

des Benzolkerns, und zwar dient diese Bemerkung zur Verdeutlichung der Art der Ortsisomerie der beiden Oxy-toluchinoxaline; ein tatsächlicher Vorgang (wie Hr. Motylowski anzunehmen scheint) ist damit nicht gemeint.

Das von Motylowski beschriebene Oxydationsprodukt des Oxy-dihydrochinoxalins vom Schmp. 269° ist, worauf ich noch aufmerksam mache, sehr wahrscheinlich identisch mit dem 2-Oxy-chinoxalin vom Schmp. 265°, welches ich Ann. d. Chem. 292, 248 beschrieben habe.

Freiburg i. B.

352. D. Vorländer: Über durchsichtig klare, krystallinische Flüssigkeiten.

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

(Eingegangen am 11. Mai 1908.)

Seit der ersten Entdeckung einer doppelbrechenden, krystallinischen Flüssigkeit am Benzoylcholesterin durch F. Reinitzer und O. Lehmann hat das trübe Aussehen dieser Flüssigkeiten Anlaß zu Bedenken und zu Einwänden gegen die krystallinische Beschaffenheit gegeben. Die Annahme Tammanns, daß die Doppelbrechung der Flüssigkeiten durch Suspension von fein verteilten Beimengungen bzw. durch Verunreinigungen der Substanzen verursacht werde (ältere Emulsionshypothese), konnte zwar R. Schenck endgültig widerlegen, aber die Einwände fanden fortgesetzt neue Nahrung, da auch die in jüngster Zeit gefundenen zahlreichen krystallinischen Flüssigkeiten stets eine Trübung zeigen, welche Tammann und Nernst durch eine Emulsion oder ein Gemisch von Isomeren unbekannter Art zu deuten versuchen (neuere Emulsionshypothese).

Infolge der Darlegungen Nernsts in der letzten Auflage des »Lehrbuches der theoretischen Chemie« (1906—1907) ist besonders E. Bose hervorgetreten mit Arbeiten über die »sogenannten« krystallinischen Flüssigkeiten, Abhandlungen, in denen hinter dem Worte »sogenannt« die Emulsionshypothesen verborgen sind. Man kann indessen nicht sagen, daß die Gegner mit ihren Einwänden vom Glück begünstigt würden; denn erstens ist die krystallinische Beschaffenheit der Flüssigkeiten auf Grund der übereinstimmenden Ergebnisse physikalischer, physikalisch-chemischer und chemischer Forschungen einwandfrei bewiesen, und zweitens bedarf das trübe Aussehen der doppelbrechenden Flüssigkeiten keiner besonderen Hypothese. Der Chemiker kommt oft in die Lage, zu beobachten, wie eine Schmelze

krystallinisch erstarrt, und er wird es selbstverständlich finden, daß eine farblose, klare Flüssigkeit beim Erkalten nicht zu einem klaren Krystall, sondern zu einer weißen, undurchsichtigen Krystallmasse erstarrt. Eine krystallinische Flüssigkeit verhält sich ebenso, ist demnach gewöhnlich nicht klar und durchsichtig, sondern trübe. Die Trübung beruht nicht auf einer Inhomogenität in der chemischen Zusammensetzung oder auf Anwesenheit verschiedener Phasen, sondern sie ist eine natürliche Folge der Lichtbrechung an den einzelnen, verschieden gerichteten, anisotropen Krystallen oder Krystallfragmenten. Einschlüsse von Fremdkörpern und Luftblasen kommen dabei nicht in Frage. Bedenklich ist an den Arbeiten von Bose, daß lediglich theoretische, noch zu beweisende Annahmen für die Emulsionshypothese sprechen sollen, daß aber kaum ein Versuch mit Emulsionen ausgeführt wurde, um deren Ähnlichkeit mit den krystallinischen Flüssigkeiten darzutun.

