

266. D. Vorländer: Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand.

[Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 13. April 1907.)

Obleich die zahlreichen krystallinisch-festen und krystallinisch-flüssigen Isomeren sich einstweilen nicht den verschiedenen Arten von Stereoisomerie und Strukturisomerie unterordnen lassen, so ist doch die molekulare Struktur neben anderen Faktoren von Bedeutung für den krystallinisch-flüssigen Zustand. Die bisher erhaltenen Resultate¹⁾ deuten darauf hin, daß der krystallinisch-flüssige Zustand durch eine möglichst lineare Struktur des Moleküls hervorgerufen wird.

1. Von den Benzolderivaten haben nur die Para-Disubstitutionsprodukte eine geradlinige Struktur. Man findet dementsprechend die krystallinisch-flüssigen Substanzen bei diesen und nicht bei den *m*- und *o*-Derivaten, wo die Substituenten mit Bezug auf den Mittelpunkt des regulären Benzolsechsecks einen spitzen oder stumpfen Winkel bilden.

2. Sobald zu den beiden Para-Substituenten ein dritter Substituent hinzutritt, wird die Gerade geknickt bzw. verzweigt und der krystallinisch-flüssige Zustand damit verhindert. Die auffallendste Regelmäßigkeit dieser Art fand ich bei den Aldehydderivaten: nur die des Para-Oxybenzaldehyds sind krystallinisch-flüssig, und wenn ein zweites OR hinzukommt, so hört der krystallinisch-flüssige Zustand auf. Auch die Furfurolverbindungen sind trotz des Sauerstoffgehaltes, der starken Färbung und großen chemischen Aktivität nicht krystallinisch-flüssig. Die Beziehungen gelten in der Reihe der Azine aus Anisaldehyd, Piperonal, Veratrylaldehyd, Furfurol ebenso wie bei den Arylidenaminen, Zimtsäuren und den ungesättigten Ketonen aus denselben Aldehyden, sind also keinesfalls zufällige. Durch Methyl in Kresolderivaten und durch Einführung von Naphthalin an die Stelle des Benzols wird der krystallinisch-flüssige Zustand gehindert, doch nicht ganz aufgehoben.

3. Je mehr die Struktur nach der Länge des Moleküls ausgedehnt wird, um so günstiger ist sie für den krystallinisch-flüssigen Zustand. Die Verbindungen $\text{RO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OR}$ oder $\text{RO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ u. a. sind im Gegensatz zu den kürzeren $\text{RO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{RO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ krystallinisch-flüssig. Befindet sich eine der endständigen Gruppen OR in *m*- oder

¹⁾ Diese Berichte 40, 1415 [1907]; 39, 803 [1906].

o-Stellung, so wird die krystallinisch-flüssige Phase vernichtet (vergl. 1). Man könnte die Verhältnisse auch auf eine ungleichförmige Energieverteilung¹⁾ zurückführen.

4. Infolge von Verzweigung der Kohlenstoffkette sind die α -Substitutionsprodukte der *p*-Methoxyzimtsäure²⁾ für sich nicht krystallinisch-flüssig, während die Säure nach van Romburgh³⁾ eine enantiotrop krystallinisch-flüssige Phase gibt. Die liquokrystallinen Eigenschaften fehlen bei α -Brom-⁴⁾, Methyl-, Äthyl-, Phenyl- und sogar bei α -Oxäthyl-*p*-methoxyzimtsäure (Schmp. 115°; dargestellt aus Anisaldehyd und Äthoxyessigester).

5. Bei Vergleich von Normalvaleryl- mit Isovaleryl-Cholesterin hat F. M. Jäger⁵⁾ gefunden, daß das Existenzgebiet der krystallinisch-flüssigen Phase bei dem verzweigten Isovaleryl sehr klein, bei Normalvaleryl groß ist. Eine solche Wirkung der Verzweigung ist indessen nicht immer zu beobachten, vielleicht dann, wenn sie im Verhältnis zu der überwiegend linearen Gestalt der anderen Molekülteile wenig ausmacht (Acyloxybenzalazine).

