

sieren aus Wasser bleibt die Krystallform erhalten. Dennoch scheint sie nur durch eine geringe Verunreinigung bedingt zu sein; nimmt man nämlich das nadelige Präparat in Alkohol auf und fällt die filtrierte Lösung mit Gasolin, so krystallisieren die gewöhnlichen, rhombenförmigen Tafeln des Dioxynaphthalins vom Schmp. 217°.

Die Identität des Reduktionsproduktes mit der 2,6-Dioxyverbindung wurde auch bestätigt durch Umwandlung in den Dimethyläther vom Schmp. 150° und in das von Emmert beschriebene Diacetyl-derivat (Schmp. 173°, nach Emmert 175°).

Andere Reduktionsmittel verwandeln das *amphi*-Naphthochinon hauptsächlich in zwei höher molekulare Substanzen, die nicht in krystallisiertem Zustande zu erhalten waren. Mit schwefliger Säure entsteht eine in Äther unlösliche Verbindung, die sich an der Luft leicht oxydiert; in Alkalien löst sie sich intensiv smaragdgrün. Durch Zink und Schwefelsäure wird neben diesem Produkt eine ätherlösliche Substanz gebildet; diese ist in 8-prozentiger Natronlauge mit brauner, in sehr verdünnter Lauge mit anfangs grüner, dann brauner Farbe löslich. Phenylhydrazin wirkt auch in Verdünnung auf das Chinon lebhaft ein, und zwar ohne Entbindung von Stickstoff; es bildet neben der zuletzt erwähnten ätherlöslichen, farblosen Verbindung ein tiefrotes Kondensationsprodukt.

Bei diesen Versuchen haben uns die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld, sowie Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. mit wertvollen Präparaten freundliche Hilfe geleistet.

192. D. Vorländer: Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Vorg. in der Sitzung am 11. Februar 1907; eing. am 26. März 1907.)

Das Auftreten der krystallinisch-flüssigen Phase neben der amorph-flüssigen steht, wie ich nachgewiesen habe¹⁾, im engsten Zusammenhang mit der chemischen Konstitution. Man darf sogar behaupten, daß eine andere physikalische Eigenschaft, die so prompt der chemischen Konstitution folgt, wie die liquokrystalline Beschaffenheit, bei organischen Verbindungen bisher kaum bekannt war. Anders liegen die Verhältnisse bei denjenigen Substanzen, die in zwei oder mehreren festen Modifikationen existieren, Hier ist eine Beziehung zur chemischen Konstitution noch nicht ersichtlich. Die Bedingungen, welche für mehrere flüssige isomere Formen gelten, Alphylierung oder Acy-

¹⁾ Diese Berichte 39, 803 [1906].

lierung von Hydroxyl, Gegenwart ungesättigter Radikale, Parastellung der Gruppen (*o*-Alkyl, *o*-Acyl, C₆H₅, C:O, C:C, C:N, N:N u. a. treffen für die verschiedenen festen Formen, z. B. beim Benzophenon (Zincke¹⁾), Triphenylmethan (O. Lehmann²⁾), Diphenylphthalid³⁾, Hydrochinon²⁾, *p*-Nitrophenol²⁾, *o*-Nitrotoluol³⁾, *o*-Chlorphenol⁴⁾ u. a. nicht zu. Der Grund für die Abweichung liegt darin, daß bei den Flüssigkeiten der Gegensatz zwischen amorphem und kristallisiertem oder zwischen festem und flüssigem Zustand, bei den isomeren festen Modifikationen aber noch das Verhältnis zwischen zwei und mehreren kristallinisch-festen Phasen⁵⁾ in Frage kommt. Das folgende System der Aggregatzustände zeigt die Verhältnisse und bringt zugleich die einwandfrei bewiesene Parallele zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand zum Ausdruck:

fest	flüssig	gasig
1. kristallinisch	1. kristallinisch	—
a) isotrop (regulär)	a) isotrop ⁷⁾ (regulär)	—
b) anisotrop	b) anisotrop ⁸⁾	—
2. amorph ⁶⁾	2. amorph ⁶⁾	amorph
isotrop	isotrop	isotrop

Obgleich konstitutive Beziehungen bei den kristallinisch-festen Formen fehlen, darf man doch annehmen, daß die Natur der Elemente für die Existenz der festen isomeren Verbindungen bedeutsam ist, und daß z. B. das Jod sowohl die verschiedenen festen Isomeren beim

¹⁾ Ann. d. Chem. **159**, 377 [1871].

²⁾ Jahresber. d. Chem. **1880**, 376. O. Lehmann, Krystallanalyse, Leipzig 1891.

³⁾ D. R. P. Farbwerke Meister, Lucius & Brünig. Chem. Zentralblatt **1905**, I, 702.

⁴⁾ Ostromislensky, Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 341 [1907].

⁵⁾ Über das Vorkommen von mehreren kristallinisch-flüssigen Phasen vergl. O. Lehmann, Ztschr. für physikal. Chem. **56**, 750 [1906], Vorländer, ebenda **57**, 357 [1906].

⁶⁾ Von vielen stark doppelbrechenden Fasern pflanzlichen und tierischen Ursprungs weiß man noch nicht, ob sie kristallinisch oder amorph sind, da Doppelbrechung nicht nur durch kristallinische, sondern auch durch zellenförmige Struktur bedingt wird. Stärke und Cellulose verlieren die Doppelbrechung durch Quellung beziehungsweise Auflösung in ammoniakalischem Kupferoxyd und Wiederabscheidung.

⁷⁾ Isotrop kristallinisch-flüssig ist bisher nur das Jodsilber nach den Untersuchungen von O. Lehmann.

⁸⁾ Anisotrop kristallinisch-flüssig sind mehr als 100 organische Verbindungen.

Quecksilberjodid und Methylenjodid¹⁾, als auch die verschiedenen flüssigen Zustände beim Jodsilber²⁾ hervorruft. Bezüglich der Existenzbedingungen zeigt sich für die isomeren festen und flüssigen Formen auch insofern eine gewisse Ähnlichkeit, als für beide die Unterkühlung der Substanzen im amorph-flüssigen Zustand von größter Wichtigkeit ist. Charakteristisch für beide sind ferner zuweilen (abgesehen von der Krystallform) die Verschiedenheiten in der Farbe.

