

**653. Rudolf Schenck und E. Eichwald: Ueber die flüssigen Krystalle.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 10. November 1903.)

In Heft 12 dieser [Berichte veröffentlicht Th. Rotarski<sup>1)</sup>] eine Untersuchung über die »sogenannten« flüssigen Krystalle; er glaubt durch seine Publication den Beweis erbracht zu haben, dass die Präparate von *p*-Azoxyanisol, welche die eigenthümlichen, trüben und doppeltbrechenden, von uns und von Lehmann als flüssige Krystalle interpretirten Schmelzflüsse zeigen, aus einer Mischung zweier Stoffe bestehen. Er schliesst das aus dem Umstande, dass es ihm gelingt, aus dem durch Reduction von *p*-Nitroanisol erhaltenen Rohproducte Azoanisol zu isoliren.

Er meint, dass das *p*-Azoxyanisol die Bildung der flüssigen Krystalle nur zeigt, wenn es durch Azoanisol verunreinigt ist, im reinen Zustande dagegen nur isotrope Schmelzen bildet.

Wir müssen den Ausführungen Rotarski's um so energischer entgegnetreten, als sie die Stütze bilden für die Angriffe, welche Tammann<sup>2)</sup> in letzter Zeit mehrmals gegen die Verfechter der Ansicht, dass es wirklich flüssige Krystalle giebt, gerichtet hat. Er leugnet, unter Hinweis auf Rotarski's Versuche, die Existenzmöglichkeit der flüssigen Krystalle und spricht die trüben Schmelzen als Emulsionen zweier Flüssigkeiten an, die sich bei höheren Temperaturen völlig mit einander mischen und so klar werden. Dass bei dieser Aufklärung, welche bei einer bestimmten Temperatur eintritt, eine Discontinuität in fast allen physikalischen Eigenschaften<sup>3)</sup>, in der Dichte und in der Zähigkeit<sup>3)</sup> zu beobachten ist, wie sie Emulsionen niemals zeigen können, dass ferner die flüssigen Krystalle isomorphe Mischungen<sup>4)</sup> mit anderen Stoffen, welche ebenfalls flüssig-krystallinische Phasen besitzen, bilden können, vergisst er dabei vollständig.

Die Componenten dieser Emulsion sollen nun das *p*-Azoxyanisol und das *p*-Azoanisol sein.

Dass bei der Darstellung von Azoxykörpern durch Reduction von Nitroverbindungen als Nebenproducte auch Azoverbindungen entstehen, dürfte allen Chemikern bekannt sein, und dass eine vollständige Trennung der verschiedenen Reactionsproducte manchmal Schwierigkeiten bereitet, ist ebenfalls Thatsache<sup>4)</sup>. Die Beobachtung Ro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3158 [1903].

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 4, 524—530 [1901]; 8, 103—108 [1902].

<sup>3)</sup> R. Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 337 [1898]; 27, 1 [1898].

<sup>4)</sup> F. Meyer und K. Dahlem, Ann. d. Chem. 326, 331—346 [1903].

tarski's, dass bei der Darstellung von *p*-Azoxyanisol *p*-Azoanisol nebenbei entsteht, enthält also nichts Auffälliges, und in den früheren Arbeiten über die krystallinischen Flüssigkeiten ist auf Anwesenheit kleiner Mengen von Azokörpern, welche eine Röthlichfärbung der *p*-Azoxyanisolverpräparate bedingen, des öfteren hingewiesen<sup>1)</sup> worden.

Aber die Anwesenheit dieser kleinen Mengen fremder Substanz ist nicht die Ursache für das Auftreten der trüben Schmelzflüsse, denn auch ganz hellcitronengelbe Präparate, deren Helligkeit schon zeigt, dass sie nur Spuren der Verunreinigung enthalten können, zeigen die Phase der flüssigen Krystalle ebenso schön. Rotarski betont selbst, dass ihm die Spaltung solch' heller Präparate nicht gelungen sei, geht aber der Discussion dieses wichtigen Umstandes vollständig aus dem Wege.

Wir haben nun ein Verfahren ausfindig gemacht, welches nicht nur gestattet, minimale Verunreinigungen der Azoxyverbindung durch Azokörper nachzuweisen, sondern auch eine vollständige Trennung der beiden herbeizuführen. Absolut reine Präparate von *p*-Azoxyanisol gleichen nun in jeder Beziehung den nach dem Verfahren von Gattermann<sup>2)</sup> und Ritschke dargestellten und zeigen die trüben Schmelzflüsse in ausserordentlich charakteristischer Weise.

Da uns Hr. Tammann in Göttingen in liebenswürdiger Weise kleine Pröbchen der Rotarski'schen Präparate überlassen hatte, war es uns möglich nachzuweisen, dass diese einen Anspruch auf Reinheit in keiner Weise' erheben können, und dass demnach die Rotarski'sche Arbeit für die Beurtheilung der Natur der flüssigen Krystalle auf keinen Fall herangezogen werden darf.

