereinander sind außerhalb des Formtypus C nur durch die Beziehung B-F' 44°  $\leftrightarrow$  F-F' 57° (Typus A) näher verknüpft. F-B' Chalkon 46° und 29°, sowie B-F' Chalkon 45° und 41° bleiben völlig isoliert.

Die Schmelzpunkts-Harmonie der Benzol-Thiophen-Gruppe ist verzerrt: Bei dem isomorphen Paar B-F'—F-F' schmelzen die stabilen Formen fast gleich hoch, die impfverwandten metastabilen aber um 13° verschieden. Die „Schmelzniveaus“ sind verlagert. Man wird kaum fehl gehen, wenn man das vergleichsweise hohe Schmelzniveau von B-F'-Chalkon und F-F'-Chalkon mit den vom Sauerstoff ausgehenden starken Assoziations-Wirkungen in Zusammenhang bringt.

### 3) Thiophen- und Furan-Abkömmlinge.

Etwas verwickelt, aber aufschlußreich sind die morphologischen Beziehungen innerhalb der Thiophen-Furan-Gruppe. Die beiden durch Kombination des  $\alpha$ -Thienyl- und des  $\alpha$ -Furyl-Restes gebildeten Chalkone, Thienal-acetofuran (VIII) bzw. T-F'-Chalkon und Fural-acetothienon (IX) bzw. F-T'-Chalkon zeigen die Modifikationen der Formentabelle 3.



Formentabelle 3.

T-F'-Chalkon: 80°, 72, 48°.

F-T'-Chalkon: 71°, 54°, 53°.

Das Impfschema IV ist zwar wiederum durch das Vorherrschen des Formtypus C charakterisiert, angeschlossen an Chalkon 57° durch F-F' 89°, daneben tritt aber mit vier Impfakten jetzt der Typus A in den Vordergrund, der durch T-T' 66° an Chalkon 48° angeschlossen ist, obwohl die ihm zugehörigen F-T'-, T-F'- und F-F'-Formen mit dem letzteren nicht in Impfverwandschaft stehen.

Innerhalb des Formtypus C sind hier wieder, wie bei der Benzol-Furan-Gruppe, alle sechs möglichen Impfakte positiv, aber nur 5 sind „normal“, der sechste, zwischen F-F' 89° und T-T' 75° bedarf näherer Betrachtung: Man erhält, ausgehend vom stabilen F-F'-Chalkon 89°, die metastabilen F-T'- und T-F'-Formen 49° bzw. 53°. Diese erzeugen in der T-T'-Schmelze eine (metastabile) Modifikation vom Schmp. 43°, die Ursprungs-Modifikation F-F' 89° aber wirkt auf die T-T'-Schmelze anomal insofern, als sie nicht die Modifikation 43°, sondern die vom Schmp. 75° hervorruft. Man sieht leicht ein, daß F-F' 89° und T-T' 75° an sich besser zusammenpassen als F-F' 89° und T-T' 43°: erstens ist F-F' 89° mit B-B' 57° impfverwandt und B-B' 57°/T-T' 75° sind (s. o.) korrespondierende Formen, zweitens entspricht die Differenz von 14° in den Schmelzpunkten von F-F' 89° und T-T' 75° besser der Erwartung als die von 46° zwischen F-F' 89° und T-T' 43°. Als „anomal“ wären danach eher die Impfakte F-F' 89°/T-T' 43° und /T-F' 48° zu bezeichnen.

Man wird durch die Beobachtungen also zu der Annahme gezwungen, daß ein und derselbe Formtypus sich innerhalb einer Serie von polymorphen Modifikationen unter Umständen mehrfach wiederholen kann.

Dies ist aber keineswegs etwas Neues, vielmehr hat der eine von uns (Weygand) schon bei der ersten Aufstellung von Polymorphen-Systemen, damals aus ganz anderen Gründen, den Begriff der „varianten Formen“<sup>4)</sup> einführen müssen, um die engere morphologische und genetische Zusammengehörigkeit von Untergruppen innerhalb der Polymorphen-Serien hervorzuheben. T-T' 75<sup>0</sup> und 43<sup>0</sup> sind offenbar variante Formen des Typus C im Polymorphen-System der Chalkone. Sie mögen etwa *p'*-Methyl-chalkon CI und C III dieses Systems<sup>5)</sup> entsprechen, wobei bemerkenswerter Weise die Schmelzpunkts-Differenzen in beiden Fällen fast gleich sind: 30<sup>0</sup> bei den *p'*-Methyl-chalkon-Formen, 32<sup>0</sup> bei den T-T'-Chalkon-Modifikationen. Die Vermutung, daß es sich bei T-T' 75<sup>0</sup> und 43<sup>0</sup> um variante Formen handeln müsse, findet eine Bestätigung darin, daß, wie es bei solchen Modifikationen mehrfach beobachtet wurde, T-T' 43<sup>0</sup> gern spontan in T-T' 75<sup>0</sup> übergeht.

