

schwach saurem Eiswasser gelöst und die nunmehr intensiv violettblaue Lösung durch ein Faltenfilter in verdünnte wäßrige Platinlösung hineinfiltrierte. Das

Chloroplatinat scheidet sich sofort in bronzeglänzenden Flocken aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{16}H_{11}N_2OCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 21.62. Gef. Pt 21.57, 21.22.

Das Chlorid zeigt die folgenden Reaktionen: Frisch dargestellt und noch feucht löst es sich in reinem Wasser von Zimmertemperatur mit intensiv violettblauer Farbe, während die stark mit Wasser verdünnte Lösung indigoblau erscheint. Tannierte Baumwolle wird indigoblau angefärbt; die Färbung ist ziemlich beständig, während sich die wäßrige Lösung langsam, d. h. innerhalb einiger Stunden, unter Bildung eines grauschwarzen Niederschlags entfärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelviolet und geht auf Eiszusatz in schmutzighlau und dann in violettblau über. Äther nimmt beim Schütteln mit der neutralen wäßrigen Lösung etwas Base mit roter Farbe auf, bedeutend mehr nach Zusatz von Natriumacetat. Immerhin bleibt die wäßrige Lösung zunächst blau und entfärbt sich nur langsam unter völliger Zersetzung des Farbstoffs. Die Basizität entspricht daher ziemlich genau derjenigen des bisher bekannten Isomeren¹⁾, welches ein Aminoderivat des Naphtho-phenazoniums ist.

Genf, 8. April 1907. Universitätslaboratorium.

265. D. Vorländer und A. Gahren: Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen.

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

(Eingegangen am 13. April 1907.)

Wenn man Anisaldehyd mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium kondensiert²⁾ und die rohe Anisal-propionsäure aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man aus den ersten Auszügen mit wenig heißem Wasser eine krystallinisch-flüssige Säure, Schmp. 133—152°, welche wir anfangs für eine einheitliche Substanz hielten. Da die Ausbeuten sehr gering sind, so kondensierten wir Anisaldehyd mit Propionsäureäthylester und Natrium, verseiften den rohen Anisal-propionsäureester mit Alkalilauge und fanden wieder dieselbe krystalli-

¹⁾ Zwei weitere neue Isomere sind in einer folgenden Mitteilung beschrieben.

²⁾ Perkin, Jahresber. 1877, 792.

nisch-flüssige Säure neben der bei 154° schmelzenden, nicht krystallinisch-flüssigen Anisalpropionsäure. Doch ergab sich nun, daß der Ester der Anisalpropionsäure nur im rohen Zustande zur krystallinisch-flüssigen Säure verseift wird, aber nicht nach wiederholtem Ausschütteln mit Natriumbisulfit (zur Entfernung des unveränderten Anisaldehyds) und nicht nach der Vakuumdestillation. Die krystallinisch-flüssige Säure ist eine Mischung von Anissäure (Schmp. 184°) und α -Anisalpropionsäure (Schmp. 154°); von denen jede allein im reinen Zustande nicht krystallinisch-flüssig ist. Stellt man sich durch Verreiben abgewogener Mengen der beiden Säuren Mischungen verschiedenen Gehaltes her, so findet man das Säuregemisch innerhalb weiter Grenzen krystallinisch-flüssig, am vollständigsten zwischen 65 % der einen und der anderen Säure. Ohne zu verreiben, kann man auch Proben der Säure neben einander schmelzen; an der Berührungsstelle erkennt man die leicht sublimierenden, langen, zuweilen gekrümmten Nadeln der Anissäure, die vierseitigen Tafeln der Anisalpropionsäure, dann die zunächst isotrope Schmelze zwischen beiden und beim Abkühlen die in Tropfen krystallisierende, oft auch pseudoisotrope Flüssigkeit, welche schließlich zu festen Nadelbüscheln erstarrt. Je dünner die Schmelze zwischen Deckglas und Objektträger ausgebreitet ist, um so deutlicher kann man den krystallinisch-flüssigen Zustand erkennen. An dickeren Schmelzen vollständig krystallinisch-flüssiger Gemische glauben wir zwei krystallinisch-flüssige Schichten gesehen zu haben. Der Fall könnte eintreten, wenn Lösungen von wenig Anissäure in Anisalpropionsäure und auch umgekehrt von wenig Anisalpropionsäure in überschüssiger Anissäure beide krystallinisch-flüssig werden und nur teilweise mit einander mischbar sind wie Wasser und Äther. Die Krystalltropfen der Mischung zeigen weißgelb-blauen Pleochroismus bei Beobachtung mit Polarisator und Drehung des Objekts.

Die Schmelzpunkte des krystallinisch-flüssigen Gemenges sind natürlich sehr verschieden und nähern sich, je nachdem man die in Wasser mehr oder weniger löslichen Teile prüft, bald dem Schmelzpunkte der einen, bald dem der anderen Säure. Eine Verbindung beider von konstanter Zusammensetzung haben wir nicht isoliert. Da aber die festen Mischkrystalle von anderem Habitus sind als die Krystalle der einzelnen Säuren, so ist eine Verbindung beider nicht ausgeschlossen.

