

**266. L. Gattermann und A. Ritschke: Ueber Azoxyphenoläther.**

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche wurden in der folgenden Absicht angestellt: Bekanntlich hat Jan'ovsky zwei isomere Azoxytoluole beschrieben, welche bei der Reduction des *p*-Nitrotoluols neben einander entstehen sollen. Wie der Eine von uns nachgewiesen hat, verhalten sich nun Phenoläther bei manchen Reactionen genau wie Kohlenwasserstoffe, und es lag deshalb der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht vielleicht auch die den Janovsky'schen Azoxytoluolen entsprechenden Körper aus der Phenoläthergruppe ebenfalls in verschiedenen Isomeren erhalten werden könnten. Nun haben freilich Hantzsch und Werner späterhin mitgetheilt, dass die angegebenen Isomerien bei den Azoxytoluolen nicht bestehen und dementsprechend haben wir auch in unserm Falle keine Isomeren in dem gewöhnlichen Sinne beobachtet. Allein wie in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben, zeigte sich bei der einen der von uns erhaltenen Azoxyverbindungen, dass dieselbe in einer farblosen und einer gelben Modification auftreten kann. War dies für uns ein Grund, die Azoxyderivate der Phenoläther etwas näher zu untersuchen, so wurden wir hierzu auch noch durch die folgenden Thatsachen angeregt. Diese Körper zeigten nämlich einerseits höchst interessante physikalische Eigenschaften, welche bislang nur bei einer einzigen Substanz beobachtet waren, und über welche am Schlusse dieser Mittheilung Näheres mitgetheilt ist. Andererseits beobachteten wir bei der Darstellung derselben auffallende Verdrängungserscheinungen unter den Alkylgruppen, welche für das Studium der Massenwirkungen nicht ohne Interesse zu sein schienen.

Wir begannen unsere Versuche mit der Reduction des *p*-Nitrophenetols, welches wir der Güte der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld verdanken. Es wurden zunächst 50 g fein zerriebenes Natron in 500 g Methylalkohol gelöst, hierzu 50 g *p*-Nitrophenetol hinzugefügt und dieses Reaktionsgemisch etwa 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die alkoholische Lösung wurde darauf in ihr dreifaches Volumen Wasser gegossen, wobei sich ein gelbbraun gefärbter flockiger Niederschlag abschied, welcher abfiltrirt und unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schieden sich hierbei zunächst lange gelbe Nadeln aus, denen sich aber bald dünne Blättchen zugesellten, sodass wir anfangs vermutheten, dass in der That zwei Isomere entstanden wären. Da die Blättchen leichter als die Nadeln in Alkohol löslich sind, so wurde eine Trennung beider Substanzen dadurch herbeigeführt, dass das Gemisch bei etwa

40° C. mit wenig Alkohol digerirt wurde, wobei wesentlich nur die Blättchen in Lösung gingen, während die Nadeln zurückblieben. Auf diese Weise gelang es uns, sowohl die Blättchen, welche in geringerer Menge entstehen, als auch die Nadeln, welche das Hauptreactionsproduct darstellen, in reinem Zustande zu gewinnen. Die Analyse der Nadeln ergab ein überraschendes Resultat, indem dieselbe nicht wie zu erwarten auf die Formel eines Azoxyphenetols, sondern eines Azoxyanisols stimmte.

- I. 0.1628 g Substanz gaben 0.3861 g Kohlensäure und 0.0836 g Wasser.
- II. 0.3766 g Substanz gaben 0.8963 g Kohlensäure und 0.1985 g Wasser.
- III. 0.2069 g Substanz gaben 0.4946 g Kohlensäure und 0.1070 g Wasser.
- IV. 0.1904 g Substanz gaben bei 756 mm Barometerstand und 24° C. 19 ccm Stickstoff.

Berechnet		Berechnet	
für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \text{ O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \quad \text{CH}_3 \text{ O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
C	67.13	C	65.11
H	6.29	H	5.42
N	9.79	N	10.85
Gefunden			
	I.	II.	III.
C	64.68	64.91	65.15
H	5.65	5.67	5.74
N	—	—	—
			IV.
			11.12
			pCt.
			»
			»

Es musste deshalb unter dem Einfluss des Methylalkohols die Aethylgruppe durch die Methylgruppe ersetzt sein. War diese Annahme richtig, so musste der gleiche Körper auch bei der Reduction des *p*-Nitroanisols entstehen und in der That bestätigte ein diesbezüglicher Versuch unsere Ansicht. In der gleichen Weise wie oben beschrieben wurde ein Theil Nitroanisol mit einer Lösung von einem Theil Aetznatron in zehn Theilen Methylalkohol der Reduction unterworfen und wir erhielten hierbei einen Azoxykörper, welcher sich mit den aus dem Nitrophenetol erhaltenen Nadeln in allen Eigenschaften identisch erwies. Da hierbei ein Austausch der Alkylgruppen nicht möglich war, so ist damit die Constitution dieses Körpers sicher nachgewiesen.