Eine sehr beachtliche Besonderheit bietet ferner, innerhalb der Impfbeziehungen des Formtypus A, der Impfakt F-T' 70<sup>0</sup>  $\leftrightarrow$  F-F' 57<sup>0</sup>, und zwar bezüglich der Schmelzpunkte. Im Idealfall sollten die Schmelzpunkte korrespondierender Formengruppen völlig harmonisch gelagert sein. Was darunter zu verstehen ist, zeigt das Schema (II) der Benzol-Thiophen-Gruppe, in welcher der Idealzustand praktisch verwirklicht ist. Abweichungen von diesem Zustand sind zwar sehr häufig und finden ihre Erklärung vielfach darin, daß an Stelle einer nicht existenzfähigen „streng korrespondierenden“ Form eine mit dieser variante eintritt. Gewöhnlich herrscht dabei aber die Regel, daß die höher schmelzende Form von zweien einer Substanz X auch mit der höher schmelzenden von zwei (oder mehreren) Formen einer struktur-verwandten Substanz Y impfverwandt ist und umgekehrt. Im Falle F-T' 70<sup>0</sup> und 48<sup>0</sup>, F-F' 57<sup>0</sup> und 89<sup>0</sup> ist diese Regel jedoch durchbrochen. Wir beschränken uns für jetzt darauf, die bisher singuläre Erscheinung zu registrieren.

Schließlich tritt in der Thiophen-Furan-Gruppe bei allen 4 Gliedern noch ein vierter Formtypus auf, für den sich bei den eigentlichen Chalkonen bisher kein Vertreter hat finden lassen. Ihm gehören, nur durch 3 von den 6 möglichen Impfakten miteinander verknüpft, die Modifikationen T-T' 99<sup>0</sup>, F-T' 71<sup>0</sup>, T-F' 82<sup>0</sup> und F-F' 61<sup>0</sup> an. Auffallenderweise sind die drei ersten jeweils die stabilen Formen ihrer Serie.

Die Morphologie der 9 behandelten Chalkone mit ihren insgesamt 33 Einzel-modifikationen ist also besonders dadurch gekennzeichnet, daß genau wie (vergl. die voranstehende Mitteilung) bei einer ausgedehnten homologen Reihe, eine nur geringe Zahl von vielen Modifikationen gemeinsamen Formtypen auftritt, während vereinzelt, morphologisch verwandte Paare überhaupt nicht gefunden werden. Dieses Ergebnis spricht klar für die morphologische Bedeutung der Polymorphen-Systeme. Die hohe Zahl der Einzel-modifikationen des T-T'-Chalkons ermöglicht es, für diese Substanz das art-eigene Polymorphen-System zu entwickeln, worüber später Näheres mitgeteilt werden soll.

Im übrigen stehen die Ergebnisse der vergleichenden morphologischen Untersuchung von Benzol-, Thiophen- und Furan-Derivaten in bestem Einklang mit den rein chemischen Verwandtschafts-Beziehungen. Die morphologischen Zuordnungen konnten mit Hilfe der früher benutzten Verwandtschafts-

4) A. 469, 241 [1929].

5) B. 62, 2604 [1929].

Kriterien ohne jeden inneren Widerspruch durchgeführt werden. Der Begriff der „varianten Formen“, ursprünglich am Polymorphen-System der Chalkone unabhängig entwickelt, bekommt einen neuen Inhalt. Es gelingt, neue Formengruppen von struktur-analogen Substanzen aufzufinden, bei denen eine nahezu ideale Harmonie der Schmelzpunkts-Beziehungen verwirklicht ist. Die Abweichungen von solchen harmonischen Schmelzpunkts-Beziehungen erhalten dadurch einen heuristischen Wert für die allgemeine Formenlehre der Kohlenstoffverbindungen.