Unter den Verbindungen, die ihrer Konstitution nach krystallinisch-flüssig sein könnten, habe ich kürzlich mehrere aufgefunden, die zwei krystallinisch-feste Formen bilden, und es hat den Anschein, als wenn die fehlende krystallinisch-flüssige Form ersetzt würde durch eine zweite krystallinisch-feste Form (I):

unter- { am.-fl. → kr.-fl. → kr.-fest
 kühlt { am.-fl. → kr.-fest I → kr.-fest II.

Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf das Existenzgebiet der krystallinisch-festen Phase I wird erkennbar, wenn man die neuen isomeren, festen Formen vom Amidoazobenzol, Dimethyl-amidoazobenzol und Methoxy-dimethylamidoazobenzol vergleicht. Die feste Form I des Amidoazobenzols ist am unbeständigsten, die des Dimethylamidoazobenzols ist etwas beständiger und sehr gut zu beobachten; nach Einführung des Methoxyls in Parastellung aber kann man die Form I bei Zimmertemperatur sogar isolieren. Beim *p*-Dimethoxybenzophenon lassen sich, wie beim Benzophenon, zwei krystallinisch-feste Isomere gewinnen, während beim *p*-Dimethoxystilben und bei den Acylderivaten³⁾ des *p*-Dioxystilbens die krystallinisch-flüssige Phase an die Stelle der festen tritt.

Im Gegensatz zu den für krystallinisch-flüssige Phasen geltenden Regeln (Parastellung) ist das Vorkommen von zwei krystallinisch-festen Formen beim Azin des Aldehyds aus β -Naphtholäthyläther, in welchem C:N und OC₂H₅ die Orthostellung einnehmen. Das entsprechende Azin aus α -Naphtholäthyläthylaldehyd bildet trotz der Parastellung weder eine krystallinisch-flüssige noch eine zweite feste Phase.

2 krystallinisch feste Phasen

wurden bei folgenden Verbindungen beobachtet:

p-Nitro-biphenyl, nur an unterkühlten Tropfen in dünner Schicht.
 Azoxybiphenyl, Anisalamidobiphenyl u. a. sind krystallinisch-flüssig.

¹⁾ E. Beckmann, Ztschr. für physikal. Chem. 46, 853 [1904].

²⁾ O. Lehmann, Ztschr. für Krystall. 1, 120 und 492 [1877].

³⁾ Die Chlorierung der Acylderivate des *p*-Dioxystilbens (vergl. Münch., Diss., Marburg 1903) ist zur Bildung der krystallinisch-flüssigen Form nicht erforderlich.

Auf der Wirkung von Phenyl in Parastellung beruht demnach der krystallinisch-flüssige Zustand der von Gattermann¹⁾ dargestellten Diarylenbenzidine, wie auch die besonderen Eigenschaften der Benzidin-derivate als Farbstoffe. Bei den von mir untersuchten Diaryliden-*p*-phenylendiaminen sind krystallinisch-flüssige Eigenschaften bei Einführung von Benzal nicht zu beobachten und kommen erst mit Anisal bzw. $p\text{-RO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$: hervor; $\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4$ hat den gleichen Einfluß wie $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$!²⁾

p-Nitro-acetophenon; wenig deutlich.

p-Nitroso-dimethylanilin. Die Form I aus der unterkühlten Schmelze ist tafelig, II mehr prismatisch und zwischen + -Nicols dunkler als I, die Umwandlung von I in II vollzieht sich beim Erwärmen sehr gemächlich und wird durch Kühlung sofort zum Stillstand gebracht. Form I läßt sich isolieren, wenn man Tropfen der amorphen Schmelze auf Uhrgläsern verteilt, unterkühlt und dann erstarren läßt. Beim Nitrosodiäthylanilin wurde nur eine krystallinisch-feste Phase beobachtet. In derselben Richtung beeinflussen Methyl und Äthyl die krystallinisch-festen Formen der Azoxyphenoläther, während die Bildung der krystallinisch-flüssigen Formen bei anderen Verbindungen durch Methyl erschwert, durch Äthyl begünstigt wird.

p-Azoxy-phenoxyessigsäureäthylester, dargestellt aus *p*-Nitrophenoxyessigester und Zinkstaub. Essigester- und Essigsäurerest (auch C_6H_5) an Stelle von Methyl und Äthyl der Azoxyphenoläther verhindern die Bildung der krystallinisch-flüssigen Formen. Beim *p*-Azoxyessigester lassen sich aber zwei krystallinisch-feste Formen nachweisen: I ist tafelig und wird beim Erwärmen von der prismatisch-nadeligen Form II verzehrt. II schmilzt beträchtlich höher als I und ist dadurch ausgezeichnet, daß es aus der erhitzten amorphen Schmelze in langen prismatischen Nadeln auskrystallisiert.

p-Azoxy-acetophenon, Umlagerung von I in II zu sehen, doch nicht sehr deutlich.

p-Azoxy-benzolsulfosäureäthylester. Die Erscheinungen sind bei diesem Ester, der aus *p*-nitrobenzolsulfosäurem Silber und Jodäthyl durch Reduktion des Äthylesters mit Zinkstaub dargestellt wurde, insofern abweichend, als eine Umlagerung der einen festen in die zweite feste Form erst nach dem Erkalten der erstarrten Masse eintritt. Die Krystallmasse wird dabei zertrümmert, und ein etwa aufliegendes Deckgläschen abgehoben, indem die Krystall-Lamellen

¹⁾ Ann. d. Chem. 347, 351 [1906].

²⁾ Acetyl-*p*-aminodiphenyl könnte auch in der physiolog. Wirkung dem Acet-*p*-phenetidin nahestehen.

sich gegen einander verschieben. Nach Beobachtungen von O. Lehmann tritt eine solche Umlagerung auch bei der kristallinisch-festen Form des *p*-Azophenetols ein¹⁾.

p-Amido-azobenzol; Form I aus unterkühlter Schmelze ist strahlig kristallinisch, II tafelig. Die Umwandlung von I in II war bei vorsichtigem Anwärmen deutlich zu sehen.

p-Dimethylamido-azobenzol verhält sich ähnlich wie das nicht methylierte Amidoazobenzol. Die Umwandlung ist an dünnen Schichten gut zu beobachten.

p-Methoxy-dimethylamidoazobenzol, ausdiazotiertem *p*-Anisidin und Dimethylanilin. Die Umlagerung von I in II ist selbst an größeren Tropfen deutlich zu verfolgen.

p-Acetylamido-zimtsäureäthylester. Sehr kleine und dünne Tropfen erstarren zunächst zu Sphärokrystallen, die beim Erwärmen in eine zweite kristallinisch-feste Modifikation übergehen.