Auch noch auf einem zweiten Wege haben wir dieses überraschende Resultat bestätigt. Der aus dem Nitrophenetol erhaltene Azoxykörper wurde nämlich mit Zinn und Salzsäure einer energischen Reduction unterworfen und die hierbei erhaltene Base in ihr Acetylderivat übergeführt. Wir erhielten hierbei einen Körper, welcher sich mit dem Acetyl-Anisidin, dem sogenannten Methacetin identisch er-

wies, so dass auch hierdurch die Anwesenheit einer Methoxygruppe nachgewiesen ist.

Dass durch Einwirkung eines Alkohols, welcher sich im bedeutenden Ueberschusse vorfindet, die Alkylgruppe eines Aethers, der sich von einem anderen Alkohol ableitet, durch die des ersteren ersetzt werden kann, ist schon in verschiedenen Fällen beobachtet worden. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die von Bertoni näher studirte Umwandlung der Nitrite. Dieser Forscher wies nach, dass durch Einwirkung von Methylalkohol auf Amylnitrit eine Umwandlung in Amylalkohol und Methylnitrit stattfindet<sup>1)</sup>. Ist eine derartige Umsetzung schon in diesem Falle auffallend, so wird sie geradezu überraschend, wenn sie auch bei einem so schwer verseifbaren Aether wie dem Nitrophenetol auftritt.

Noch eine andere Schwierigkeit hatten wir bei der Untersuchung dieses Azoxykörpers zu überwinden. Als wir nämlich den Schmelzpunkt desselben bestimmten, machten wir die Beobachtung, dass unter den bekannten Erscheinungen scharf bei 116° C. der Körper aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand überging, allein die geschmolzene Substanz bildete nicht wie gewöhnlich eine klare durchsichtige Flüssigkeit, sondern sie war trübe und machte den Eindruck, als ob hier ein Gemisch von verschiedenen Körpern vorläge. Wir unterwarfen deshalb den Azoxykörper einer mehrmaligen Umkrystallisierung, aber immer wieder trat die gleiche Erscheinung auf. Als wir einmal die Erhitzung über den Schmelzpunkt hinaus fortsetzten, beobachteten wir, dass ganz scharf bei 134° C. die trübe Flüssigkeit plötzlich klar wurde. Diese anfangs vollkommen räthselhafte Erscheinung wurde uns aufgeklärt durch eine Abhandlung des Hrn. Professors O. Lehmann zu Karlsruhe »über fließende Krystalle«, worin ganz ähnliche Erscheinungen, welche beim Schmelzen des Cholesterylbenzoats auftreten, beschrieben wurden. Wir schickten deshalb unsere Krystalle an Hrn. Professor O. Lehmann und hatte derselbe die Güte, uns mitzuthellen, dass dieselben in der That zu den von ihm mit dem Namen der fließenden Krystalle belegten Substanzen gehören. Eine nähere Beschreibung dieser interessanten physikalischen Erscheinung lassen wir am Schlusse dieser Abhandlung folgen.

Bei so auffallenden Erscheinungen erschien es uns nicht überflüssig, das Moleculargewicht dieser Substanz zu bestimmen, und bedienten wir uns hierzu der Raoult'schen Methode unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel.

---

<sup>1)</sup> Vergl. auch Purdie, diese Berichte XX, 1554 und Peters, Ann. Chem. Pharm. 257, 353.

Die Bestimmung ergab:

Lösungs- mittel	Substanz	Depression	Molecular- gewicht
14 g Benzol	0.2020 g	0.3	235.8
	0.4286 g	0.617	243.1

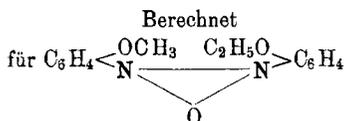
Berechnet 258.

Es folgt demnach aus diesem Versuche, dass der Substanz das einfache Moleculargewicht zukommt.

Was das zweite in Blättchen krystallisirende, bei der Reduction des Nitrophenetols entstehende Nebenproduct anbelangt, so liegen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zwischen den für Azoxyanisol und -phenetol berechneten Werthen, so dass dasselbe als ein Anisol-azoxyphenetol anzusprechen ist.

