

ist wahrscheinlich identisch mit dem von H. Richter¹⁾ aus Diphenylhydrazin und Phenylisocyanat synthetisirten, für welches allerdings der Schmp. 193^o angegeben ist.

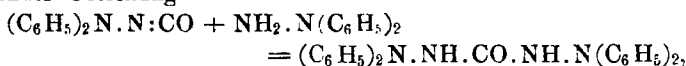
0.1232 g Sbst.: 18 ccm N (21^o, 629 mm [corr.]). — 0.1326 g Sbst.: 20.4 ccm N (29^o, 621 mm [corr.]).

C₁₉H₁₇ON₃. Ber. N 13.89. Gef. N 13.75, 13.69.

Wie oben bereits erwähnt wurde, spaltet das Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorat beim Erhitzen auf 140—150^o nahezu die theoretische Menge Salzsäure ab; dass das zweite Product dieser Reaction das

Carbonyl-diphenylhydrazin, (C₆H₅)₂N.N:CO,

ist, liess sich wie folgt wahrscheinlich machen: Der nach beendigter Salzsäure-Entwicklung hinterbliebene Rückstand war nahezu chlorfrei; er wurde in Benzol gelöst und nach Zugabe von Diphenylhydrazin am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Als die Lösung dann auf ein kleines Volumen eingengt wurde, krystallisirte beim Abkühlen Tetraphenylcarbазid aus. Letzteres entstand ferner, und zwar nach folgender Gleichung:



als der Rückstand mit Diphenylhydrazin erhitzt wurde. Schliesslich gab auch eine Stickstoffbestimmung den für Carbonyl-diphenylhydrazin zu erwartenden Werth.

0.6785 g Sbst.: 12.2 ccm N (31^o, 615 mm [corr.]).

C₁₃H₁₀ON₂. Ber. N 13.36. Gef. N 13.55.

Universität von Utah, Salt Lake City, 1. Juli 1903.

541. Th. Rotarski: Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle.

[Mitgetheilt in der chemischen Gesellschaft zu Petersburg 19. (6.) März.]

(Eingegangen am 30. Juli 1903.)

O. Lehmann hat die trüben Schmelzen einiger Stoffe, welche, zwischen zwei gekreuzte Nicols gebracht, das Gesichtsfeld aufhellen, als flüssige Krystalle angesprochen. Er hat in zahlreichen Abhandlungen²⁾ sich mit den optischen Eigenschaften dieser sogenannten flüssigen Krystalle beschäftigt. Steigert man die Temperatur dieser trüben Flüssigkeiten, so wird jede bei einer bestimmten Temperatur plötzlich klar, und ihre optischen Eigenschaften werden die einer ge-

¹⁾ Dissertation; vergl. Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. IV, S. 674.

²⁾ Annal. der Physik 2, 651 [1900]; Wied. Annal. 40, 401; 41, 525.