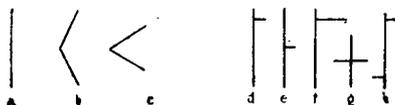
Mit Rücksicht auf die genannten Einwände ist es nicht unwesentlich, daß ich gemeinsam mit Hrn. W. Kasten eine Form krystallinischer Flüssigkeiten aufgefunden habe, welche jene viel diskutierte Trübung nicht hat. Die neuen doppelbrechenden, krystallinischen Flüssigkeiten sind wie Wasser klar und durchsichtig, wenn man sie auf einer Glasplatte oder zwischen zwei Glasplatten ausbreitet, sehr zähflüssig wie ein dicker Zuckersaft, doch nicht fadenziehend, und sie erweisen sich unter dem Ultramikroskop als frei von jeder Trübung, Beimengung oder Suspension. Die Klarheit ist eine so vollkommene, daß ich die Schmelze zuerst für amorph und optisch isotrop hielt; eine Entscheidung brachte aber sogleich die Untersuchung im konvergenten polarisierten Licht, wobei die sehr starke Doppelbrechung der klaren Schmelze an prachtvollen, ganz einachsigen Interferenzfiguren kenntlich wurde. Die klare Flüssigkeitsschicht verhält sich so wie ein klarer Dünnschliff, der aus einem einzigen durchsichtigen Quarz- oder Kalkspatkrystall senkrecht zur Hauptachse geschnitten ist.

Die molekulare Gestalt der krystallinisch-flüssigen Substanzen.

Die vielfachen Beziehungen, die zwischen dem krystallinisch-flüssigen Zustande und der chemischen Konstitution nachgewiesen wurden¹⁾, führten zwanglos zu dem Resultat, daß die Anisotropie der Flüssigkeiten bedingt wird durch die molekulare Gestalt der krystal-

¹⁾ Diese Berichte 39, 803 [1906]. Ztschr. für physikal. Chem. 57, 357 [1906]. Diese Berichte 40, 1415, 1966 [1907].

linisch-flüssigen Substanzen¹⁾. Die molekulare Gestalt ist eine lineare, das Molekül muß eine möglichst lange Struktur haben, um kristallinisch-flüssig zu sein. Die Gestalt der flüssigen Krystalle ist der der Moleküle ähnlich, sie ist optisch einachsig, wie die Systembestimmungen ergeben haben²⁾. In einfachster Weise könnte man das kristallinisch-flüssige Molekül darstellen durch eine gerade Linie a, die ebensowohl für die aliphatischen langen Ketten³⁾, als auch für die aromatischen Paradisubstitutionsprodukte paßt. Die Winkel b und c lassen erkennen, warum *m*- und *o*-Disubstitutionsprodukte nicht kristallinisch-flüssig werden. Erhält die lineare Hauptkette a einen seitlichen Substituenten in d, e oder f, so muß die Stellung des seitlichen Astes am Ende oder in der Mitte der Kette, sodann die Länge der Seitenkette in Bezug auf die Länge der Hauptkette den kristallinisch-flüssigen Zustand beeinflussen. Kreuzförmige Struktur g und mehrere Seitenketten h müssen denselben wesentlich beeinträchtigen oder ganz hindern.



Diese theoretischen Annahmen waren der experimentellen Prüfung zugänglich und konnten im allgemeinen als zutreffend bewiesen werden. Der kristallinisch-flüssige Zustand gehört als eine Folge der molekularen Gestalt zum Gebiete der Stereochemie, wenn auch die verschiedenen polymorphen flüssigen und festen Formen keine Stereoisomeren sind⁴⁾. Ein Beweis für die Wirkung der räumlichen Gestalt ergab sich aus dem Studium der verschiedenen Paradisubstitutionsprodukte. Der kristallinisch-flüssige Zustand findet sich bei kohlenstoff-, sauerstoff-, halogen- oder stickstoffhaltigen Paradisubstitutionsprodukten, und in gleicher Weise wird die optische Aktivität der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen von sauerstoffhaltigen und kohlenstoffhaltigen wie von stickstoffhaltigen Gruppen und Halogenen verursacht. Während aber die Drehung der Polarisations-ebene und die Asymmetrie bedingt werden durch eine weitgehende Verzweigung der Kette, wird der liquokristalline Zustand herabgedrückt durch die Verzweigung und durch eine der Kugelgestalt sich

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1970, 4527 [1907]. Monographie über »kristallinisch-flüssige Substanzen« (Stuttgart, Enke 1908; Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge, Bd. **12**, Nr. 9/10, 1907).

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **61**, 166 [1907].

³⁾ Kürzlich habe ich aus Paraffin mit wenig Olivenöl doppelbrechende flüssige Krystalle erhalten.