- I. 0.1623 g Substanz gaben 0.3924 g Kohlensäure und 0.0871 g Wasser.
- II. 0.1530 g Substanz gaben 0.3692 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.
- III. 0.1652 g Substanz gaben 0.3994 g Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.
- IV. 0.2030 g Substanz gaben bei 759 mm Barometerstand und 17° C. 18.4 ccm Stickstoff.

Berechnet	Berechnet
für $C_6H_4$ $\left\langle \begin{array}{c} CH_3O \quad OCH_3 \\ N \quad N \end{array} \right\rangle C_6H_4$	für $C_6H_4$ $\left\langle \begin{array}{c} OC_2H_5 \quad C_2H_5O \\ N \quad N \end{array} \right\rangle C_6H_4$
C    65.11	C    67.13
H    5.42	H    6.29
N    10.85	N    9.79



66.17 pCt.

5.88 »

10.29 »

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	
C	65.92	65.75	65.86	—	pCt.
H	5.91	5.88	6.52	—	»
N	—	—	—	10.50	»

Auch diese Substanz zeigt das gleiche Verhalten beim Schmelzen, wie oben beim Azoxyanisol beschrieben. Bei 86° C. geht dieselbe in

den flüssigen Zustand über, die entstehende trübe Flüssigkeit wird jedoch erst bei 116° klar und durchsichtig.

Um zu entscheiden, ob diese physikalischen und chemischen Anormitäten sich auch bei anderen Gliedern derselben Körperklasse zeigten, unterwarfen wir auch andere Phenoläther der Reduction. So wurden z. B. *p*-Nitroanisol mit Natronlauge und Aethylalkohol reducirt, wobei, wenn jener Austausch, wie oben beschrieben, eintrat, die Azoxyverbindung des Phenetols erhalten werden musste. Es wurden zu diesem Zwecke die drei Reactive in den gleichen Mengenverhältnissen, wie bereits beschrieben, der Reduction unterworfen. Da der Aethylalkohol jedoch bei Weitem energischer reducirt, als der Methylalkohol, so wurde das Erwärmen auf dem Wasserbade nur eine Stunde fortgesetzt. Beim Eingiessen in Wasser erhält man eine fast schwarze flockige Masse, deren Reinigung mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist, als wenn man zur Reduction Methylalkohol angewendet hat. Es bedarf einer mehrfachen Krystallisation unter Zusatz von Thierkohle, um den Körper in reinem Zustande zu gewinnen. Auch hier hatte sich neben dem Hauptproduct, welches gleichfalls in langen Nadeln krystallisirte, ein zweiter, in Blättchen krystallisirender Körper gebildet, dessen Trennung in der gleichen Weise, wie bereits oben beschrieben, herbeigeführt wurde. Auch hier zeigte die Analyse wiederum, dass das Reactionsproduct nicht, wie in normaler Weise zu erwarten, Azoxyanisol, sondern vielmehr Azoxyphenetol war, so dass auch hier die Methyl- durch die Aethylgruppe verdrängt wurde.

I. 0.1695 g Substanz gaben 0.4192 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.

II. 0.1750 g Substanz gaben bei 760 mm Barometerstand und 14° C. 15.4 ccm Stickstoff.

Berechnet		Berechnet	
für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
C	65.11	67.13	pCt.
H	5.42	6.29	»
N	10.85	9.79	»

Gefunden

	I.	II.	
C	67.43	—	pCt.
H	6.54	—	»
N	—	10.35	»

Diese Substanz schmilzt bei 134° C. zu einer trüben Flüssigkeit, welche erst bei 165° C. durchsichtig wird. Eine Molecular-

gewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ergab auch hier, dass diesem Körper das einfache Moleculargewicht zukommt.

Lösungs- mittel	Substanz	Depression	Molecular- gewicht
14 g Benzol	0.1595 g	0.22	253.8
	0.3547 g	0.48	258.7

Berechnet 286.

Auch hier wiesen wir wiederum durch Ueberführen der durch Reduction erhaltenen Base in ihr Acetylderivat die Anwesenheit der Aethylgruppe nach. Es resultirte hierbei ein Körper, welcher sich mit dem Acetylpheneditin, dem sogen. Phenacetin identisch erwies.