wöhnlichen isotropen Flüssigkeit. Beim Abkühlen trübt sich die klare Flüssigkeit bei einer Temperatur, welche mit derjenigen identisch ist, bei welcher die Trübung verschwindet. In letzter Zeit hat G. Tammann auf die Unwahrscheinlichkeit der Existenz »flüssiger Krystalle« aufmerksam gemacht, weil solche, wenn die Krystallmoleküle nach Raumgittern geordnet sind, wohl nicht stabil sein könnten. Er zeigte dass einer Auffassung der sogenannten flüssigen Krystalle als Emulsionen keine gewichtigen Gründe entgegenstehen. Dafür spricht zunächst die Beobachtung, dass eine Emulsion in dünner Schicht das Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols aufhellt. Ferner zeigte derselbe, dass wenn man eine längere Säule von *p*-Azoxyanisol der Ruhe überlässt, die Temperatur des Klarwerdens mit der Zeit in den verschiedenen Schichten eine verschiedene wird, und zwar liegt sie um so höher, je tiefer die Schicht liegt. Dieses Verhalten findet ebenfalls seine einfache Deutung in der Auffassung der flüssigen Krystalle als Emulsionen, die sich mit der Zeit absetzen. Ferner hatte ich bei der Destillation des *p*-Azoxyanisols mit überhitztem Wasserdampf gefunden, dass die Temperatur des Klarwerdens im Destillat abnimmt und im Destillationsrückstand steigt¹⁾. Die Temperatur des Klarwerdens des *p*-Azoxyanisols wird durch einmalige Umkrystallisation aus Amylalkohol von 136° auf 128° erniedrigt. Die kochend gesättigte Lösung in Amylalkohol enthielt 5 pCt. *p*-Azoxyanisol. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Amylalkohol ändert sich die Temperatur des Klarwerdens nicht. Eine etwaige Verunreinigung durch Amylalkohol hat diese Erniedrigung des Klarwerdens nicht bewirkt, denn krystallisiert man das Präparat, das bei 128° klar wird, aus Chloroform um, so ändert sich die Temperatur des Klarwerdens ebenfalls nicht. Aus diesen Thatsachen folgt, dass das *p*-Azoxyanisol nicht chemisch homogen ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, noch weitere Beweise für die Inhomogenität des *p*-Azoxyanisols beizubringen. Sie führte zu dem Resultate, dass das *p*-Azoxyanisol, welches aus *p*-Nitroanisol durch Reduction in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat erhalten wird, sich in zwei Stoffe zerlegen lässt, nämlich *p*-Azooanisol und *p*-Azoxyanisol. Diese Zerlegung gelang allerdings nur bei nach obiger Methode dargestellten Präparaten, nicht aber bei den Präparaten des *p*-Azoxyanisols, welche nach dem Verfahren von R. Schenck²⁾, Hulett³⁾ oder Gattermann und Ritschke⁴⁾ erhalten werden können.

1) Annal. der Physik 4, 4 [1901]. 2) Zeitschr. f. physikal. Chem. 25, 341.

3) Zeitschr. für physikal. Chem. 28, 639.

4) Diese Berichte 23, 1738 [1890].

Zuerst führte ich die Reduction nach Vorschrift von R. Schenk aus, benutzte aber nicht das *p*-Nitrophenetol, sondern das *p*-Nitroanisol. Nach vollendeter Reduction wurde das Ausgeschiedene, welches hauptsächlich aus *p*-Azoxyanisol und Natriumformiat besteht, von der Mutterlauge abfiltrirt und mit kaltem Methylalkohol gewaschen, bis durch Entfernung des braunen Harzes der Rückstand orangefarbig wurde; darauf wurde zur Entfernung des Alkalis und Natriumformiats mit heissem Wasser extrahirt. Der Rückstand schmolz zwischen 115—120°. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wurde das Präparat in zwei Fractionen zerlegt: 1. in eine in Methylalkohol löslichere Hauptfraction, welche zwischen 115—118° zu einer trüben Flüssigkeit schmolz und bei 128.5° durchsichtig wurde, und 2. in eine kleinere Fraction, welche von 117—143° schmolz, ohne dass während der Schmelzung eine Trübung eintrat. Man kann also durch geeignete Behandlung des sogenannten *p*-Azoxyanisols aus demselben einen Stoff isoliren, dessen erhebliches Schmelzintervall beweist, dass dieser Stoff nicht chemisch homogen ist. Da ausser den Analysen von Gattermann und Ritschke keine Analysen der auf verschiedene Weise erhaltenen Präparate vorliegen, so analysirte ich die beiden sich so verschiedenartig verhaltenden Producte. Aus den folgenden Analysen ist ersichtlich, dass sich diese Präparate in ihrer Zusammensetzung nicht merklich unterscheiden. Die schwer lösliche Substanz ist in geringerer Menge vorhanden; sie ändert bei 100° ihre Farbe, bei 117° schmilzt sie, und bei 143.5° entsteht eine durchsichtige Schmelze, ohne vorherige trübe Zwischenphase.

Berechnet für Azoxyanisol C 65.11, H 5.42,
Gefunden: » 65.19, H 5.59.

Die leichter lösliche Fraction schmilzt bei 115—118° zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei 128.5° durchsichtig wird; eine Farbänderung wird schon unter 100° bemerkbar.

Berechnet für Azoxyanisol C 65.11, H 5.42,
Gefunden: » 65.43, » 5.55.