Die Impfbeziehungen zwischen den 9 behandelten „Chalkonen“ sind mit dem Vorgetragenen noch nicht erschöpft. Wir werden später darauf zurückkommen.

Der eine von uns (Strobelt) dankt der Justus-Liebig-Gesellschaft herzlichst für die Gewährung eines Stipendiums zur experimentellen Durchführung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Chalkone.

Es wurde stets bei Eis-Kühlung, in Methanol, mit einigen Tropfen konz. Kalilauge kondensiert.

1)  $\alpha$ -Thienal-acetophenon: 3.3 g  $\alpha$ -Thiophen-aldehyd und 3.6 g Acetophenon. Nach 24 Stdn. Öl-Abscheidung, erstarrt beim Reiben in Kältemischung. Schmp. (aus Äthanol) 59°. Ausbeute 4.2 g.

3.592 mg Sbst.: 9.602 mg CO<sub>2</sub>, 1.55 mg H<sub>2</sub>O. — 3.790 mg Sbst.: 4.029 mg BaSO<sub>4</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.9, H 4.6, S 14.9. Gef. C 72.9, H 4.8, S 14.6.

2) Benzal- $\alpha$ -acetothienon: 4.2 g Benzaldehyd und 5.1 g  $\alpha$ -Acetylthiophen. Nach 4 Stdn. beginnende Krystall-Abscheidung, über Nacht beendet. Schmp. (aus Petroläther) 82—83°. Ausbeute 6.5 g.

3.681 mg Sbst.: 9.859 mg CO<sub>2</sub>, 1.593 mg H<sub>2</sub>O. — 3.884 mg Sbst.: 4.128 mg BaSO<sub>4</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.9, H 4.6, S 14.9. Gef. C 73.0, H 4.8, S 14.6.

3)  $\alpha$ -Thienal- $\alpha$ -acetothienon: 3.3 g  $\alpha$ -Thiophen-aldehyd und 3.6 g  $\alpha$ -Acetylthiophen. Nach 24 Stdn. Krystall-Abscheidung. Schmp. (aus Methanol) 54—55°, nach längerem Lagern 99°. Ausbeute 3.9 g.

3.468 mg Sbst.: 7.68 mg CO<sub>2</sub>, 1.14 mg H<sub>2</sub>O. — 3.285 mg Sbst.: 6.887 mg BaSO<sub>4</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 60.0, H 3.6, S 29.0. Gef. C 60.1, H 3.7, S 28.8.

4)  $\alpha$ -Fural-acetophenon: Dargestellt nach N. L. Drake und H. W. Gilbert<sup>6)</sup>. Das anfallende Material lieferte Krystalle vom Schmp. 29° (Drake und Gilbert: 26°), nach dem späteren Umkrystallisieren aus Petroläther Schmp. 46°.

5) Benzal- $\alpha$ -acetofuron: 1.6 g Benzaldehyd und 1.6 g  $\alpha$ -Acetylfuran. Nach 3 Stdn. Öl-Abscheidung, beim Reiben erstarrend. Schmp. (aus Methanol) 87—88°. Ausbeute 1.5 g.

3.745 mg Sbst.: 10.866 mg CO<sub>2</sub>, 1.664 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.8, H 5.1. Gef. C 78.9, H 5.0.

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4965 [1930].

6)  $\alpha$ -Fural- $\alpha$ -acetofuron: 2.9 g Furfurol und 3.1 g  $\alpha$ -Acetyl-furan. Über Nacht Krystall-Abscheidung. Schmp. (aus Methanol) 88—89°. Ausbeute 3.3 g.

3.620 mg Sbst.: 9.35 mg CO<sub>2</sub>, 1.50 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.0, H 4.0. Gef. C 70.4, H 4.6.

7)  $\alpha$ -Fural- $\alpha$ -acethiennon: 2 g Furfurol und 2.4 g  $\alpha$ -Acetylthiophen. Über Nacht Öl-Abscheidung, beim Reiben krystallisierend. Schmp. (aus Methanol) 70—71°. Ausbeute 3.0 g.

3.614 mg Sbst.: 8.60 mg CO<sub>2</sub>, 1.29 mg H<sub>2</sub>O. — 3.985 mg Sbst.: 4.525 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 64.7, H 3.9, S 15.7. Gef. C 64.9, H 4.0, S 15.6.