Anisal-*p*-chloranilin. Form I ist tafelig, II prismatisch. Die Umwandlungstemperatur liegt nahe beim Schmelzpunkt von II.

Anisal-chinaldin, I bildet Sphärokrystalle, II tafelige Prismen. Die Umlagerung von I in II ist gut zu verfolgen. Anisalindoxyl und Anisaldiketohydrinden bilden nur eine kristallinisch-feste Form.

Produkt aus 1 Mol. Isatin + 1 Mol. *p*-Anisidin ($-1 \text{ H}_2\text{O}$). I und II sind beim Erstarren unterkühlter Tropfen ziemlich deutlich zu sehen.

Anisal-phenylhydroxylamin aus Anisaldehyd und Phenylhydroxylamin und das isomere

Benzal-anisylhydroxylamin aus Benzaldehyd und Anisylhydroxylamin verhalten sich ebenso wie Anisalchinaldin. Die entsprechenden zweifach methoxylierten oder äthoxylierten Verbindungen sind kristallinisch-flüssig.

Produkt aus 1 Mol. 1.2-Kresolmethyläther-5-aldehyd + 1 Mol. *p*-Amido-acetophenon ($-1 \text{ H}_2\text{O}$) bildet zwei feste Phasen; I ist sphärokrystallinisch, II tafelig, heller erscheinend als I. Das entsprechende *N*-Anisal-*p*-amidoacetophenon²⁾ existiert dagegen in 2 kristallinisch-flüssigen Formen. Anisal-*p*-amidobenzophenon ist weder kristallinisch-flüssig noch mehrfach kristallinisch-fest.

Hydrochinon-diacetat. Für zwei kristallinisch-feste Formen sind freie und acylierte Hydroxylgruppen nicht in der Weise von Einfluß, wie für kristallinisch-flüssige Formen. Das Diacetat existiert ebenso wie das freie Hydrochinon in 2 festen Modifikationen. Beim

¹⁾ Ann. d. Physik [4] **21**, 386 [1906]; Dreyer und Rotarski, Ztschr. für physikal. Chem. **54**, 353 [1906].

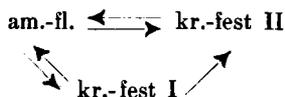
²⁾ Vorländer, Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 360 [1906].

p-Azophenol wurden dagegen durch Acetylierung und Benzoylierung krystallinisch-flüssige Zustände hervorgerufen. Die krystallinisch-feste Form I des Hydrochinondiacetats aus unterkühlter Schmelze bildet eine klare, tafelige Masse, die beim Erwärmen von der strahlig-faserigen Form II verschlungen wird. Diäthyläther, Dibenzooat und Diäthylcarbonat des Hydrochinons gaben bisher nur eine feste Phase. Auch Chinon wurde ohne Erfolg geprüft.

p-Dimethoxy-benzophenon mußte krystallinisch-flüssig sein oder ebenso wie Benzophenon in 2 festen Formen existieren, da die Methoxyle die Bildung von krystallinisch-festen oder krystallinisch-flüssigen Isomeren wohl begünstigen, aber kaum hindern konnten. Tatsächlich ist mir der Nachweis der beiden festen Formen kürzlich gelungen, nachdem ich lange Zeit vergeblich eine krystallinisch-flüssige Modifikation gesucht hatte.

Das Verfahren zur Auffindung der verschiedenen festen Formen besteht wie immer darin, die amorph-flüssige Schmelze zu unterkühlen und in diesem Zustande krystallisieren zu lassen. Wesentlich ist nun, die so entstandene I. krystallinisch-feste Form wieder vorsichtig zu erwärmen, am besten am Rande der Krystallmasse bis zum Schmelzen, um den Übergangspunkt in die II. krystallinisch-feste Form zu treffen. War die ursprüngliche Schmelze nicht hinreichend unterkühlt, so erstarrt sie direkt zu II unter Umgehung von I, ein Verhalten, welches sehr viele krystallinisch-flüssige Substanzen genau ebenso zeigen, indem hier die krystallinisch-flüssige Phase übersprungen wird.

Vergleich von



mit



Versäumt man das nochmalige Erwärmen, so kann man in den meisten Fällen die II. krystallinisch-feste Form nicht finden, weil I entweder tagelang unverändert bleibt oder so langsam und allmählich in II übergeht, daß die Änderung nicht wahrnehmbar wird. Wenn man die Schmelze in möglichst dünner Schicht ausbreitet, gelingt es in vielen Fällen, den Übergang von I in II mit bloßem Auge zu beobachten. Für empfindlichere Substanzen ist ein heizbares, Lehmannsches Krystallisationsmikroskop unentbehrlich, mit welchem man noch an sehr kleinen und dünnen Tröpfchen die Isomerie nachweisen kann.

Doch es kommt vor, daß Tropfen im unterkühlten Zustande nicht wieder erstarren, oder daß sie zwar sphärokrystallinisch-fest werden, aber einer krystallinisch-flüssigen Phase täuschend ähnlich aussehen. Eine Entscheidung zwischen fest und flüssig läßt sich ermöglichen, wenn das Tröpfchen mit der Präpariernadel zu erreichen ist.

Die beiden festen Formen des Dimethoxybenzophenons kann man wie beim Nitrosodimethylanilin isolieren; I ist nadelig, II tafelig. Bei Impfung mit II geht die unterkühlte amorphe Schmelze direkt in die tafelige Phase über. Die in der Wärme verlaufende Umwandlung von I in II wird durch Abkühlung sofort zum Stillstand gebracht.

Dibenzoat des *p*-Dioxy-benzophenons existiert wahrscheinlich in 2 festen Formen, die jedoch nicht so leicht darzustellen sind, wie beim dimethylierten Oxyketon.

Benzoat des *p*-Oxy-acetophenons. I ist sphärokrystallinisch nur an stark unterkühlten Tropfen zu sehen, dann erfolgt in der Wärme Umlagerung in Tafeln II. Ähnlich verhält sich das

Dibenzoat des *p*-Oxybenzal-*p*-oxyacetophenons, bisher das einzige ungesättigte Keton, an welchem 2 feste Phasen zu finden waren¹⁾. Krystallinisch-flüssige Phasen dagegen liefern alkylierte und acylierte Derivate des Dioxydibenzal-cyclopentanons, -cyclohexanons und -methylecyclohexanons. Zugleich mit der Ringschließung tritt die krystallinisch-flüssige Phase auf, und es ändert sich, wie ich früher nachgewiesen habe²⁾, die Farbe von schwach gelb zu orange. Beim Dianisalsuberon geht die Farbe wieder zurück auf schwach gelb und damit verschwindet auch die krystallinisch-flüssige Form.