Um eine bessere Ausbeute der Fraction, die ohne Trübung schmilzt, zu erhalten, verfuhr ich in folgender Weise:

In 300 ccm Methylalkohol wurden 20 g metall. Natrium aufgelöst und darauf 50 g *p*-Nitroanisol hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoclaven, der mit einem Thermoregulator versehen war, fünf Stunden auf 110—115° erhitzt. Nach dem Erkalten des Autoclaven wurde die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Rückstand abfiltrirt. Dieser wurde verrieben und so lange mit kaltem Methylalkohol extrahirt, bis durch Entfernung des gebildeten braunen Harzes die gelb-rothe Farbe der Krystalle zum Vorschein kam. Der getrocknete Niederschlag

wurde zuerst mit kaltem Wasser, dann mit heissem gewaschen. Die Ausbeute an diesem Hauptproduct war 35 g, d. h. 84 pCt. der theoretischen¹⁾. Dieses Hauptproduct wurde successiv mit siedendem Methylalkohol (350 g) extrahirt, bis nur noch wenig in Lösung ging; es hinterblieb der Rückstand *a*. Aus den Lösungen wurde durch Abkühlen die Fraction *b* erhalten. Nach Abdestilliren des Methylalkohols wurde der Rückstand *c* erhalten.

Der Rückstand *a*, 13 g, schmilzt, ohne sich zu trüben, in Temperaturintervallen von 125—137°.

Die Fraction *b*, 15 g, die aus Methylalkohol beim Abkühlen desselben krystallisirt, schmilzt ebenfalls im Temperaturintervall von 125—137°, ohne sich zu trüben. Der Rückstand *c*, 6 g, löslich in kaltem Methylalkohol, schmilzt bis 117° zu einer trüben Flüssigkeit, die bis 125° klar wird.

Wird aus der Fraction *b* die Fraction *c* nicht genügend abgeschieden, so fallen aus der klaren Schmelze von *b* zuerst Krystalle aus, worauf die Trübung der restirenden Schmelze eintritt.

Die genauere Besichtigung der Fractionen *a* und *b* ergab, dass sie aus einem Gemenge von tafelförmigen und nadelförmigen Krystallen bestanden. Da die Schmelzintervalle der Fraction *a* und *b* dieselben waren, so wurden beide Fractionen vereinigt und geschmolzen. Bei langsamerer Abkühlung der Schmelze begann die Krystallisation derselben bei 137°, und zwar schieden sich anfangs nur tafelförmige Krystalle aus, die zu Boden fielen. Erniedrigt man langsam die Temperatur der Schmelze, so erhält man im unteren Theile des die Schmelze enthaltenden Glasrohres tafelförmige und im oberen Theile nadelförmige Krystalle, ungefähr zu gleichen Mengen. Während der Abkühlung wird durch Umwandlung der Krystalle unter Volumenvergrößerung das Glasrohr gesprengt. Darauf wurden die beiden Krystallarten von einander getrennt durch Ausschüden der Krystalle und dreimalige Krystallisation der bereits möglichst von einander geschiedenen Krystallarten.

Die Untersuchung beider Krystallarten ergab folgende Resultate:

Die tafelförmigen Krystalle schmolzen von 148—153° zu einer klaren Schmelze. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab im Mittel das Molekulargewicht 252,9, also das eines Stoffes mit zwei Benzolkernen.

¹⁾ Reducirt man anstatt im Autoclaven auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler bei 80°, so erhält man hellgelbe Krystalle, die sich in dieser Weise nicht zerlegen lassen.

Azoxy-	Berechnet für		Hydrazo-	Gefunden:			
	Azo-	Anisol:		I.	II.	III.	IV.
C 65.11,	69.37,	68.80.	68.19,	68.16,	67.91,	—	
H 5.42,	5.38,	6.60.	5.99,	—	6.02,	—	
N 10.85,	11.59,	11.50.	—	—	—	10.38.	

Wenn auch die Resultate der Analyse mehr zu Gunsten des Hydrazoanisols als des Azoanisols sprechen, so müssen die tafelförmigen Krystalle doch als Azoanisol, mit Azoxyanisol verunreinigt, angesehen werden. Hierzu wird man durch den Vergleich dieses Präparates mit dem von mir und Frau K. Kowalevsky dargestellten, welches den oben untersuchten tafelförmigen Krystallen in jeder Beziehung gleicht, gezwungen.