⁴⁾ Vergl. »Kryst.-flüssige Substanzen« S. 42 u. f.

nähernde Struktur; er bedarf vielmehr der stäbchenförmigen Gestalt, welche auch den flüssigen Krystallen zukommt. Die Cholesterinderivate vereinigen in sich beide Eigenschaften: sie sind krystallinisch-flüssig und auch optisch-aktiv; ihre Strukturformel müßte also außer der asymmetrischen Gruppe eine lange Hauptkette enthalten. Die Synthese von Substanzen bestimmter Struktur, die optisch-aktiv und zugleich krystallinisch-flüssig sind, haben wir kürzlich durch Darstellung optisch-aktiver Arylidenamino-zimtsäure-amyloster verwirklicht. Im Gegensatz zu allen anderen Estern und besonders zu isomeren Isoamyloestern haben die aktiven Amyloster wie die Acylcholestere die Eigenschaft, im kryst.-flüssigen Zustand farbig zu schillern. Die Zirkularpolarisation der krystallinischen Flüssigkeiten erreicht in Anisalamino-zimtsäure-, Anisalamino- α -methylzimtsäure- und Äthoxybenzalamino- α -äthylzimtsäure-akt.-amyloster Werte, die man bisher für unmöglich gehalten hat. Die Drehung ist etwa zwei- bis dreihundertmal so groß als die des Quarzes. Eine homogene Schmelze gleicher Teile der beiden Anisalamyloster ergibt nach vorläufigen Messungen im Natriumlicht bei Zimmertemperatur einen Drehungswinkel von $+5300^\circ$ für 1 mm Schichtdicke ($+106^\circ$ für 0.02 mm Schicht zwischen planparallelen Glasplatten). Der kleinste Wert war $+4800^\circ$, der größte $+5600^\circ$ (Quarz dreht 21° für 1 mm Plattendicke). Die positive Drehungsrichtung ergibt sich mit Sicherheit aus der Reihenfolge der Polarisationsfarben zwischen gekreuzten Nicols. Der Winkel ist wie bei anderen aktiven Substanzen abhängig von der Temperatur und von der Farbe des Lichts; er wird in der Reihenfolge blau, grün, gelb, rot kleiner. Bei der geringsten Bewegung und beim Druck geht im gewöhnlichen weißen, reflektierten Licht ein Feuerschein durch diese neuen Flüssigkeiten; sie blitzen auf und schillern beim Verreiben zu dünnen Schichten in allen Farben, vornehmlich blauviolett und rot. Ihre Lösungen sind dagegen optisch indifferent und nur schwach rechtsdrehend. Das Farbenschillern wird demnach hervorgerufen durch optische Aktivität im krystallinisch-flüssigen Zustand¹⁾.

Die Beziehungen zwischen chemischer Struktur und liquokrystallinen Eigenschaften lassen erkennen, warum unter den anorganischen Verbindungen doppelbrechende Flüssigkeiten bisher nicht aufgefunden wurden: Die anorganischen Salze sind entweder zu einfach zusammengesetzt, oder sie entfernen sich bei komplexer Struktur wahrscheinlich weit von der Kettenform, wie sie den Kohlenstoffverbindungen eigen ist. Die früher oft erwogenen linearen Struktur-

¹⁾ »Kryst.-flüssige Substanzen« S. 37.

formeln anorganischer Salze $K-O-O-N=O$ oder $K-O-O-O-O-Cl$ sind gewiß unrichtig.

Der verschiedene Grad des krystallinisch-flüssigen Zustandes läßt sich zahlenmäßig nicht genau ausdrücken. Eine ungefähre Reihenfolge mit zunehmender Stärke wurde in der Weise ermittelt, daß jeder Übergang einer niederen Stufe zur nächst höheren von 0 bis 6 durch die gleiche Änderung der chemischen Struktur, z. B. durch Einführung der Kohlenstoffdoppelbindung, bewirkt werden konnte:

0. Die Substanz ist im flüssigen Zustande amorph und optisch isotrop.
1. Die Substanz wird beim Schmelzen oder Erstarren auch in kleinsten Tröpfchen nicht krystallinisch-flüssig, läßt aber eine krystallinisch-flüssige anisotrope Phase nach der Mischung mit anderen Substanzen erkennen.
2. Die Substanz wird in Form kleiner Tröpfchen (Beobachtung bei stärkerer Vergrößerung) beim Erstarren deutlich monotrop krystallinisch-flüssig.
3. Größere zusammenhängende Massen der Substanz erstarren monotrop krystallinisch-flüssig; oft mit unbewaffnetem Auge an einer zwischen Objektträger und Deckglas ausgebreiteten Schmelze besonders gut zu sehen.
4. Die Substanz bildet zwei krystallinisch-feste Formen, von denen die eine enantiotrop kryst. schmilzt, während die andere zur kryst.-flüssigen Phase im monotropen Verhältnis steht.
5. Die Substanz ist enantiotrop krystallinisch-flüssig, wird also beim Schmelzen und beim Erstarren krystallinisch-flüssig, doch ist das Existenzgebiet der krystallinisch-flüssigen Phase klein.
6. Substanzen mit großem, zuweilen mehr als 100° betragendem Existenzgebiet der enantiotropen krystallinisch-flüssigen Phase.