Was das zweite in Blättchen krystallisirende Nebenproduct anbelangt, so stimmte dasselbe in allen seinen Eigenschaften mit dem bei der Reduction des Nitrophenetols erhaltenen überein. Um einen letzten unzweideutigen Beweis der Constitution dieses Körpers zu erbringen, reducirten wir Nitrophenetol mit Aethylalkohol und Natron und erhielten hierbei eine Substanz, welche sich mit der aus dem Nitroanisol erhaltenen in allen Eigenschaften identisch erwies. Es ergibt sich demnach aus diesem Versuche, dass sowohl die Methyl- durch die Aethyl- als auch umgekehrt die Aethyl- durch die Methylgruppe verdrängt werden kann.

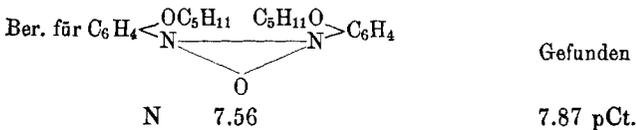
Um die Blättchen, welche bei dem beschriebenen Prozesse nur in verhältnissmässig geringer Menge entstehen, in grösseren Quantitäten zu erhalten, reducirten wir ein aequi-moleculares Gemisch von Nitroanisol und Nitrophenetol mit Methylalkohol und Natronlauge. Als wir die Reduction nach etwa sieben Stunden unterbrachen, erhielten wir zu unserer Ueberraschung keinen Azoxykörper, wohl aber reines Nitroanisol. Es ergibt sich daraus der Mechanismus der Reaction, welcher bei der gegenseitigen Verdrängung stattfindet. Der Process verläuft demnach in der Weise, dass zunächst der eine Nitroäther in den anderen übergeführt wird und dass erst, nachdem dies geschehen, aus dem beständigeren Nitroäther die Azoxyverbindung entsteht. Als wir dann bei einem zweiten Versuche weitere sechs Stunden die Reduction fortsetzten, erhielten wir nicht, wie bemerkt, die Blättchen, sondern die Nadeln des Azoxyanisols. Da wir auf diese Weise unser Ziel nicht erreichten, so reducirten wir ein Gemisch der beiden Nitroäther mit einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol und Natron und wir erhielten hierbei einen Körper, welcher zwar in Blättchen krystallisirte, jedoch einen höheren Schmelzpunkt, als der oben beschriebene zeigte. Die erhaltene Substanz schmilzt

nämlich bei 92° C. und wird bei 146° C durchsichtig. Die Untersuchung dieses Körpers beschäftigt uns gegenwärtig noch.

Wir haben dann weiterhin andere Aether des *p*-Nitrophenols reducirt und erhielten wir z. B. bei der Reduction des *p*-Nitrophenolamyläthers mit Methylalkohol Azoxyanisol, und bei der Anwendung von Aethylalkohol Azoxyphenetol, so dass auch hier das oben erwähnte Gesetz des Austausches der Alkylgruppen sich als gültig erwies. In diesem Falle gelang es uns ebenfalls, die Zwischenproducte, nämlich Nitroanisol und Nitrophenetol zu isoliren. Mit der Einwirkung von Amylalkohol auf Nitroanisol und Phenetol sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch durch Reduction des Amyläthers mit Amylalkohol die entsprechende Azoxyverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen goldgelben Blättern, welche bei 98° C. schmelzen und zwar sofort zu einer klaren Flüssigkeit.

0.2026 g Substanz gaben bei 740 mm Barometerstand und 21° C. 14.4 ccm Stickstoff.



Schliesslich haben wir auch den Aethylenäther des *p*-Nitrophenols der Reduction unterworfen, und wir erhielten hierbei, je nachdem wir Aethyl- oder Methylalkohol anwandten, das oben beschriebene Azoxyanisol oder -Phenetol, sodass auch bei einem zweiwerthigen Phenoläther der Austausch stattfindet. Wir sind zur Zeit noch damit beschäftigt, auch mit anderen Alkoholen wie Propyl-, Butylalkohol u. s. w. die gleiche Reaction auszuführen. Auch mit der Reduction der Nitrokresol- und Nitronaphtoläther sind wir beschäftigt. Wir gedenken fernerhin auch noch Versuche anzustellen, ob nicht auch in Phenoläthern, welche durch andere negative Gruppen, etwa Chlor, Brom u. s. w. substituirt sind, sich der gleiche Austausch der Alkylgruppen ermöglichen lässt. Wir erwähnen zum Schluss, dass auch in der Reihe des *o*-Nitrophenols sich die gleichen Erscheinungen wiederholen, indem wir auch hier aus *o*-Nitroanisol mit Aethylalkohol das bereits bekannte *o*-Azoxyphenetol vom Schmelzpunkt 102° C. und aus *o*-Nitrophenetol und Methylalkohol das ebenfalls bekannte *o*-Azoxyanisol vom Schmelzpunkt 81° C. erhalten haben.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der beschriebenen Azoxykörper lassen wir die Mittheilungen, welche wir der Güte des Hrn. Prof. Lehmann verdanken, folgen.