Azin des β -Naphtholäthyläther- α -aldehyds. Durch Einführung des Naphthalinkerns an Stelle von Phenyl in Azo- und Azoxyverbindungen, ferner in Arylidenamine und Azine u. a. sollte mit der Farbvertiefung eine Begünstigung des krystallinisch-flüssigen Zustandes eintreten. Dies hat sich jedoch experimentell nicht bewährt, obgleich eine Anzahl krystallinisch-flüssiger Substanzen mit $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtholäthyläther-Resten aufgefunden wurden.

Bei den stärker gefärbten β -Naphtholderivaten fehlen die krystallinisch-flüssigen Formen, da eine Parasubstitution unmöglich ist. Das Azin des genannten α, β -Aldehyds, in welchem Äthoxyl- und Aldehydrest die Orthostellung haben, existiert in 2 sehr deutlich zu beobachtenden krystallinisch-festen Formen. Die unterkühlte Schmelze

¹⁾ Hr. Heinrich Hiemesch stellte die Derivate dar aus *p*-Oxybenzalacetophenon, Benzal-*p*-oxyacetophenon, Oxybenzal-oxyacetophenon, Oxybenzalacetylanisol und Dioxy-dibenzalacetone.

²⁾ Diese Berichte **29**, 1837 [1896]; **31**, 1885 [1898]; **36**, 1499 [1903].

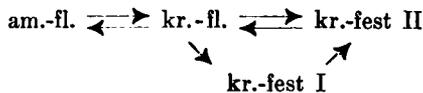
erstarrt beim Anwärmen zunächst einmal, dann zum zweitenmal, wobei die Krystallblätter von II die Nadeln von I aufzehren. Beide Formen lassen sich auch isolieren.

2 krystallinisch-feste Phasen, 1 krystallinisch-flüssige und 1 amorph-flüssige Phase.

In der Anisal-*p*-amidobenzoessäure habe ich bereits früher¹⁾ eine Substanz beschrieben, die außer der krystallinisch-flüssigen noch 2 krystallinisch-feste Formen bildet. Jedoch scheinen sich letztere durch das Erhitzen der ursprünglich einheitlichen Säure neben einander zu bilden, indem eine Umlagerung oder Zersetzung eintritt. Viel schöner ist die Existenz von 2 krystallinisch-festen neben der flüssigen Phase beim

p-Azoxyanisol

zu ersehen. Bei dieser zuerst von Gattermann und Ritschke²⁾ dargestellten, von Lehmann und von Schenck eingehend untersuchten krystallinisch-flüssigen Substanz gibt es außer der bekannten krystallinisch-festen Form noch eine zweite feste Form, die ich kürzlich aufgefunden habe. Das neue isomere Azoxyanisol ist im Gegensatz zu dem bekannten gelben Azoxykörper fast farblos, sieht wenigstens neben dem gelben weiß aus. Die weiße Modifikation I entsteht aus der unterkühlten krystallinisch-flüssigen Phase und lagert sich sehr rasch in die gelbe II um. Ohne genügende Unterkühlung kommt die neue farblose Form nicht zum Vorschein, sondern nur die gelbe. Die Pfeilstriche veranschaulichen die beobachteten Übergänge:



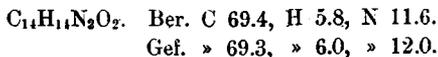
Zur Darstellung von *p*-Azoxyanisol ist es nicht notwendig, das *p*-Nitroanisol mit Natriummethylatlösung im Autoklaven auf 110° zu erhitzen³⁾. Wir haben im Gegenteil gefunden, daß man nach dieser Vorschrift nur Azoanisol gewinnt, sobald man an Stelle des käuflichen wasserhaltigen Methylalkohols entwässerten Methylalkohol anwendet. Auch mit 90-prozentigem Methylalkohol ist das Azoxyanisol noch mit viel Azoanisol vermischt. Das braunorange *p*-Azoanisol schmilzt bei 165°, läßt sich leicht aus diazotiertem *p*-Anisidin

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte **23**, 1738 [1890].

³⁾ Schenck, Krystallinische Flüssigkeiten, Leipzig 1905, 11.

mit der Kupferoxydulreaktion¹⁾ darstellen und ist in Methylalkohol viel schwerer löslich als die Azoxyverbindung.



Ein nahezu reines Azoxyanisol krystallisiert aus der am Rückflußkühler erhitzten Lösung von 10 g Nitroanisol und 6 g Natrium in 60 ccm entwässertem Methylalkohol während 2—3-stündigen Kochens aus. Erhalten nach dem Auswaschen mit wasserhaltigem Methylalkohol und nach dem Trocknen 8.2 g, Theorie 8.4 g. Das Produkt sieht hellgelb aus und enthält kein oder nur spurenweise Azoanisol, von dem es nach dem Verfahren von Schenck und Eichwald²⁾ — Umkrystallisieren aus einer Mischung von Salzsäure und Eisessig — befreit werden kann. Meist genügt jedoch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

Zur Darstellung des isomeren weißen Azoxyanisols erhitzt man das gelbe auf einem Uhrglas über freiem Feuer zum Schmelzen unter Vermeidung von Überhitzung und Zersetzung, verteilt die Schmelze möglichst in einzelne Tropfen und läßt erkalten. Die Unterkühlung der krystallinischen Flüssigkeit schreitet auf dem Uhrglase weiter vor, als wenn sich die Schmelze in einem Röhrchen befindet. Sobald einzelne Tröpfchen erstarren, setzt man das Uhrglas auf eine Kältemischung. Krystallmassen der beigemischten gelben Form kann man mit dem Spatel entfernen. Ich habe beobachtet, daß auf einem großen Uhrglase nicht nur kleine Mengen, sondern 5—8 g geschmolzenes Azoxyanisol fast ganz zur weißen Modifikation erstarrten.