Nachdem die Prüfung von Substitution und Verzweigung am Benzolkern zu einem gewissen Abschluß gelangt ist¹⁾, haben wir unsere Untersuchungen der Verzweigung von Seitenketten zugewandt. Die neuen klaren krystallinischen Flüssigkeiten fanden wir bei der Kondensation von Anisaldehyd, Äthoxy-benzaldehyd und Phenyl-benzaldehyd mit α -substituierten *p*-Amino-zimtsäureestern: z. B. $C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH:C.COOC_2H_5$. Die α -al-

CH_3

kylierten Zimtsäuren entsprechen den Figuren d und f (S. 2035). Durch den seitlichen α -Substituenten wird in Übereinstimmung mit der Theorie das Existenzgebiet der krystallinisch-flüssigen Phase verringert, und zwar um so stärker, je länger die Seitenkette im Verhältnis zur Hauptkette und je kürzer die Hauptkette ist; dann, je öfter die Seitenkette im Molekül vorkommt (Vergleich von d mit f und von d mit h). Nach Beobachtungen von Hrn. W. Kasten haben die neuen Verbindungen, die in den Tabellen zum Vergleich unter den unverzweigten Stammsubstanzen stehen, folgende Schmelzpunkte:

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4527 [1907]. »Kryst.-flüssige Substanzen« S. 57 u. f.

Tabelle 1.

Para-Substituent	Zimtsäure	α -Substituent
— OCH ₃	enantiotr. kr.-fl. 1. Schmp. 170°; 2. Schmp. 186° (van Romburgh).	—
— OCH ₃ — OCH ₃ — OCH ₃	nur in Mischung kr.-fl. in Mischung kr.-fl. in Mischung kr.-fl.; vielleicht existiert eine isomere Säure, die enantiotr. kr.-fl. ist (Hulme).	— CH ₃ — C ₂ H ₅ — Br
— OCH ₃ — OCH ₃	nicht kr.-fl. (Gahren). nicht kr.-fl.	— O C ₂ H ₅ — C ₆ H ₅
— O C ₂ H ₅	enantiotr. kr.-fl. 1. Schmp. 192°; 2. Schmp. 197° (Wolferts).	—
— O C ₂ H ₅	monotr. kr.-fl. Schmp. 168° (Wolferts).	— CH ₃

Tabelle 2.

Para-Substituent	Benzalamino-zimtsäure	α -Substituent	Ester
— OCH ₃	2 kr.-fl. Phasen, davon eine enantiotrop pseudoisotr., eine andere monotrop. Stäbchen. Schmp. 155—176° (R. Wilke).	—	CH ₃
— OCH ₃	3 enantiotr. kr.-fl. Phasen: 1. Schmp. 106°; 2. Schmp. 109°; 3. Schmp. 117°; 4. Schmp. 138° (R. Wilke).	—	C ₂ H ₅
— OCH ₃	3 kr.-fl. Phasen, davon 2 enantiotrop; Schmp. 58—76° (Wolferts).	—	<i>n</i> -C ₄ H ₉
— OCH ₃	2 kr.-fl. Phasen, enantiotr.; Schmp. 52—90°: krystallisiert aus Petroläther erst flüssig, dann fest (Wolferts).	—	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁
— OCH ₃	4 kr.-fl. Phasen, davon 3 enantiotrop und 2 stark zirkularpolarisierend; Schmp. 49—90°; kryst. aus Petroläther erst flüssig, dann in festen Nadeln (Wolferts).	—	<i>akt</i> -C ₅ H ₁₁
— OCH ₃	eine monotr. kr.-fl. Phase an kleinen Tropfen; Andeutung von 2. kr.-fl. Phase bei hinreichender Unterkühlung; Schmp. 133°.	— CH ₃	CH ₃
— OCH ₃	eine enantiotr. kr.-fl. Phase. 1. Schmp. 89°; 2. Schmp. 93°; 2 feste Phasen.	— CH ₃	C ₂ H ₅
— OCH ₃	kaum kr.-fl. Schmp. 60—61°.	— C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
— OCH ₃	nicht kr.-fl. Schmp. 108°.	— C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
— OCH ₃	enantiotrop kr.-fl. 1. Schmp. 50°; 2. Schmp. 85°.	— CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇
— OCH ₃	monotr. kr.-fl. Schmp. 58°.	— CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉
— OCH ₃	monotr. kr.-fl. Schmp. 46—47°.	— CH ₃	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁
— OCH ₃	2 oder 3 kr.-fl. Phasen, davon 1 enantiotrop und 2 stark zirkularpolar. Schmp. 60—63°.	— CH ₃	<i>akt</i> -C ₅ H ₁₁
— OCH ₃	nicht kryst. erhalten.	— C ₂ H ₅	<i>akt</i> -C ₅ H ₁₁