6. Bei Verbindungen mit freiem Phenolhydroxyl existieren keine krystallinisch-flüssigen Phasen. Bei Tautomerie bzw. Verschiebung und Umlagerung des Wasserstoffs besteht eine Unsicherheit in der Energieverteilung, welche den Molekülen jede beliebige Lage zueinander und keine bestimmte Richtung geben wird. Beseitigt man den tautomeren Wasserstoff durch Alphylierung oder Acylierung, so erhält das Molekül die zur Bildung der krystallinisch-flüssigen Phase erforderliche Stabilität. Von allen Alphylen hat Äthyl die längste lineare Struktur, und es hat neben den anderen Radikalen auch eine besonders günstige liquokristalline Wirkung (Azoxybenzoesäureester). Von der verschiedenen Wirkung der Aryle und der einzelnen Acyle kann man sich allerdings kaum eine Vorstellung machen.

Die chemischen Untersuchungen treffen auf diesem Gebiete zusammen mit Ansichten, welche O. Lehmann seit Jahren vertritt⁶⁾. Nach Lehmann liegt die Ursache für die Existenz der krystallinisch-festen und -flüssigen Modifikationen nicht in der Art der Aggregation

1) Ann. d. Chem. **341**, 1 [1905].

2) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

3) Verhandl. Akad. d. Wissenschaften, Amsterdam **1900**.

4) Bei Abspaltung von Bromwasserstoff aus Methoxyzimtsäure-dibromid mit Natriumalkoholat wurden von John Hulme zwei monobromierte Methoxyzimtsäuren erhalten, von denen die eine krystallinisch-flüssig war.

5) Rec. Trav. Chim. **25**, 344 [1906].

6) Wied. Ann. d. Physik **40**, 410, 412, 422 [1890]; ebenda [4] **8**, 917 [1902]; **20**, 77 und **21**, 383 [1906]. Kosmos **1907**, 9.

der Moleküle, sondern in der Beschaffenheit der Moleküle selbst, also in deren Konstitution und Änderung. Die Doppelbrechung im kristallinisch-flüssigen Zustand wird verursacht durch die Anisotropie des Moleküls. Er vergleicht die Moleküle der kristallinischen Flüssigkeiten mit Drahtstücken oder Blättchen, welche sich beim Schütteln alle in Parallelrichtung stellen, während die Moleküle der amorphen isotropen Flüssigkeiten kugelförmig sind.

Die oben aufgeführten Resultate scheinen mir in der Tat einen experimentellen Beweis für diese Theorie zu enthalten. Aus der linearen Gestalt der Moleküle ergibt sich die Parallelrichtung derselben, die Anisotropie der Flüssigkeit. Wenn dagegen die Gestalt winkelförmig wie bei *m*- und *o*-Derivaten oder sonst verzweigt ist, so werden die Moleküle sich drehen, jede beliebige Lage zueinander einnehmen oder auch kugelförmig werden und dann isotrop erscheinen. Die Anisotropie des Moleküls wird bis zu einem gewissen Grade durch die Strukturformeln der kristallinisch-flüssigen Substanzen veranschaulicht.

Die chemische Struktur ist eine möglichst einachsige. Daß auch die flüssigen Krystalle einachsig sind, folgt für Krystalltropfen aus den bekannten Untersuchungen von Lehmann¹⁾ und aus der Erscheinung der Pseudoisotropie, welche zuerst von Lehmann¹⁾ an Mischungen überhitzter Substanzen beobachtet wurde²⁾. Der Pseudoisotropie flüssiger Krystalle entsprechen nach Lehmann die festen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Krystallplatten, die in der Richtung der Achse betrachtet werden. Für kristallinisch-flüssige Stäbchen ergibt sich die Einachsigkeit aus den von mir aufgefundenen, wahrscheinlich tetragonalen, flüssigen Krystallen³⁾ mit geraden Kanten und Winkeln.

¹⁾ O. Lehmann, Flüssige Krystalle, Leipzig 1904.

²⁾ Pseudoisotropie bei reinen einheitlichen Verbindungen: Vorländer, Ztschr. physik. Chem. **57**, 360 [1906].

³⁾ ebenda, S. 363.