Bei dem Versuch, die Übergangstemperatur von der weißen zur gelben Form zu bestimmen, zeigte sich, daß die Umwandlung schon bei Zimmertemperatur langsam beginnt und nach 5—10 Minuten beendet ist; rasch verläuft sie bei 40—50°. Verfolgen läßt sich die Umlagerung am besten, wenn man das Azoxyanisol in dünner Schicht zwischen Objektträger und Deckglas ganz zum Schmelzen bringt und erkalten läßt. Man beobachtet dann ein dreifaches Erstarren und, sobald die Umlagerung durch Kühlung fast zum Stillstand gekommen ist, eine scharfe Grenze zwischen der gelben und weißen Form.

Beim *p*-Azoxyphenetol wurde eine zweite feste Phase bisher nicht gefunden. Sie kann jedoch trotzdem existieren, denn das Finden und Sehen ist auf diesem Gebiete mehr als auf manchem anderen abhängig von der Ausdauer und Übung im Variieren der Versuchsbedingungen.

¹⁾ Vorländer und Felix Meyer, Ann. d. Chem. **320**, 122.

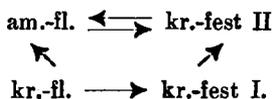
²⁾ Diese Berichte **36**, 3873 [1903].

p-Anisal-anisylhydroxylamin und *p*-Anisal-phenetylhydroxylamin.

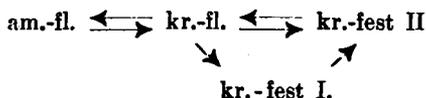
In Analogie von R.N:N.R mit R.CH:N.R bilden beide Körperklassen, Azoverbindungen und Arylidenamine, krystallinisch-flüssige Phasen. Es war demnach anzunehmen, daß auch Arylidenhydroxylamine, deren Struktur den Azoxyverbindungen gleicht, $\text{R.N}-\underset{\text{O}}{\text{N.R}}$

und $\text{R.CH}-\underset{\text{O}}{\text{N.R}}$, krystallinisch-flüssig sind. Meine Versuche haben

diese Annahme bestätigt, denn ich fand bei den Arylidenhydroxylaminen nicht nur die erwarteten krystallinisch-flüssigen Formen vor, sondern sogar die dem Azoxyanisol entsprechenden 2 festen Phasen. Man erhält die Verbindungen beim Stehen oder Erwärmen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle der Komponenten, Anisaldehyd und Arylhydroxylamin. Das Anisalanisylhydroxylamin schmilzt beim Erhitzen zunächst amorph und verwandelt sich erst beim Erstarren der amorphen Schmelze in die krystallinisch-flüssige Form; letztere ist in dünner Schicht nach vorübergehender Abscheidung von Krystalltropfen pseudoisotrop (dunkel-anisotrop), beim Aufdrücken zwischen + Nicols hellwerdend. Die krystallinische Flüssigkeit erstarrt dann zur strahlighkrystallinisch-festen Form I, die sich beim Anwärmen in die krystallinisch-feste, prismatische Form II umlagert:



Das Anisalphenetylhydroxylamin gibt die krystallinisch-flüssige Phase direkt beim Schmelzen der krystallinisch-festen Phase II, gleicht also vollkommen dem Azoxyanisol:



Der Unterschied wird bedingt durch die Wirkung von Methyl und Äthyl. Letzteres erleichtert sehr oft die Bildung der enantiotropen¹⁾ krystallinisch-flüssigen Formen, während Methyl monotrop¹⁾ wirkt und schließlich wohl auch die krystallinisch-flüssige Modifikation ganz zum Verschwinden bringt. Folgende Zusammenstellung einiger Arylidenamine zeigt den verschiedenen Einfluß von Methyl und Äthyl; außerdem die Steigerung durch Superposition von Kohlenstoffdoppelbindung

¹⁾ O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888 und 1889.

und Nitrogruppe beim Vergleich von Nitrobenzal mit Nitrocinnamyliden:

	+ Anisidin	+ Phenetidin
<i>p</i> -Dimethylamidobenzaldehyd . .	kaum kr.-fl.	kr.-fl., monotrop
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	wahrscheinlich kr.-fl.	kr.-fl., monotrop
1.2-Kresolmethyläther-5-aldehyd .	kaum kr.-fl.	kr.-fl., monotrop
<i>p</i> -Nitrozimtaldehyd	kr.-fl., monotrop	kr.-fl., enantiotrop
Zimtaldehyd ¹⁾	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.

Die kristallinisch-flüssige Phase des Anisalphenetylhydroxylamins ist in dünner Schicht kurz nach dem Krystallisieren dunkel, später beim Erkalten heller und marmoriert durch helle und dunkle Streifen. Die festen Formen I und II sind beide tafelig, I etwas heller und durchsichtiger als II (zwischen + Nicols), so daß die Grenzschicht und die fortschreitende Umlagerung sehr deutlich hervortreten. Beide sind weiß, die Schmelze ist gelblich.

p-Nitrobenzal-*p*-phenetidin.

An unterkühlten amorph-flüssigen Tröpfchen wurden eine kristallinisch-flüssige Form (?) und 2 kristallinisch-feste Phasen beobachtet.

Diacyl-*p*-azophenole.

p-Azophenetol und *p*-Azoanisol sind (monotrop) kristallinisch-flüssig, was O. Lehmann²⁾ dadurch nachwies, daß er kleine Tröpfchen in Glycerin suspendierte, die Unterkühlung verstärkte und so die kristallinisch-flüssigen Phasen beobachtete. Beim Ersatz der Alphyle durch Acyle bleibt nach meinen Versuchen der kristallinisch-flüssige Zustand bei allen Arten ungesättigter Verbindungen erhalten, wird jedoch von der Zusammensetzung der Acyle beeinflusst.

Die homologen Alphacycle wirken ziemlich gleich, was aus Versuchen von F. M. Jaeger³⁾ mit acylierten Cholesterinderivaten und von John Hulme mit acylierten *p*-Oxybenzalazinen hervorgeht. Die Aracycle dagegen sind unter sich und auch in Vergleich mit den aliphatischen Acylen oft sehr verschieden. Es kommt vor, daß die Acetate kristallinisch-flüssig, die Benzoate nicht kristallinisch-flüssig sind, z. B. beim Anisal-*p*-amidophenol und dem isomeren *p*-Oxybenzal-*p*-anisidin,

¹⁾ Ebenso Benzaldehyd, Piperonal, Furfural.

²⁾ Ann. d. Physik [4] 21, 189 [1906].