Tabelle 3.

Para-Substituent	Benzalamino-zimtsäure	α -Substituent	Ester
— O C ₂ H ₅	2 oder 3 kr.-fl. Phasen, enantiotrop; 2 feste Phasen. Schmp. 130—187° (R. Wilke).	—	CH ₃
— O C ₂ H ₅	2 oder 3 kr.-fl. Phasen, enantiotr. Schmp. 109—153° (R. Wilke).	—	C ₂ H ₅
— O C ₂ H ₅	2 kr.-fl. Phasen, enantiotr. Schmp. 68°, 88°, 125°; kryst. aus Petroläther erst flüssig, dann fest (Wolferts).	—	n-C ₄ H ₉
— O C ₂ H ₅	1 oder 2 kr.-fl. enantiotrope Phasen; Schmp. 81—137°; flüssig-kryst. aus Aceton-Wasser; nach längerem Stehen fest (Wolferts).	—	iso-C ₅ H ₁₁
— O C ₂ H ₅	2 kr.-fl. enantiotr. Phasen; Schmp. 68°, 114°, 121°; flüssig-kryst. aus Petroläther, beim Abdunsten fest (Wolferts).	—	akt.-C ₅ H ₁₁
— O C ₂ H ₅	1 enantiotr. kr.-fl. und 1 monotrope kr.-fl. Phase; 2 feste Phasen. Schmp. 105° und 147°.	— CH ₃	CH ₃
— O C ₂ H ₅	1 enantiotr. kr.-fl. und 1 monotr. kr.-fl., beide pseudoisotr. 2 feste Phasen. Andeutung von 3. kr.-fl. Form. Übergangspunkte 124°, 94° und 76°.	— CH ₂	C ₂ H ₅
— O C ₂ H ₅	2 monotr. kr.-fl. Phasen, beide pseudoisotr. Übergangspunkte 73°, 61° und 45°. 2 feste Phasen.	— C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
— O C ₂ H ₅	nicht kr.-fl. Schmp. 104°.	— C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
— O C ₂ H ₅	kaum kr.-fl. Schmp. 76—77°.	— CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅
— O C ₂ H ₅	1 enantiotr. kr.-fl. und 1 monotr. kr.-fl., beide pseudoisotr. Schmp. 88° und 121°.	— CH ₃	n-C ₃ H ₇
— O C ₂ H ₅	monotr. kr.-fl. Schmp. 98° und 63°.	— C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
— O C ₂ H ₅	2 kr.-fl. Phasen; enantiotr. Schmp. 55°, 65°, 82°.	— CH ₃	n-C ₄ H ₉
— O C ₂ H ₅	enantiotr. kr.-fl. Schmp. 83° und 90°, stellenweise pseudoisotr. neben flüssigen Stäbchen.	— CH ₃	iso C ₅ H ₁₁
— O C ₂ H ₅	3 kr.-fl. Phasen, davon 2 enantiotrop Schmp. 86° und 100°.	— CH ₃	akt.-C ₅ H ₁₁
— O C ₂ H ₅	3 kr.-fl. Phasen, davon 2 stark zirkulärpolar; monotr. Schmp. 69°.	— C ₂ H ₅	akt.-C ₅ H ₁₁

Tabelle 4.