8)  $\alpha$ -Thienal- $\alpha$ -acetofuron: 3 g  $\alpha$ -Thiophen-aldehyd und 3 g  $\alpha$ -Acetyl-furan. Über Nacht Öl-Abscheidung, nach längerem Reiben krystallisierend. Schmp. (aus Petroläther-Benzol) 81—82°. Ausbeute 3 g.

4.192 mg Sbst.: 9.959 mg CO<sub>2</sub>, 1.434 mg H<sub>2</sub>O. — 4.118 mg Sbst.: 4.661 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 64.7, H 3.9, S 15.7. Gef. C 64.8, H 3.8, S 15.6.

### Polymorphie-Untersuchung.

Über die Methode der Untersuchung vergl. die voranstehende Mitteilung, S. 1834. Wegen der Zersetzlichkeit der Furo-chalkone und ihrer Neigung zur Polymerisation im Licht ist die Herstellung mancher Modifikationen mit ungewöhnlichen Schwierigkeiten verknüpft. Die Schmelzpunkte lassen sich in verschiedenen Fällen, wenn mit vorgeheiztem Tisch gearbeitet werden muß, nicht mit großer Genauigkeit (etwa  $\pm 1^\circ$ ) feststellen, wenn in der Nähe der Schmelztemperatur unvermeidbar stabilere Formen auftauchen.

Thienal-acetophenon. T-B'-Chalkon: Die Schmelze bleibt auch in der Kälte praktisch unbegrenzt lange flüssig. — 1) 59°-Form, stabil. Typus B. Langsam wachsende, opake, feinfaserige, sphärolithische Gebilde mit braunen Pol.-Tönen. Erzeugt durch Chalkon 59°. — K.-G. 0.35  $\mu$ /sec. 25°. — 2) 58°-Form. Typus C. Schnellwachsende, durchsichtige, verwachsene, feine Nadeln, sphärolithisch. Pol.-Töne bunt. Erzeugt durch Chalkon 57°. — K.-G. 41  $\mu$ /sec. 25°, in der Wärme größer.

Benzal-acethiennon, B-T'-Chalkon: Die Schmelze liefert auch nach dem Altern mit mäßiger Keimzahl nebeneinander beide Modifikationen. — 1) 82°-Form. Typus C. Stabil. Erscheint in Gestalt von feinfaserigen, ganzrandigen Sphärolithen mit bunten Pol.-Tönen. Nach einiger Zeit brechen aus der Front zahlreiche Zipfel mit Luft-Bläschen an der Spitze hervor, wodurch das Wachstum äußerst verwickelt und unübersichtlich wird (Blasen-Phänomen). Wächst in der Wärme großflächig und dann ungestört. Erzeugt durch Chalkon 57°. — K.-G. 15  $\mu$ /sec. 25°. — 2) 74°-Form. Typus A. Erscheint seltener spontan in der Schmelze; zu Sphärolithen verwachsene, feine, klare Nadeln, gleichfalls das Blasen-Phänomen zeigend, Pol.-Töne meist grau. In der Wärme schneller wachsend, bunte Pol.-Töne, breitere, klare Balken, sehr ähnlich dem erzeugenden Chalkon 48°. — Unbeständig, geht mit erheblicher Keimzahl beim Lagern in die 82°-Form über. — K.-G. 9  $\mu$ /sec. 25°.

Thienal-acethiennon, T-T'-Chalkon: Die Schmelze ist nicht gut unterkühlbar, auch nicht nach dem Altern, sie liefert mit erheblicher Keimzahl Kerne der Formen 2 (91°) und 6 (75°). Sehr empfindlich gegen Licht und gleichzeitige Erwärmung, Tageslicht ist zu vermeiden, Gelbfilter an der