³⁾ Rec. Trav. Chim. 25, 334 [1906]; Koninkl. Akad. Amsterdam 1906, 359; 1907, 472.

daß dagegen bei anderen Verbindungen, *p,p*-Dioxy-azobenzol und -azotoluol, die Verhältnisse sich umkehren, indem hier die Benzoate und weniger die Acetate krystallinisch-flüssig sind. Neben diesen gehen Phenylsulfuryl (aus Benzolsulfochlorid) und Carboxäthyl (aus Chlorkohlensäureester) ihren eigenen Weg, und es gibt natürlich auch Fälle (z. B. Dioxyazybenzol), wo die Zusammensetzung der Acyle von geringer Bedeutung ist¹⁾. Phenyl wirkt antikrystallinisch-flüssig in Azoxyphenyläther, Anisalaminophenyläther, *p*-Phenoxybenzalazin, Anisal-*p*-aminobenzophenon u. a.

Beim Benzoat und Äthylcarbonat des *p*-Azophenols sind die krystallinisch-flüssigen Formen ohne jeden Zusatz direkt zu sehen, und es besteht dabei kein wesentlicher Unterschied, ob das *p*-Azophenol aus Nitrophenol durch Kalischmelze²⁾, aus Aminophenol mit der Kupferoxydulreaktion³⁾ oder aus Chinonazin⁴⁾ dargestellt ist. Die krystallinisch-flüssigen Isomeren des Benzoats und Äthylcarbonats sind enantiotrop, die des Acetats ist monotrop nur an unterkühlten Tropfen zu sehen. Außerdem liefert jedes der genannten Acylderivate 2 krystallinisch-feste Formen, die beim Äthylcarbonat besonders schön nach folgendem Schema entstehen:



Auffällig ist die wenig intensive Färbung der krystallinisch-festen Acylderivate und die dunkelorange Färbung der krystallinisch-flüssigen und amorph-flüssigen Schmelzen. Die Farbänderung durch Schmelzen ist am bemerkenswertesten bei den Arylidenaminen, welche im festen Zustand trotz ihrer den Azoverbindungen analogen Struktur farblos, in geschmolzenem Zustand aber stark gelb gefärbt sind. Bei einigen Aldazinen erfolgt beim Erhitzen eine Färbung und beim Abkühlen eine Entfärbung noch vor dem Schmelzen.

3 krystallinisch-feste Phasen, 1 krystallinisch-flüssige und 1 amorph-flüssige Phase.

Besonders wirksam hat sich der Zimtsäureesterrest in Kombination mit anderen ungesättigten Gruppen, N:N , $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ oder C:N erwiesen.

Das Kondensationsprodukt aus *p*-Amido-zimtsäureäthylester und 1.2-Kresolmethyläther-5-aldehyd gibt beim Erstarren der

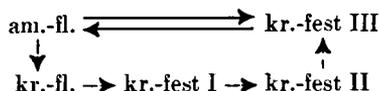
¹⁾ Vergl. Vorländer, Natur der Radikale, Ann. d. Chem. **320**, 99 [1902].

²⁾ Weselsky und Benedikt, Ann. d. Chem. **196**, 339 [1879].

³⁾ Vorländer und Meyer, Ann. d. Chem. **320**, 131 [1902].

⁴⁾ Willstätter und Benz, diese Berichte **39**, 3500 [1906].

amorph-flüssigen Schmelze zunächst Krystalltropfen, dann eine in dünner Schicht pseudoisotrope krystallinische Flüssigkeit. Wenn man diese unterkühlt, so erstarrt sie vollständig zur strahlig-sphärokrystallinischen festen Form I, welche bei sehr gelindem Anwärmen verzehrt wird von der strahlig-nadeligen, zwischen + Nicols etwas heller aussehenden festen Form II. Erhitzt man die krystallinisch-feste Form II stärker, so wird auch sie verzehrt von der in tafeligeu Prismen anschließenden festen Form III, die höher schmilzt als die beiden vorhergehenden, und die auch direkt aus der warmen amorphen Schmelze auskrystallisiert:



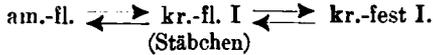
Das Kondensationsprodukt aus Amidozimtsäureester und α_1 -Naphtholäther- α_2 -aldehyd gab auffallenderweise keine gut sichtbare krystallinisch-flüssige Phase, doch sind die Verbindungen des Aldehyds mit Phenetidin und Anisidin (letztere weniger deutlich) krystallinisch-flüssig

3 krystallinisch-feste, 2 krystallinisch-flüssige Phasen und 1 amorph-flüssige Phase.

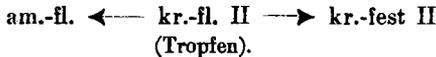
Ein wunderbares Gebilde ist der *p*-Azozimtsäure-äthylester, der aus *p*-Amidozimtsäureester mittels der Kupferoxydulreaktion darzustellen ist. Er liefert, wie ich gefunden habe, mindestens 3 feste und 3 flüssige Modifikationen. Beim Erhitzen des aus Weingeist umkrystallisierten, rotorangefarbenen, vollständig einheitlichen Präparats scheint zunächst eine Umlagerung in eine andere feste Phase (vielleicht krystallinisch-fest III) stattzufinden, doch ist dies nicht immer deutlich zu sehen; dann schmilzt das ganze Präparat zu einer krystallinischen Flüssigkeit (II), die in dünner Schicht dunkel und pseudoisotrop ist, in dickerer Schicht dagegen hell anisotrop aussieht und in Tropfen krystallisiert. Erhitzt man die krystallinische Flüssigkeit II allmählich stärker, so beginnt sie sich umzulagern in die krystallinisch-flüssige Phase I, welche (wie die anderen Zimtsäureesterderivate) in flüssigen Stäbchen krystallisiert und schließlich die Form einer flüssigen Krystallmasse annimmt¹⁾. Bei höherer Temperatur schmelzen diese flüssigen Krystalle I zur amorphen Flüssigkeit, die auch direkt bei raschem Erhitzen aus der krystallinischen Flüssigkeit II unter Umgehung von I hervorgeht.

¹⁾ Vergl. Fig. 5, Ztschr. für physikal. Chem. 57, 357 [1906].