Die Erscheinung, daß zwei an sich nicht deutlich krystallinisch-flüssige Substanzen beim Zusammenschmelzen krystallinisch-flüssig werden, hat O. Lehmann ¹⁾ im vergangenen Jahre an einer Mischung

¹⁾ Ann. d. Physik [4] 21, 181 [1906].

von *p*-Azoanisol und *p*-Azophenetol beobachtet. Mit unserem Säuregemenge hat diese Mischung insofern eine Ähnlichkeit, als die zwei Komponenten beider eine liquokrystalline chemische Konstitution haben¹⁾. Wir stellten ferner von folgenden Säuren krystallinisch-flüssige Mischungen her:

Anissäure, geschmolzen mit

1. α -Anisalbuttersäure²⁾ (Schmp. 124°),
2. Acetyl-*p*-oxybenzoesäure³⁾ (Schmp. 186°),
3. Benzoyl-*p*-oxybenzoesäure (Schmp. 220—222°),
4. Carboxäthyl-*p*-oxybenzoesäure (Schmp. 150°),
5. Piperonylacrylsäure,
6. *p*-Methoxyphenylpropionsäure,
7. Piperinsäure,
8. Sorbinsäure.

α -Anisalpropionsäure, geschmolzen mit

9. Äthyl-*p*-oxybenzoesäure (Schmp. 194°),
 10. 1,2-Kresolmethyläther-5-carbonsäure⁴⁾,
 11. Terephthaläthylestersäure (Schmp. 165°),
 12. Zimtsäure,
 13. α, β -Hydropiperinsäure,
- ferner mit 5, 6 und 7.

Aus den Versuchen 5, 7, 8, 12 und 13 folgt, daß zur Entstehung der krystallinisch-flüssigen Mischung nicht notwendig beide Säuren liquokrystallinisch konstituiert sein müssen, sondern nur eine. Doch ist die Konstitution der Beimischung nicht ohne jeden Einfluß, was aus negativen Versuchen mit folgenden Säuren und aus dem Vergleich dieser mit den entsprechenden, oben genannten Säuren zu schließen ist:

Benzoesäure, *p*-Oxybenzoesäure, β - γ -Hydropiperinsäure, α -Anisylpropionsäure⁵⁾ (Schmp. 36°), *p*-Methoxyhydrozimtsäure, Hydrozimtsäure, α -Methylzimtsäure, Furfuracylsäure, Phenylpropionsäure, Crotonsäure, Anisalpropionsäureester (Äthylester, Sdp. ca. 190°, 15 mm; Methylester, Schmp. 41°), Anissäuremethylester, Piperonylacrylsäureäthylester, Piperinsäureäthylester.

Die Erscheinung kommt nicht sehr häufig vor. Bei Azinen und α -ungesättigten Ketonen haben wir vergebens nach krystallinisch-flüssigen Mischungen gesucht. Mit der Bildung von Emulsionen hat die Entstehung der krystallinischen Flüssigkeiten durch Mischung keine Ähnlichkeit. Eine Emulsion — Phenol und Wasser — zeigt nur eine äußerst schwache Doppelbrechung bzw.

¹⁾ Vorländer, diese Berichte **39**, 803 [1906]; **40**, 1415 [1907].

²⁾ Perkin, loc. cit. ³⁾ Klepl, Journ. für prakt. Chem. [2] **28**, 211.

⁴⁾ Gattermann, diese Berichte **31**, 1151 [1898].

⁵⁾ Aus Anisalpropionsäure und Natriumamalgen.

Aufhellung der Phenoltröpfchen zwischen + Nicols und keinen Pleochroismus bei Betrachtung mit Polarisator. Die neuere Emulsionshypothese¹⁾, welche trotz des gegen sie sprechenden, umfangreichen Beweismaterials noch immer Anhänger hat²⁾, könnte erst dann von Bedeutung für den Gegenstand werden, wenn es gelänge, aus wirklichen Emulsionen wenigstens eine der charakteristischen Eigenschaften krystallinischer Flüssigkeiten nachzumachen, vor allem die klaren (!) flüssigen Krystalle selbst.

p-Acetoxy- und *p*-Benzoyloxy-benzoesäure sind auch für sich (ohne gemischt zu werden) krystallinisch-flüssig an unterkühlten Tropfen³⁾. Diese Beobachtung ist vom chemischen Standpunkt interessant, weil bei diesen einfachen Derivaten der *p*-Oxybenzoesäure (wie bei Anissäure) Stereoisomerie unmöglich ist. Wir können hier keine stereomeren Formeln konstruieren, falls man nicht eine *syn*- und *anti*-Stellung des Carbonylsauerstoffs im Carboxyl und Acyl annehmen will, was aber sehr unwahrscheinlich und für Anissäure nicht passend ist. Auch für die Isomerie innerhalb des festen Aggregatzustandes — Existenz mehrerer krystallinisch-fester Formen ein und derselben chemischen Verbindung — sind Struktur- und Stereoisomerie auszuschließen.

Hr. Prof. O. Lehmann teilte uns mit, daß er die in diesen Berichten 40, 1422 [1907] ausführlicher beschriebene zweite krystallinisch-feste Modifikation des Azoxyanisols bereits früher beobachtet und in der Ztschr. für Krystallogr. 18, 466 und in Wied. Ann. d. Physik 41, 533 [1890] kurz erwähnt habe. Diese Angaben waren uns leider entgangen.

¹⁾ Krystallinische Flüssigkeiten sind Emulsionen von Isomeren unbekannter Art (früher Emulsionen von Verunreinigungen).

²⁾ Vergl. z. B. Chem. Zentralbl. 1907 I, 469.

³⁾ Sie sind gegen die feste Phase monotrop, und durch Mischung werden sie enantiotrop.