Mikroskopier-lampe. — 1) 99°-Form, stabil. Erschien zufällig im Lauf der Untersuchung, ganzrandige Sphärolithe, mit peripheren und radialen Spalt-rissen, sehr schnell wachsend, graubraune Pol.-Töne. In der Wärme groß-flächig wachsend. Erzeugt durch das Ausgangsmaterial, durch T-F' 82° und F-T' 71°. — K.-G. 22  $\mu$ /sec. 30°. — 2) 91°-Form. Bildet sich spontan in der Schmelze neben 6, 75°, oftmals aus 75°-Kernen entstehend, sphärolithisch, undeutlich strukturiert, meist graubraune Pol.-Töne, in der Wärme Spieße und Balken. Bildet sich aus der 75°-Form regelmäßig beim Erhitzen, unweiger-lich in der Nähe von deren Schmelzpunkt. Erzeugende Formen fehlen. — K.-G. 7.3  $\mu$ /sec. 30°. — 3) 85°-Form. Entsteht unter nicht genau reproduzier-baren Umständen beim Impfen mit T-F' 72°. — 4) 83°-Form. Entsteht manchmal statt der 85°-Form, bildet sich gelegentlich durch Umwandlung aus der Form 7, 66°. — 5) 79°-Form. Typus B. Wächst sehr ähnlich der Form 6, 75°, von dieser unterschieden durch Peripherie-Risse und graudere Pol.-Töne, sowie dadurch, daß die 75°-Form umgewandelt wird. Erzeugt durch T-B' 59°. Bildet sich nie spontan in der Schmelze. Wächst in der Wärme in klaren Nadeln und schneller. — K.-G. 2.1  $\mu$ /sec. 25°. — 6) 75°-Form. Typus C. Bildet sich bevorzugt in der Schmelze, auch beim Reiben mit dem Glasfaden. Feinfaserige, ganzrandige Sphärolithe mit meist bunten Pol.-Tönen, das Blasen-Phänomen zeigend. Sehr unbeständig, wandelt sich schon in der Kälte, schneller in der Wärme in die 91°-Form um. Erzeugt durch B-T' 82°. — K.-G. 5.9  $\mu$ /sec. 30°. — 7) 66°-Form. Typus A. Klare Nadeln, mit bunten Pol.-Tönen, sehr ähnlich der erzeugenden Form Chalkon 48°. Geht oft in die 83°-Form über. Wächst bei etwa 35° fast ungestört. — K.-G. 2.3  $\mu$ /sec. 25°. — 8) 43°-Form. Typus C. Undeutlich strukturierte, perlmutter-artige Aggregate mit bunten Pol.-Tönen. Bei etwa 30° klare Balken und Rhomben. Erzeugt durch T-F' 48° und F-T' 53°. — K.-G. 0.61  $\mu$ /sec. 25°.

Fural-acetophenon, F-B'-Chalkon: Die Schmelze ist leicht unter-kühlbar. — 1) 46°-Form. Stabil. Entstand aus dem bei der Synthese ange-fallenen Material vom Schmp. 29° beim Umkrystallisieren. Klare, ründlich begrenzte Flächen, blättrig, blaß-bunte Pol.-Töne. Erzeugt vom Ausgangs-material. — K.-G. 7.3  $\mu$ /sec. 22°. — 2) 36°-Form. Typus C. Wächst ähnlich wie die 46°-Form. Erzeugt durch B-F' 88°. — K.-G. 2.3  $\mu$ /sec. 22°. — 3) 29°-Form. Wächst in klaren Balken mit gelblichen Pol.-Tönen. Trat beim Er-starren des mehrfach im Vakuum destillierten ursprünglichen Materials auf.

Benzal-acetofuron, B-F'-Chalkon: Die Schmelze ist erst nach dem Altern einigermaßen unterkühlbar, sie zersetzt sich dabei aber merklich. — 1) 88°-Form. Typus C. Stabil. Erscheint mit hoher Keimzahl in der nicht gealterten Schmelze. Sphärolithisch, feinfaserig, mit Blasen-Phänomen. Blaß-bunte Pol.-Töne. Erzeugt durch Chalkon 57°. — K.-G. 34  $\mu$ /sec. 32°. — 2) 44°-Form. Typus A. Schmale, fächer-artig verwachsene Balken mit bunten Pol.-Tönen (oberhalb von etwa 25°). Bei höherer Temperatur großflächiger, bei tieferer Temperatur erscheint stets die stabile Form. Erzeugt durch T-F' 72°. — K.-G. 0.72  $\mu$ /sec. 32°. — 3) 41°-Form. Wächst bei 35° sehr lang-sam in Gestalt klarer Balken und Rhomben, mit grauen Pol.-Tönen. Er-zeugt durch T-F' 82°. — K.-G. 2.8  $\mu$ /sec. 30°.