Die mikroskopische Untersuchung der übersandten Präparate ergab, dass jedes derselben völlig einheitlich krystallisiert.

Die Krystalle von Azoxyanisol gehören dem monosymmetrischen System an. Sie sind gewöhnlich kurze Säulen, begrenzt von Basis und Orthopinakoid als Längsflächen und den Prismenflächen als Endflächen. Die Schiefe der Auslöschungsrichtungen dürfte etwa  $30^\circ$  betragen, der Winkel des Prismas an der nicht durch das Pinakoid abgestumpften Kante  $100^\circ$ , der Winkel zwischen Basis und Orthopinakoid  $73^\circ$ .

Sie sind dichroitisch in der Weise, dass wenn die lange Nicol-diagonale der Kante zwischen Basis und Orthopinakoid parallel läuft, die Färbung sowohl auf der einen wie auf der anderen Fläche gelb erscheint, wobei dem grösseren Brechungsexponenten entsprechend die Contouren sehr scharf hervortreten. Bei der um  $90^\circ$  gedrehten Nicolstellung erscheinen die Krystalle mit blassen Umrissen und fast farblos. Eine auf den Endflächen (d. h. auf dem Klinopinakoid) stehende Säule erscheint gelb und scharf umschrieben, wenn die lange Nicol-diagonale der langen Querschnittsdiagonale parallel läuft, farblos und blass, wenn sie senkrecht dazu steht.

Aus heissen Lösungen oder bei rascher Abkühlung des Schmelzflusses entsteht eine andere fast farblose Modification, in dünnen rechteckigen Lamellen krystallisierend, deren Auslöschungsrichtungen den Kanten parallel sind. Sie werden in Lösungen langsam von den gelben Krystallen aufgezehrt. Beim Erwärmen wandeln sie sich von selbst in die gelbe Modification um und zwar so leicht und rasch, dass es nicht möglich ist, sie zum Schmelzen zu bringen und eine etwaige Differenz der Schmelztemperaturen zu constatieren.

Das Azoxyphenetol krystallisiert gleichfalls monosymmetrisch. Der Habitus ist durch Vorherrschen von Basis und einem hinteren oder einem vorderen und hinteren Hemidoma häufig nadelartig, öfters auch durch Vorherrschen der Basis tafelförmig. Solche Tafeln erscheinen, wenn nur von den Prismenflächen begrenzt, als Blättchen von der Form eines Rhombus mit  $34^\circ$  Winkel. Gewöhnlich werden aber die spitzen Ecken des Rhombus durch die beiden Domenflächen fortgenommen, so dass die Umgrenzung sechseckig ist.

Die Krystalle sind gleichfalls dichroitisch und zwar erscheinen sie gelb und scharf begrenzt, wenn die lange Nicoldiagonale der Längsrichtung der Nadeln bzw. der langen Diagonale der Rhomben parallel ist, farblos und blass, wenn sie dazu normal steht.

Die Krystalle der dritten Substanz (Anisol-azoxyphenetol) sind gleichfalls dichroitisch, die Begrenzungsflächen indess so undeutlich, dass eine nähere Bestimmung ohne Weiteres nicht möglich ist. Sie erscheinen bei rascher Krystallisation als sehr dünne, häufig stark verbogene Blättchen, deren Auslöschungsrichtung dem einen Paar scharfer Kanten parallel

läuft. Die beiden anderen Kanten sind gewöhnlich gekrümmt und die entsprechenden Begrenzungsflächen gewölbt.

Durch eingehendere makroskopische Messungen werden sich die krystallographischen Daten wesentlich vollständiger und genauer, als das hier geschehen, feststellen lassen. Die vorläufige mikroskopische Bestimmung schien mir indess darum von Werth zu sein, um nachzuweisen, dass auch in krystallographischer Hinsicht die Substanzen jede für sich streng einheitlich und von einander in deutlich erkennbarer Weise verschieden sind.

Trotz der erheblichen Verschiedenheit in chemischer wie physikalischer Hinsicht verhalten sie sich nämlich, nachdem sie durch Erhitzung in die trüb erscheinende Flüssigkeit umgewandelt sind, durchaus gleich, so zwar, dass diese Flüssigkeiten, unmittelbar nebeneinandergebracht, sich nicht unterscheiden und sich in allen Verhältnissen mit einander mischen lassen.