*p*-Azoanisol löst sich in concentrirter Salzsäure unter Bildung tiefroth gefärbter Salze auf, während *p*-Azoxyanisol<sup>3)</sup> durch dieses Reagens in keiner Weise verändert wird. Die intensive Färbung giebt uns die Möglichkeit, selbst sehr kleine Mengen der Azoverbindung mit Sicherheit nachzuweisen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen verwendeten wir ein *p*-Azoxyanisol, welches nach dem früher beschriebenen Verfahren durch Reduction der Nitroverbindung durch Natriummethylat bei 110° erhalten und oftmals aus Methylalkohol umkrystallisirt war. Es zeigte eine orangerothe Färbung und konnte durch weiteres Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln nicht weiter gereinigt werden. Der Schmelzpunkt der Präparate lag bei 115—116°, der Aufhellungspunkt bei 132—134°.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 281 [1899]; Ann. d. Phys. [4] 9, 1055 [1902]

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1738.

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu Knipscheer, Rec. trav. chim. 22, 1 [1903].

Dieses Product wurde mehrmals aus einer Mischung von 3 Theilen Eisessig mit einem Theil concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und auf dem Saugfilter mit reiner Salzsäure so lange gewaschen, bis die Säure farblos ablief. Die Mutterlaugen, die anfänglich intensiv roth gefärbt sind, werden bei jeder weiteren Krystallisation heller, und man erhält schliesslich ein Product, welches durch Eisessig-Salzsäure mit hellgelber Farbe gelöst wird. Es besteht aus hellcitronengelben Krystallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Trocknen schmilzt der Stoff bei  $116^{\circ}$  zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei  $135.2^{\circ}$  plötzlich aufhellt, sich in eine isotrope Schmelze verwandelt. Diese Präparate, welche als reines *p*-Azoxyanisol anzusehen sind, zeigen alle Eigenschaften der zuerst von Gattermann dargestellten. Die trübe, doppelt brechende Schmelze zeigt auch bezüglich ihrer Constanten, ihrer Dichte und ihrer Zähigkeit, welche wir nochmals bestimmt haben, völlige Uebereinstimmung mit den für die früheren Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten<sup>1)</sup> verwendeten Materialien. Es unterliegt danach keinem Zweifel, dass auch bei absolut reinem *p*-Azoxyanisol die trüben Schmelzen auftreten, dass somit von einer Emulsionsbildung nicht die Rede sein kann.

G. Tammann stützt seine Anschauung, dass Emulsionsbildung die Ursache der Trübung sei, hauptsächlich auf einen Versuch, dem er einen ganz besonderen Werth beimisst. Er beobachtete nämlich, dass eine hohe Schicht von trübem *p*-Azoxyanisol, wenn sie längere Zeit (30—40 Stunden) auf einer constanten Temperatur etwas oberhalb ihres Erstarrungspunktes gehalten wird, ein Absetzen zeigt; oberhalb der trüben Masse bildet sich eine völlig durchsichtige Schicht. Diese Erscheinung stellt er in Parallele mit dem Absetzen einer Emulsion, bei welcher die suspendirten Tröpfchen allmählich zu Boden sinken.

Wir haben diesen Versuch mit unserem ganz reinen Material wiederholt. Man verflüssigte reinstes *p*-Azoxyanisol in einem Reagensgläschen, entfernte, um jede Störung zu vermeiden, die Luft mit Hilfe einer Luftpumpe aus dem Gläschen und schmolz dann das evacuirte Gefäss zu. Die Flüssigkeitssäule hatte eine Höhe von 6 cm. Dieses Röhrchen wurde ungefähr eine Stunde in einem Paraffinbad auf der Temperatur unter  $133^{\circ}$  gehalten; wir haben uns aber vergeblich bemüht, irgend welche Anzeichen für das Vorhandensein irgend einer Inhomogenität zu finden; es war keinerlei Andeutung von einer Trennung in zwei Schichten, keinerlei Aufhellung in den oberen Flüssigkeitstheilen zu beobachten.

<sup>1)</sup> R. Schenck, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 337 [1898]; 27, 1 [1898], etc.

Wenn nun bei einem Präparat eine solche Schichtenbildung beobachtet wird, so haben wir den besten Beweis für seine Unreinheit. Bei einem unreinen Material ist eine Erklärung für das Phänomen sehr einfach, und sie ist bereits in einer früheren Abhandlung des Einen von uns<sup>1)</sup> gegeben. Die untere, trübe Schicht wird von den flüssigen Krystallen des *p*-Azoxyanisols gebildet, die darüber befindliche klare, von der für die Beobachtungstemperatur gesättigten Lösung des Azoxykörpers in den vorhandenen Beimischungen.