Para-Substituent	Benzalamino-zimtsäure	α -Substituent	Ester
— C ₆ H ₅	4 kr.-fl. Phasen, alle enantiotr. und unter Umständen pseudoisotr., eine in Stäbchen, eine in Nadeln. Übergangspunkte 216°, 207°, 204°, 178° und 145°. (Bertleff u. Wolferts).	—	C ₂ H ₅
— C ₆ H ₅	2 kr.-fl. Phasen; enantiotr. Schmp. 167° und 203°; flüssig-kryst. aus Aceton-Wasser.	—	n-C ₄ H ₉
— C ₆ H ₅	2 kr.-fl. enantiotr. Schmp. 164°, 188° u. 197°; flüssig-kryst. aus Petroläther.	—	iso-C ₅ H ₁₁
— C ₆ H ₅	2 kr.-fl. enantiotr. Schmp. 115°, 153° und 180°.	—	akt.-C ₅ H ₁₁
— C ₆ H ₅	3 kr.-fl. Phasen, alle enantiotr. und pseudoisotr. 1. Schmp. 120°; 2. Schmp. 148°; 3. Schmp. 175°.	— CH ₃	C ₂ H ₅
— C ₆ H ₅	2 kr.-fl. Phasen, monotr. und pseudoisotr. 2 feste Formen. Schmp. 139°.	— C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
— C ₆ H ₅	1 enantiotr. kr.-fl. und 1 monotr. kr.-fl., beide pseudoisotr., teilweise Stäbchen. Schmp. 118° und 135°.	— C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
— C ₆ H ₅	2 od. 3 kr.-fl. Phasen; enantiotr. Schmp. 100°, 136° und 148°.	— CH ₃	n-C ₄ H ₉
— C ₆ H ₅	Krystallinisches Harz aus Aceton-Wasser.	— CH ₃	akt.-C ₅ H ₁₁
— C ₆ H ₅	Krystallinisches Harz; Klärungspunkt etwa 118°.	— C ₂ H ₅	akt.-C ₅ H ₁₁

Tabelle 5.

Para-Substituent	Zimtsäure	α -Substituent	Ester
Azo-	2 enantiotr. kr.-fl. Phasen, Schmp. 155–230°. (Hansen) mehrere, mindestens 3, feste Phasen.	—	C ₂ H ₅
Azo-	monotr. kr.-fl. Schmp. etwa 112°. 2 feste Phasen.	— CH ₃	C ₂ H ₅
Azoxy-	enantiotr. kr.-fl. 1. Schmp. 141°; 2. Schmp. 250°.	—	C ₂ H ₅
Azoxy-	enantiotr. 2 oder 3 kr.-fl. Phasen; 3 oder 4 (?) kr.-feste Phasen; Schmp. zwischen 110° und 140°.	— CH ₃	C ₂ H ₅
Azoxy-	2 kr.-fl. Phasen, pseudoisotr. Schmp. 110°.	— CH ₃ , β -B	C ₂ H ₅
Azoxy-	kaum kr.-fl. Schmp. 85°.	— C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
Azoxy-	nicht kr.-fl. Schmp. 154°.	— C ₆ H ₅	C ₂ H ₅

Die krystallinisch-flüssigen Zimtester bieten zum Teil so komplizierte Verhältnisse, daß ich noch nicht alle Einzelheiten der verschiedenen Übergänge zwischen den vielen flüssigen und festen Phasen verfolgen konnte. Die Zahl der krystallinisch-flüssigen und krystallinisch-festen Formen mag bei einigen Substanzen größer sein, als in der Tabelle angegeben ist; auch sind die Schmelzpunkte unkorrigiert und als vorläufige zu betrachten. Einigen Verbindungen müßte man, um das Haufwerk von neben und hinter einander auftretenden Modifikationen zu entwirren, eine langwierige Untersuchung widmen. Die Tabellen sollen also kein vollständiges Bild geben. Indessen ersieht man Folgendes:

1. Bei der Verlängerung der Kette des Esterradikals geht das krystallinisch-flüssige Existenzgebiet über ein Maximum hinweg, welches meistens bei *n*-Propyl und Äthyl liegt¹⁾.

2. Bei der Verlängerung der in Parastellung befindlichen Radikale, Methoxyl, Äthoxyl, Phenyl, wird regelmäßig durch Übergang von Methyl zu Äthyl das krystallinisch-flüssige Existenzgebiet vergrößert; Phenyl steht dem Äthoxyl nahe und übertrifft es zuweilen.

3. Dagegen wird durch Einführung von Radikalen in die α -Stellung nach der Reihe Methyl, Äthyl, Phenyl der krystallinisch-flüssige Zustand herabgedrückt, durch Isopropyl ebenso wie durch Phenyl.