Für die Moleculartheorie, insbesondere für die Theorie der Krystalstructure, sind diese trüben Flüssigkeiten von grösster Wichtigkeit. Durch die Untersuchungen Reiniker's<sup>1)</sup> sind zum ersten Male Substanzen bekannt geworden, welche, obschon krystallinisch und sehr stark doppelbrechend, so ungemein weich sind, dass sich der Auffassung derselben als feste Körper erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellten. Da die Annahme flüssiger Krystalle mit den herrschenden Theorien der Krystalstructure allzuwenig zu harmoniren schien und bestimmte Anhaltspunkte dafür, ob diesen Körpern vielleicht nicht doch noch ein geringes Maass von vollkommener (Verschiebungs-) Elasticität zukomme, welches berechtigte, sie als fest zu bezeichnen, nicht zu gewinnen waren, so blieb es unentschieden, welchem Aggregatzustande dieselben zugerechnet werden sollten.

Die trübflüssigen enantiotropen<sup>2)</sup> Modificationen der vorliegenden drei Körper lassen hierüber keinen Zweifel mehr. Sie führen nothwendig zu dem Schluss, dass Krystalstructure nicht an den festen Aggregatzustand gebunden ist, sondern dass es auch tropfbar flüssige Krystalle giebt, welche sich hinsichtlich ihrer optischen Anisotropie den gewöhnlichen festen Krystallen, selbst den sehr stark doppelbrechenden wohl an die Seite setzen lassen. Nachdem sich aus den Untersuchungen von H. Hertz ergibt, dass das Licht höchst wahrscheinlich nicht eine mechanische, sondern eine elektrische Wellenbewegung ist, erscheinen auch Bedenken, welche sich aus der Existenz einer Anisotropie der optischen Elasticität bei völligem Mangel einer

<sup>1)</sup> Vergl. O. Lehmann, Zeitschrift für phys. Chem. 4, 467 u. ff. 1889.

<sup>2)</sup> Ueber Enantiotropie vergl. O. Lehmann, Molecularphysik, Leipzig: W. Engelmann, Bd. I, 119 u. ff. 1888.

Anisotropie in Bezug auf mechanische Elasticität allenfalls ergeben könnten, ohne Bedeutung.

Zum Studium dieser flüssigen Krystalle ist es nöthig, dieselben von einander zu isoliren, was in bekannter Weise sich durch Zusatz von Lösungsmitteln erreichen lässt, aus welchen sie beim Abkühlen (nach Sättigung in der Wärme) in mehr oder minder grossen Abständen isolirt von einander ausscheiden. Als Lösungsmittel benutzte ich gewöhnlich Colophonium oder harten Canadabalsam. Zur Beobachtung diente ein einfaches von C. Zeiss in Jena nach meinen Angaben construirtes heizbares Mikroskop mit 100- bis 700facher Vergrösserung.

Ist genügend Raum zwischen Objectträger und Deckglas vorhanden, so scheidet sich jeder Krystall in Form eines genau kugelförmigen Tropfens aus, welcher bei Anwendung gewöhnlicher Beleuchtung ganz wie ein Oeltropfen in wässriger Flüssigkeit erscheint, mit Ausnahme einer Art Schliere im Innern, welche an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten der Kugel endet, die kurz die Pole des Krystalltropfens genannt werden mögen.

Der Umstand, dass die Gestalt genau kugelförmig ist, lässt erkennen, dass der Aggregatzustand vollkommen flüssig ist, denn wäre noch irgend eine Spur von Verschiebungselasticität vorhanden, so könnte die Oberflächenspannung an der Grenze von Krystall und Flüssigkeit demselben höchstens etwa die Form eines Ellipsoids oder einer anderen der Kugel nur ähnlichen, aber nicht genau gleichen Gestalt aufzwingen. Uebrigens zeigt auch schon die Leichtflüssigkeit, d. h. das geringe Maass von innerer Reibung der Tropfen, dass ihr Aggregatzustand von dem festen Zustande sehr weit verschieden sein muss, denn alle bekannten festen Körper mit sehr geringer Verschiebungselasticität (z. B. Pech, weiches Glas u. s. w.) zeigen noch ein sehr hohes Maass von Zähigkeit.

Dass nun aber andererseits unsere Tropfen wirklich Krystalle sind, folgt nicht allein aus dem Vorhandensein der schon erwähnten Schliere, welche bei gewöhnlichen nicht doppelt brechenden Flüssigkeiten niemals zu sehen ist, während sie hier ebenso niemals fehlt, sondern namentlich aus deren Verhalten im polarisirten Licht, welches erkennen lässt, dass sie ausserordentlich stark doppelbrechend und sogar dichroitisch sind, ganz ähnlich wie die Krystalle der festen Modificationen.