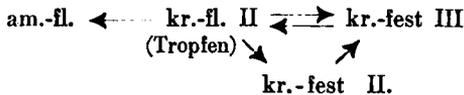
Läßt man umgekehrt die amorphe Flüssigkeit erkalten, so bildet sich aus ihr direkt nur die krystallinische Flüssigkeit I (Stäbchen) und daraus die krystallinisch-feste Form I, eine rundlich-fasrige, ziemlich dunkel erscheinende, feste Krystallmasse. Die krystallinische Flüssigkeit I (Stäbchen) steht enantiotrop mit der amorphen Flüssigkeit und der festen, faserigen Phase I in Beziehung:



Bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren, auch beim Aufdrücken auf die Schmelze der faserigen, festen Krystalle I verwandelt sich die stäbchenförmige krystallinische Flüssigkeit I zurück in die pseudoisotrope krystallinisch-flüssige Form II (Tropfen), die ihrerseits bei der Unterkühlung und beim Erstarren nicht die faserigen, festen Krystalle I, sondern eine neue krystallinisch-feste, tafelige Modifikation II liefert, die zwischen + Nicols heller ist als I. Die Verschiedenheit der krystallinisch-festen und krystallinisch-flüssigen Formen I und II ergibt sich daraus, daß I sowohl im festen, als auch im flüssigen Zustande viel höher schmilzt als II (Beobachtung neben einander) und ferner daraus, daß die krystallinische Flüssigkeit II (Tropfen) nicht mit der faserigen, festen Krystallmasse I, sondern mit den festen Tafeln II im Verhältnis steht:

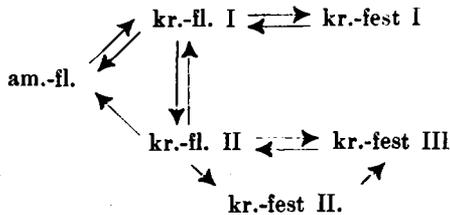


Diese krystallinisch-feste Phase II, ist außerdem dadurch von I zu unterscheiden, daß sie beim Erwärmen in eine dritte, in prismatischen Tafeln krystallisierende, feste Modifikation übergeht, die sich auch direkt aus der pseudoisotropen krystallinischen Flüssigkeit II bei Vermeidung von Unterkühlung bildet:



Der Schmelzpunkt von krystallinisch-fest III liegt bedeutend niedriger als der von krystallinisch-fest I, und wahrscheinlich zwischen krystallinisch-fest I und II. Beim Schmelzen kommt aus krystallinisch-fest III niemals die stäbchenförmige, krystallinische Flüssigkeit I, sondern stets die tropfenförmige und pseudoisotrope krystallinische Flüssigkeit II hervor. Ob krystallinisch-fest II direkt krystallinisch-flüssig II zu werden vermag, ohne vorhergehenden Übergang in krystallinisch-fest III, ist fraglich.

Das Gesamtbild der verschiedenen, bisher ermittelten Übergänge, die neben einander und hinter einander ohne jede tiefer gehende Zersetzung der Substanz verlaufen, ist folgendes:



Die sämtlichen festen und flüssigen Formen sind nicht nur im physikalischen, sondern auch im chemischen Sinne als Isomere aufzufassen.

Von all den vorstehend beschriebenen festen und flüssigen Modifikationen und ihren Übergängen ist bei der üblichen Methode der Schmelzpunktbestimmung nichts wahrzunehmen. Ich halte es daher bei chemischen Untersuchungen für unerlässlich, daß eine kleine Probe jeder Substanz auf einem Uhrglase geschmolzen und die Schmelze unter einem gewöhnlichen Mikroskop zum Krystallisieren gebracht wird. Man erkennt dabei nicht nur Verunreinigungen, sondern gewinnt auch ein oft unentbehrliches Merkmal für Identifizierung und Unterscheidung der Substanzen. Bei jeder, auch noch so geringfügigen Anomalie beim Schmelzen und Erstarren kann sich dann an die Vorprobe die genauere Untersuchung mit Objektträger, Deckgläschen und mit dem heizbaren Polarisationsmikroskop anschließen, dessen Gebrauch zwar vor mehr als 15 Jahren von O. Lehmann¹⁾ empfohlen wurde, dem Chemiker aber fremd blieb. Vielleicht ist die Zeit nicht allzu fern, wo das Mikroskop, das der wissenschaftlichen Chemie bisher kaum einen Fortschritt gebracht hat, zur Anerkennung kommt und neue zahllose Isomere zutage fördert.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

1. Substanzen, die beim Schmelzen oder beim Erstarren den kristallinisch-flüssigen Zustand annehmen, sind weit verbreitet unter den organischen Verbindungen und finden sich besonders bei vielen Arten von Benzolderivaten, z. B. bei Carbonsäuren, Estern, Phenoläthern, Ketonen, Aminen, Azinen, Arylidenaminen, Azo- und Azoxyverbindungen:

¹⁾ »Krystallanalyse« für Chemiker, Leipzig 1891. Vergl. auch F. Rinne, »Das Mikroskop im chemischen Laboratorium«, Hannover 1900.

Stickstoff-freie Verbindungen	stickstoffhaltige Verbindungen	kombiniert mit
Carbonsäuren: — COOH	Azoverbindungen: — N: N —	— O. CH ₃ — O. C ₂ H ₅
α -ungesättigte Säuren und Säureester: — C: C. COOH(R)	Azoxyverbindungen: — N—N— \ O /	— O. C ₃ H ₇ — O. CO. CH ₃
Ketone: — C(:O). CH ₃	Arylidenamine u. Azine: — C= N —	— O. CO. C ₆ H ₅ — O. COOC ₂ H ₅
α -ungesättigte Ketone: — C: C. C(:O). R	Arylidenoxamine: — C—N— \ O /	— NH ₂ — N(CH ₃) ₂
ungesättigte Phenoläther — C: C —	Nitrile: — C: N	— NO ₂ — C ₆ H ₅
Cholesterinderivate ¹⁾ — C: C —		

2. Der krystallinisch-flüssige Zustand ist abhängig von der chemischen Konstitution; folgende Faktoren wurden als maßgebend nachgewiesen:

a) Alphylierung und Acylierung der Hydroxyle.

Beweis: Verbindungen mit freien Phenolhydroxylen sind nicht krystallinisch-flüssig, werden aber krystallinisch-flüssig nach Ersatz des Wasserstoffs durch R (vergl. Tabelle). Esterifizierung der Carbonsäuren kann sowohl gegen als für den krystallinisch-flüssigen Zustand wirken.

b) Gegenwart ungesättigter Gruppen, C:O, C:C, C:N, N:N u. a.