4. Durch den optisch-aktiven Amylrest wird die kryst. Flüssigkeit zuweilen in einen stark zirkularpolarisierenden Zustand gebracht; die neuen Phasen treten zu den übrigen hinzu, so daß die Zahl der Phasen und auch das Existenzgebiet der akt. Amylester größer ist, als bei norm. Butyl- oder *iso*-Amylestern.

Von Wichtigkeit ist, die β -substituierten Zimtsäuren zu prüfen. Hr. Prof. G. Schroeter in Bonn hat die Darstellung der nötigen Substanzen in Aussicht gestellt. Bis jetzt zeigt sich, daß die enantiotrop krystallinisch-flüssigen Eigenschaften der *p*-Methoxyzimtsäure auch durch β -Substitution²⁾ verringert werden, während die in linearer Hauptkette längere *p*-Äthoxyzimtsäure nach Einführung von β -Methyl enantiotrop verbleibt, sogar im Existenzgebiet etwas vergrößert wird. Man könnte den α - und β -Substituenten vergleichen mit einem Steuer, welches das schwimmende Molekül durch Drehung aus dem gerichteten, krystallinisch-flüssigen Zustand in jede beliebige, d. h. amorphe Lage bringt. Das α -Steuer am Ende der Kette wird

¹⁾ Vergl. die Reihe der Azoxyzimtester, diese Berichte 39, 806 [1906].

²⁾ G. Schroeter, diese Berichte 41, 8 [1908].

dann stärker drehend wirken als das β -Steuer in der Mitte der Kette, wo überdies der nahe Benzolkern hervorrägt. Daß die räumlichen Faktoren nicht die einzigen sind, welche den krystallinisch-flüssigen Zustand beeinflussen, und daß somit mancherlei Abweichungen vorkommen, habe ich bereits ausführlich beschrieben ¹⁾.

Die Gestalt der krystallinischen Flüssigkeiten aus Aryliden-amino- α -alphy-l-zimtsäureestern.

Das Gefüge der doppelbrechenden krystallinischen Flüssigkeiten kann man sich in der Weise denken, daß die linearen Moleküle im flüssigen Zustand zu stäbchenförmigen Bündeln und Säulen zusammen-treten. Je nach der Zähigkeit der Flüssigkeit und der Richtkraft der Moleküle laufen dann die Moleküle entweder im dünnflüssigen Zustand schlierenförmig durcheinander (A), oder sie haben im zäh-flüssigen Zustand eine strahlige, den geraden, länglichen Stäbchen entsprechende Gestalt (B). Nach den Beobachtungen im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nicols und nach photographischen Auf-nahmen läßt sich der Unterschied zwischen A und B durch die unten-stehenden Zeichnungen veranschaulichen, in denen die krystallinische Flüssigkeit sich zwischen zwei Glasplatten befindet und von der Seite betrachtet wird:



A ist etwa die Gestalt von Gattermanns Azoxyphenoläthern ²⁾, B die Gestalt der von mir gefundenen Azoxybenzoesäureester ³⁾ und Zimtsäureester ⁴⁾. Zur Demonstration der Stäbchen benutze ich *p*-Methylbenzalamino-zimtsäureäthylester. Außer diesen zwei Formen gibt es noch eine dritte, die durch Zusammenwirken der Glasfläche mit den flüssigen Molekülbündeln zustande kommt, C:



In C haben sich die Krystallstäbchen alle parallel zu einander und senkrecht zur Glasfläche gestellt, so wie die hexagonalen Eiskrystalle in einer Eisdecke, die sich an der Oberfläche eines ruhigen stehenden Wassers bildet. Da die Form C wie eine isotrope Flüssigkeit das Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols nicht oder wenig aufhellt, so wurde sie von O. Lehmann, der die Form zuerst an

¹⁾ »Krystall.-flüssige Substanzen«, S. 47, 54–57, 65, 76.

²⁾ »Kryst.-flüssige Substanzen«, S. 6, Fig. 3.

³⁾ Ebenda S. 7, Fig. 5.

⁴⁾ Ebenda S. 21, Fig. 23.

durch Überhitzung zersetztem Azoxyanisol sah, pseudoisotrop¹⁾ genannt. Die Form C habe ich bei Anisalamino-acetophenon, Anisalamino-biphenyl, Anisalamino-zimtsäureestern und vielen anderen reinen Substanzen beobachtet²⁾; sie ist somit nicht als Ergebnis der Zersetzung oder Mischung von Substanzen zu betrachten.