Die nähere Beschreibung und Erörterung aller einzelnen Beobachtungen über diese Polarisationserscheinungen würde hier zu weit führen und soll an anderem Orte gegeben werden<sup>1)</sup>. Ich beschränke

<sup>1)</sup> Diese Mittheilungen sind inzwischen im 5. Hefte der Zeitschrift für physikalische Chemie erfolgt.

mich deshalb auf kurze Angabe der wichtigsten daraus zu ziehenden Schlüsse.

Während bei einem festen Krystall die Moleküle ein regelmässiges Punktsystem bilden, also z. B. sämmtlich in paralleler Stellung zu denken sind, ordnen sie sich bei Krystalltropfen in Reihen an, welche die beiden Pole des Tropfens in ähnlicher Weise verbinden, wie z. B. die Feilspähncurven den Raum zwischen den beiden Magnetpolen überbrücken. Diese Structurlinien sollen kurz die Kraftlinien des Krystalltropfens heissen.

Deformirt man den Krystalltropfen z. B. durch Quetschen zwischen Objectträger und Deckglas, durch Langausziehen oder Breitdrücken, Rollen u. s. w., so bleiben die Pole im allgemeinen unverändert, d. h. sie bleiben punktförmig, wenn auch ihre Stellung auf der Oberfläche des Tropfens eine andere wird, die Kraftlinien dagegen ändern sich, ganz entsprechend wie sich Feilspähncurven ändern würden, wenn die Pole magnetische Pole wären. Denkt man sich im Innern des Tropfens zwischen den beiden Polen eine solche Kraftlinie etwa durch eingestreute Farbstofftheilchen direct sichtbar gemacht, so ist klar, dass diese farbige Linie, wie immer auch der Tropfen verdreht, gedrückt oder gedehnt werden mag, niemals etwa eine geschlossene Curve werden oder einen Knoten erhalten kann, wohl aber kann sie die Form einer Spirallinie annehmen. Gleiches gilt für die wirklichen Structurlinien.

Bei sehr weitgehender Deformation lösen sich die Pole in Linien auf, ziehen sich aber beim Nachlassen der Kraft immer sofort wieder in ihre normale punktförmige Gestalt und diametrale Stellung zusammen.

Theilt man einen Tropfen in zwei oder mehr Theile, so erhält jeder Theiltropfen im Momente der Entstehung auch seine beiden diametral gegenüberliegenden Pole.

Fliessen zwei Tropfen zu einem einzigen zusammen, so bilden sie zunächst einen kugelförmigen Tropfen, der im Innern eine Structurgrenze erkennen lässt. Es ist dies die Fläche, an welcher die beiden nunmehr zu Halbkugeln deformirten Tropfen zusammenstossen. Diese Constellation ist indess keine stabile, denn der zusammengesetzte Tropfen hat 4 Pole, während er im Normalzustand nur zwei haben kann. Man sieht in der That, je nach der Art der Zusammenlagerung, eine raschere oder langsamere Strömung im Innern eintreten, welche stets den Erfolg hat, die Kraftlinien der beiden Tropfen parallel zu stellen und zwei Pole bis zur Berührung zu nähern, worauf sie plötzlich verschwinden, während die zwei noch übrigen Pole sich an die entgegengesetzten Enden eines Durchmessers begeben.

Die Ursache dieser allmählich eintretenden Aenderung dürfte eine Art Oberflächenspannung sein, welche an der Structurgrenze im Inneren des zusammengesetzten Tropfens auftritt, so lange dort die Moleküle noch nicht parallele Stellung angenommen haben. Sie ist an verschiedenen Stellen der Structurgrenze je nach der Verschiedenheit der Lage der aneinandergrenzenden Moleküle verschieden gross und es werden daher Bewegungen auftreten wie beispielsweise an der Oberfläche von Wasser, wenn an einer Stelle durch Auflösen von Kampfer die Oberflächenspannung gemindert wird, wodurch die bekannte Bewegung von auf Wasser schwimmenden Kampferkörnchen hervorgebracht wird.

Sind die sich vereinigenden Tropfen sehr klein, so verläuft die Copulation, wie ich die Einstellung der Moleküle nach gemeinsamen Kraftlinien nennen will, so rasch, dass sie sich von der vorhergehenden Verschmelzung der Tropfen nicht trennen lässt. Gleiches gilt, wenn nur der eine Tropfen klein, der andere sehr gross ist. Kommt die Flüssigkeit aus irgend einem Grunde ins Strömen, so dass einem grösseren feststehenden Krystalltropfen fortwährend viele kleine zugeführt werden, so werden diese, sobald Berührung erfolgt, von dem grossen so plötzlich aufgenommen und zugleich richtig orientirt, dass eine Störung der Structur desselben nicht zu bemerken ist.