Ein Präparat, welches lange Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt worden ist, enthält nun, selbst wenn es anfänglich vollständig rein war, fremde Producte. Das Azoxyanisol zersetzt sich nämlich allmählich bei höherer Temperatur. Wir haben uns davon überzeugen können. Präparate, welche anfänglich in Eisessig-Salzsäure mit hellgelber Farbe löslich waren, ertheilten nach einstündigem Erhitzen im Paraffinbade auf 130° dem Lösungsmittel eine zwar schwache, aber doch deutlich erkennbare, röthliche Färbung. Erhitzt man nun nicht eine, sondern wie Tamman 40 Stunden, so ist es klar, dass die Zersetzungsproducte, in denen Azoanisol enthalten ist, sich anreichern und die Phänome, deren wir oben Erwähnung gethan haben, veranlassen können. Man kann aber das Auftreten derselben nicht gegen unsere Auffassung der flüssigen Krystalle in's Feld führen.

Um einen Begriff von der Menge von Azoanisol zu bekommen, welche in dem Azoxyanisol, welches wir als Ausgangsmaterial benutzten, und welches durch Krystallisation aus indifferenten Lösungsmitteln nicht mehr zu reinigen war, enthalten ist, haben wir aus den rothgefärbten Eisessig-Salzsäure-Mutterlauge den Azokörper isolirt.

Zu dem Ende wurden die rothen Lösungen in einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure gegossen, das noch in Lösung befindliche Azoxyanisol fiel bei dieser Gelegenheit aus der Lösung heraus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Salzsäure gewaschen. Das Azoanisol, welches in der Form reinen Salzes in Lösung geblieben war, wurde durch Eingiessen in viel Wasser abgeschieden, denn das Salz wird durch Wasser gespalten. Der nochmals in warmer, concentrirter Salzsäure gelöste und wieder durch Wasser abgeschiedene Stoff wurde zuletzt noch aus Alkohol umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf, der Stoff fängt an zu sintern bei 152° und schmilzt vollständig zwischen 158° und 161°. Er krystallisirt in Blättchen von orangegelber Farbe. Wir können also die Angaben Rotarski's in dieser Richtung im Wesentlichen bestätigen. Die Analyse ergab die Resultate:

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. [4] 9, 1055 [1902].

Azoanisol. Ber. C 69.38, H 5.83.  
Gef. » 69.12, 69.06, » 6.43, 6.75..

Auffällig ist nur der hohe Gehalt an Wasserstoff, der auf eine Verunreinigung schliessen lässt, vielleicht sind noch die Producte der weiteren Reduction Anisidin oder secundär aus Hydrazoanisol gebildetes Dianisidin in kleiner Menge zugegen.

Die Bildung der tiefrothen Salze mit concentrirter Salzsäure ist bereits mehrfach erwähnt worden. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich das *p*-Azoanisol auf, und nach kurzer Zeit krystallisiren aus der Lösung kleine, dunkelrothe Kryställchen mit blauem Oberflächenglanz. Das Azoanisol ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser glatt gespalten werden; ob die basischen Eigenschaften den Stickstoffatomen zuzuschreiben sind, oder ob eine Oxoniumbase vorliegt, dürfte schwer zu entscheiden sein und kommt für unsere Zwecke nicht in Betracht.

Aus 30 g des oben beschriebenen Ausgangsmaterials haben wir 0.4—0.5 g Azoanisol isolirt, sodass die Verunreinigung etwa 1.5 pCt. ausgemacht hat.

Concentrirte Salzsäure ist ein sehr empfindliches Reagens für die Anwesenheit von Azoanisol. Wir haben es nun verwendet, um die Rotarski'schen Präparate, die uns allerdings nur in sehr kleinen Proöbchen zur Verfügung standen, zu prüfen. Sie gaben sämmtlich intensivste Rothfärbung. Es geht daraus hervor, dass Rotarski und Tammann ein chemisch reines Präparat von *p*-Azoxyanisol noch nicht in der Hand gehabt haben. Und damit ist der ganzen Emulsionshypothese von Tammann der Boden entzogen.

#### 654. M. Busch: Zur Kenntniss der beiden Phenylhydrazinoessigsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Die *symm.*-Phenylhydrazinoessigsäure ist zuerst von A. Elbers<sup>1)</sup> durch Reduction des Glyoxylsäurephenylhydrazons erhalten worden, während Reissert und Kayser<sup>2)</sup> aus Phenylhydrazin und Chloroessigester einen Ester gewannen, dessen Verseifungsproduct sie wegen seiner Verschiedenheit von der Elbers'schen Säure als die *asym-*

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 354 [1885]    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1519 [1891].