Fural-acetofuron, F-F'-Chalkon: Die Schmelze ist schlecht unter-kühlbar, auch nach dem Altern, wobei sie sich leicht zersetzt. Sie liefert nebeneinander Keime der stabilen, und, namentlich in der Kälte, der 61°-Form. — 1) 89°-Form. Typus C. Schnell wachsende Sphärolithe mit Blasen-Phä-



nomen und fast nur grauen Pol.-Tönen. Erzeugt durch Chalkon 57°. — K.-G. 18  $\mu$ /sec. 25°. — 2) 61°-Form. Feinkörnige, opake Sphärolithe ohne Blasen-Phänomen, mit braunen Pol.-Tönen. Wächst in der Wärme nadelig. Erzeugt durch T-F' 82°. — K.-G. 0.56  $\mu$ /sec. 20°. — 3) 57°-Form. Typus A. Wächst ähnlich wie die 61°-Form, zeigt aber bunte Pol.-Töne. Erzeugt durch T-T' 66°. — K.-G. 2.2  $\mu$ /sec. 25°.

Fural-acetothienon, F-T'-Chalkon: Die Schmelze erstarrt nicht freiwillig, Vorsichtsmaßregeln gegen die Polymerisation wie beim T-T'-Chalkon. — 1) 71°-Form. Schnellwachsende, opake Sphärolithe mit glatter Front und Faser-Drilling, in der Wärme großflächiger. Pol.-Töne bräunlich, in der Wärme gelblich. Erzeugt vom Ausgangsmaterial und durch T-T' 99°. — K.-G. 59  $\mu$ /sec. 29°. — 2) 54°-Form. Typus A. Rundliche, klare Flächen, daneben Rhomben, graue neben blaß-bunten Pol.-Tönen. Erzeugt durch T-T' 66°. Gelegentlich treten schnellwachsende, feinfaserige Sphärolithe vom fast gleichen Schmelzpunkt auf. — K.-G. der langsam wachsenden Formation: 7.3  $\mu$ /sec. 25°. — 3) 53°-Form. Typus C. Fächer-artig verwachsene, klare Balken und Spieße, nur graue Pol.-Töne. Erzeugt durch F-F' 89°. — K.-G. 3.5  $\mu$ /sec. 30°.

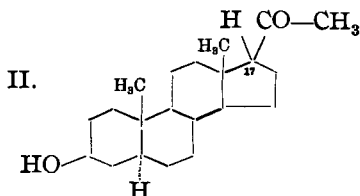
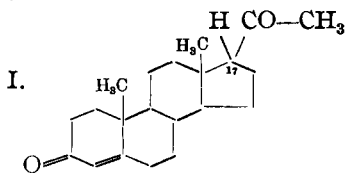
Thienal-acetofuron, T-F'-Chalkon: Die Schmelze liefert auch nach dem Altern mit mäßiger Keimzahl die Formen vom Schmp. 82° und 72°. — 1) 82°-Form. Feinfaserige Sphärolithe mit grau-bunten Pol.-Tönen, zeigt das Blasen-Phänomen; erzeugt durch T-T' 99°. Bildet sich beim Lagern unweigerlich in der 72°-Form. — K.-G. 3.6  $\mu$ /sec. 32°. — 2) 72°-Form. Typus A. Sehr feinfaserige, durchsichtige Sphärolithe, mit leuchtend bunten Pol.-Tönen, auffallend gefleckt. In der Wärme großflächiger, liefert dann bald die stabile Form. Unbeständig, schon bei 20° bilden sich viele Keime der stabilen Form im Inneren. Erzeugt durch Chalkon 47°. — K.-G. 8.2  $\mu$ /sec. 30°. — 3) 49°-Form. Typus C. Breite, klare Flächen, fächer-artig verwachsen. Pol.-Töne bunt. Erzeugt durch F-F' 89°. — K.-G. 0.6  $\mu$ /sec. 29°.

### 360. Adolf Butenandt und Luigi Mamoli: Notiz über ein isomeres *allo*-Pregnanol-(3)-on-(20).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig-Langfuhr.]

(Eingegangen am 15. August 1935.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> haben wir zeigen können, daß in Gelbkörper-Extrakten neben dem Corpus-luteum-Hormon Progesteron (I) dessen Tetrahydro-derivat C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, das *allo*-Pregnanol-(3)-on-(20) (II), vorkommt. Dieses physiologisch unwirksame Oxy-keton schmilzt bei 194°, zeigt eine optische Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = +90.8^\circ$  (in Alkohol) und liefert ein Acetat vom Schmp. 144.5°.



<sup>1)</sup> B. 67, 1897 [1934].