Dieses *p*-Azoanisol wurde von uns aus *p*-Azoxyanisol durch Erwärmen und Destilliren mit Eisenfeile erhalten und bildet orange-farbene Krystalle, welche sehr dem *p*-Azoxyanisol gleichen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 160—162°, ihr Siedepunkt über 315°, wobei Schwärzung eintritt. Die Löslichkeit des Azoanisols in Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Benzol etc. ist der des *p*-Azoxyanisols sehr nahestehend.

Berechnet für Azoanisol C 69.37, H 5.83, N 11.59.
Gefunden » 69.33, » 5.97, » 11.39.

Während also die Untersuchung ergab, dass die tafelförmigen Krystalle Azoanisol sind, das offenbar mit *p*-Azoxyanisol gemischt ist, ergab sich, dass die nadelförmigen Krystalle hauptsächlich aus *p*-Azoxyanisol bestehen.

Die nadelförmigen Krystalle schmelzen zwischen 144° und 146° zu einer klaren Flüssigkeit.

Berechnet für Azoxyanisol:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 65.11.	64.93,	65.22,	64.92,	—	—
H 5.42.	5.28,	5.52,	5.73,	—	—
N 10.86.	—	—	—	10.81,	10.61.
M 258.	226.7,	242.6.			

Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung sprechen dafür, dass die Nadeln *p*-Azoxyanisol sind. Der Schmelzpunkt bei dem aus Methylalkohol umkrystallisirten Präparate wurde, wie gesagt, bei sofortiger Bestimmung, bei 144—146° gefunden; nach einigen Wochen wurde er jedoch viel niedriger gefunden, nämlich bei 132—136°. Diesem Herabsinken des Schmelzpunktes geht eine Aenderung der Farbe des Präparates parallel. Die orangefarbenen Nadeln gehen theilweise in hellgelbe Nadeln über. Um Letztere sofort aus den

orangefarbenen Nadeln zu erhalten, wurde das Präparat in heissem Acetaldehyd gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und der ausgefallene Körper abfiltrirt und getrocknet. Diese hellgelbe Modification des *p*-Azoxyanisols hat einen um einige Grade niedrigeren Schmelzpunkt als die orangefarbene; er ist schwer bestimmbar, denn die gelbe Modification geht beim Erwärmen in die orangefarbene über.

Es gelang also, aus dem zu einer trüben Flüssigkeit schmelzenden sogenannten *p*-Azoxyanisol zwei Stoffe, ein reines *p*-Azoxyanisol und das *p*-Azoanisol, welche beide zu klaren Flüssigkeiten schmolzen, zu isoliren.

Auch für einen anderen Stoff, das *p*-Azophenetol, dessen trübe Schmelze Amerio¹⁾ für einen flüssigen Krystall erklärt, kann man zeigen, dass der reine Stoff ohne sich zu trüben schmilzt. E. Hepp²⁾ fand, dass das *p*-Azophenetol bei 157° schmilzt, B. Schmitt und Möhlau³⁾ gaben den Schmelzpunkt zu 160°, Andreae⁴⁾ zu 158° an; diese Autoren erwähnen nicht, dass ihre Präparate zu trüben Flüssigkeiten schmolzen, was sie wohl nicht unterlassen hätten. Dagegen geben Amerio und Betti an, dass ihr *p*-Azophenetol bei 149° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt und bei 160° klar wird. Um diesen Widerspruch aufzuklären, bereitete Frau K. Kowalevsky *p*-Azophenetol durch Destillation von *p*-Azoxyphenetol mit Eisenfeile. Das Präparat schmolz bei 158° zu einer klaren Flüssigkeit.

Berechnet für Azophenetol C 71.11, H 6.66.
Gefunden » 70.92, » 6.81.

Die Ursache des abweichenden Verhaltens des Präparates von Amerio und Betti kann wohl nur durch eine mangelhafte chemische Homogenität desselben bedingt sein.

Im März 1903. Medicinisches Frauen-Institut zu Petersburg.

¹⁾ Il nuovo Cimento 1901, II, 283. ²⁾ Diese Berichte 10, 1652 [1877].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 199 [1878].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 21, 333 [1880].