Sind beide Tropfen gross oder treten mehrere grosse Tropfen zu einer Masse zusammen, so erfolgt häufig die Verschmelzung ungestört, dagegen die Copulation unterbleibt, weil die Berührungsflächen mit den begrenzenden Glasflächen zu ausgedehnt sind und die Oberflächenspannung gegen Glas, vielleicht auch die Reibung den normalen Verlauf der Copulation stören. So kommen dann eigenartige Complexe mit vielen Polen zu Stande, die namentlich bei geringer Dicke der Schicht, in Folge der mannigfaltigen Interferenzfarben zwischen gekreuzten Nicols einen sehr prächtigen Anblick gewähren.

Erzeugt man die flüssigen Krystalle ohne Beiziehung eines Lösungsmittels einfach durch Erhitzen des zwischen Objectträger und Deckglas erstarrten Schmelzflusses der reinen Substanz, so gleicht die Entstehung derselben, sowie die Rückbildung in die feste Modification ganz der gegenseitigen Umwandlung zweier enantiotropen Modificationen. Die flüssigen Krystalle können unter solchen Umständen selbstverständlich keine Tropfenform annehmen und dem entsprechend kommt es nicht zur Bildung der gewöhnlichen Pole und Kraftlinien. Man beobachtet vielmehr, wie sehr häufig bei allotropen Umwandlungen, dass die Moleküle der ursprünglich vorhandenen (festen) Modification eine richtende Wirkung ausüben auf die Moleküle der neuen (in diesem Falle flüssigen), so dass beim Fortschreiten des Umwandlungsprocesses jede neue aus demselben ursprünglichen Krystallindividuum entstandene Molekülschicht dieselbe Orientierung

hat, kurz es entstehen flüssige Krystalle mit paralleler Stellung der Moleküle, also einheitlicher Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols, welche in ihren Umrissen ganz getreu die Umrisse der zuvor vorhandenen festen Krystalle nachahmen und bei oberflächlicher Betrachtung mit einem Aggregat fester Krystalle leicht verwechselt werden könnten.

Bringt man nun die so entstandene im polarisirten Licht bunte Zeichnungen zeigende flüssige Masse zum Schmelzen d. h. erwärmt man sie bis zur Umwandlung in die nicht doppelbrechende flüssige Modification<sup>1)</sup> und lässt sie dann durch Abkühlung aufs neue entstehen, so könnte man erwarten, dass nunmehr die ursprünglich vorhandene Structur vollständig zerstört sei und in Folge dessen die neugebildete Masse ganz andere bunte Zeichnungen aufweisen würde wie zuvor.

Merkwürdigerweise ist dies so wenig der Fall, dass, wenn die Erhitzung beim »Schmelzen« nicht allzuweit getrieben wurde, wodurch Strömungen in Folge von Dichtedifferenzen entstehen, bis ins kleinste Detail ganz dieselbe bunte Zeichnung sich wieder herstellt, welche ursprünglich vorhanden war, ja man kann ohne die mindeste Aenderung das Schmelzen und Flüssig-Erstarren Dutzendemal wiederholen. Die Zeichnung wird aber sofort eine andere, wenn man soweit abkühlt, dass sich feste Krystalle bilden, welche der orientirenden Wirkung der flüssigen Krystalle nicht unterliegen, und nun diese durch abermaliges Erwärmen wieder in die flüssige Modification umsetzt.

Ich weiss für diese sonderbare Erscheinung nur die eine Erklärung, dass auch der nicht doppelbrechende Schmelzfluss eine Art krystallinischer Structur besitzt und dass zwischen den Molekülen der beiden flüssigen Modificationen die orientirende Wirkung eine gegenseitige ist. Es musste also angenommen werden, dass der nicht doppelbrechende Schmelzfluss regulär krystallisirt ist, ein Schluss, der zu sehr weitgehenden Consequenzen führen würde, denn es fehlt jedes Mittel eine solche Flüssigkeit mit regulärer Krystallstructur von anderen isotropen Flüssigkeiten zu unterscheiden und es würde nichts hindern zu behaupten, dass jede Flüssigkeit, welche wie ein Krystall wachsen kann, auch krystallinische Structur besitze.

---

<sup>1)</sup> Vergl. über das Schmelzen O. Lehmann Molecularphysik, I, S. 682 u. ff.