Beweis: Der krystallinisch-flüssige Zustand verschwindet bei *p*-Methoxyzimtsäure + H₂ oder + Br₂, Anisalpropionsäure + H₂, Azoxyzimtsäureester + Br₄, Anisalanisidin + H₂ oder + HCN; bei Ersatz von OR durch Br, Cl, CH₃, CH(CH₃)₂ u. a. Er kehrt wieder bei Einführung der Doppelbindung bei Azoxybromzimtsäureester, Methoxybromzimtsäure.

c) Parastellung der oben in der Tabelle angeführten Gruppen.

Beweis: Prüfung der isomeren Azoxyphenoläther, Azoxybenzoesäureester, Azoxyzimtster, Oxyazine, Arylidenamine, α -ungesättigten Ketone.

3. Der Dimorphie und Polymorphie bei krystallinisch-festen Substanzen ist das Vorkommen der krystallinisch-flüssigen Phasen insofern

¹⁾ Durch Arbeiten von F. M. Jaeger sind auch krystallinisch-flüssige Derivate des Phytosterins bekannt geworden. Koninkl. Akad. Amsterdam 1907, 481, 483.

an die Seite zu stellen, als die Bildung der labilen krystallinischen Modifikation im flüssigen wie im festen Zustand von der Unterkühlung der Substanzen abhängt.

Beweis: Die krystallinisch-flüssigen Phasen sind in der großen Mehrzahl monotrop (gegen die krystallinisch-feste Form) und bilden sich nur aus der unterkühlten amorphen Schmelze, ebenso wie viele neu aufgefundene krystallinisch-feste Phasen. Die krystallinisch-feste Phase wird bei einigen Verbindungen ersetzt durch eine zweite krystallinisch-feste Form.

4. Es wurden Substanzen synthetisch dargestellt, die 2 verschiedene krystallinisch-flüssige Phasen neben einer oder mehreren krystallinisch-festen Phasen bilden.

N-Anisalamidoacetophenon, Anisalamidozimtsäureäthylester, Acetat des Oxyazobenzolacrylsäureesters, Azoxybromzimtsäureester, Azozimtsäureester.

5. Bei der Bildung mehrerer krystallinisch-fester Modifikationen ist im Gegensatz zu den krystallinisch-flüssigen keine bestimmte Beziehung zur chemischen Konstitution zu erkennen.

Beweis: Zwei krystallinisch-feste Formen gibt es ebensowohl bei *o*- wie *p*-Substitutionsprodukten; zuweilen werden die *o*-Verbindungen bevorzugt. Acylierung der freien Phenolhydroxyle ist nicht von Belang: Hydrochinon und Hydrochinonacetat. Auch der ungesättigte Zustand der Gruppen scheint nicht so ausschlaggebend zu sein, denn Cl, Br, CH₃ sind ebenso wirksam wie NO₂, C:C, CO.

6. Bei einem Präparat von Azoxybromzimtsäureester, welches aus dem Tetrabromid des Azoxyzimtsäureesters durch partielle Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Pyridin dargestellt war, wurden flüssige, vollständig klare Krystalle beobachtet und photographiert, die in ihren geraden Kanten und Winkeln, im Wachstumsvermögen und im optischen Verhalten festen Krystallen gleichen, bei Berührung aber zusammenfließen und sich beim Aufdrücken wie ein zähflüssiges Öl verhalten.

7. Die chemischen Untersuchungen liefern einen weiteren Beweis dafür, daß Flüssigkeiten, welche man bisher nur für amorph gehalten hat, wie feste Körper eine krystallinische Gestalt annehmen können und bestätigen somit die Schlußfolgerungen, welche O. Lehmann im Jahre 1889 aus seinen Versuchen mit Jodsilber und mit den von Reinitzer entdeckten Cholesterinderivaten gezogen hat¹⁾.

Experimentelle Einzelheiten über Darstellung und Eigenschaften der neuen krystallinisch-flüssigen Substanzen werden zunächst in den

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 462 [1889]. Ann. d. Physik 40, 401 [1890].

Dissertationen der HHrn. Peter Hansen (Arylidenamine, Azo- und Azoxyverbindungen), John Hulme (Aldazine, Ketazine, Methoxybromzimsäure), Richard Wilke (Azo- und Azoxyketone, Zimsäureester) und Ernst Wolferts (Phenyläther, Kresol- und Naphtholderivate) beschrieben.

**198. Richard Willstätter und Hans Veraguth:
Umlagerung von Chinon-phenylhydrazonen in Oxyazo-
verbindungen.**

(XII. Mitteilung über Chinoide.)

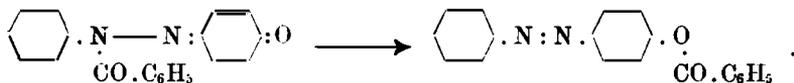
{Aus dem chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.}

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Das *p*-Oxyazobenzol und andere Oxyazokörper sind tautomer. Es ist noch nicht in einem einfachen Falle geglückt, die beiden desmotropen Formen, Chinonphenylhydrazon und Oxyazoverbindung, zu isolieren. Bei dem Fehlen der von den Strukturformeln geforderten Isomerie konnte die Anschauung von der chinoiden Natur der Azofarbstoffe Anklang finden; in den letzten Jahren hat diese Hypothese an Boden verloren¹⁾.

Die zwei möglichen Desmotropen sind in Reihen von Derivaten bekannt. Neben die längst bekannten Acylverbindungen des *p*-Oxyazobenzols hat W. McPherson²⁾ in einer schönen Untersuchung die isomeren acylierten Chinonphenylhydrazone gestellt, die bei der Einwirkung unsymmetrischer Acylphenylhydrazine auf Benzochinon entstehen. An diesen Hydrazonen McPhersons haben wir eine Beobachtung gemacht, die auf die Tautomerie des Oxyazobenzols neues Licht wirft.

Wenn man die trockne ätherische Lösung des Chinonbenzoylphenylhydrazons mit pulverförmigem Ätzkali in der Kälte schüttelt, so wandert die Benzoylgruppe an den Sauerstoff nach dem Schema:



¹⁾ Vergl. H. Goldschmidt und O. Löw-Beer, diese Berichte **38**, 1098 [1905].

²⁾ Diese Berichte **28**, 2414 [1895] und Amer. Chem. Journ. **22**, 364 [1899].