In den meisten Fällen sind die drei Formen nicht ganz einheitlich. Die geraden Stäbchen B können sich unter Umständen krümmen zu A, und die pseudoisotrope Schicht ist vermischt mit A, wenn die Krystalle in dünner flüssigem Zustande vorliegen. A und B müssen an sich wegen der verschieden gerichteten Molekülbündel trübe aussehen, C aber kann klar werden, wenn es nicht mit den Formen A und B vermischt ist, und wenn die Molekülbündel ganz gleichmäßig mit einander verwachsen sind. Während nun die früher bekannten pseudoisotropen Formen der Arylidenamino-zimtsäureester im schräg durchfallenden und im auffallenden Licht trübe sind, haben die neuen Arylidenamino- α -alphy-l-zimtsäureester die Eigenschaft, in zähflüssigem Zustand die pseudoisotrope Gestalt C in solcher Reinheit anzunehmen, daß die nahezu farblose Flüssigkeitsschicht in jeder Lage klar und durchsichtig aussieht wie eine einzige große Krystallplatte. In Folge der Zähflüssigkeit bedarf es nicht einmal zweier Glasplatten zur Aufrichtung und Parallelstellung der Molekülbündel, sondern man braucht die Flüssigkeit nur auf einer Glasplatte zu schmelzen, auszubreiten und erstarren zu lassen, um eine klare, flüssige, pseudoisotrope Krystallschicht zu gewinnen, deren Oberfläche sogar gekrümmt sein kann:



Die Richtkraft an dünnen Krystallschichten zwischen zwei Glasplatten ist eine so große, daß man die Platten gegen einander verschieben kann, ohne die Pseudoisotropie zu stören. Das Gesichtsfeld bleibt während der gleitenden Bewegung bei Betrachtung im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nicols völlig dunkel, doch hinterlassen feste, im Öl ruhende Teilchen bei der Reibung leuchtende Streifen, die bald verschwinden, indem die quer gelegten Molekülbündel sich wieder aufrichten. Statt der Glasfläche kann ebenso eine Platte von Quarzglas, ein Platinblech oder sogar Quecksilber verwendet werden, um die klare, doppelbrechende Flüssigkeit zu erzeugen, doch sind Unterkühlung und Geschwindigkeit beim Erkalten der Schmelze von Einfluß auf die Dicke der klar werdenden Schicht.

¹⁾ »Flüssige Krystalle«, Leipzig, Engelmann 1904, 80.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 57, 360 [1906]. »Kryst.-flüssige Substanzen«, S. 21—25, Fig. 24—27.

Bei dickeren Schichten reicht die Richtkraft nicht aus, um alle Molekülbündel senkrecht aufzustellen; es entsteht eine gemischte Form von B und C, welche natürlich trübe aussieht. Verreibt man die klare Flüssigkeit mit einer Nadel, oder drückt man auf die zwischen zwei Glasplatten liegende Flüssigkeitsschicht, so werden die Molekülbündel gequetscht, in verschiedene Lagen gebracht, und dadurch wird die klare Flüssigkeit trübe. Man kann also die krystallinen Flüssigkeiten nach Belieben im trüben und klaren Zustand erhalten.

Klare Schichten der krystallinen Flüssigkeiten zwischen zwei Glasflächen wurden bis zu einer Dicke von ungefähr 0.3 mm dargestellt. Die Senkrechtstellung der Stäbchen konnte mittels der Achsenbilder in trüben Flüssigkeitsschichten nachgewiesen werden, die mehr als 1 mm dick waren. Am besten gelingen diejenigen Präparate, bei denen das Deckglas auf der Schmelze schwimmend aufliegt oder durch zwischenliegenden Platindraht vom Objektträger getrennt ist; die so erhaltenen krystallinen, klaren Flüssigkeitsschichten haben etwa die Dicke eines festen Krystalldünnschliffs von 0.02—0.05 mm. Noch dünnere, klare Schichten lassen sich leicht durch Pressen zwischen Glasplatten gewinnen. Die Klarheit erstreckt sich bis dicht an den Rand der Schmelze. Ich habe mir die Frage gestellt, ob die krystallinische Flüssigkeit klar werden könnte, wenn sie an gar keiner geraden Fläche anläge. Ich brachte die Schmelze an die Maschen eines platt gehämmerten Nickeldrahtnetzes, so daß sich zwischen den Drahtmaschen sehr dünne, krystallinisch-flüssige Häutchen bilden, welche man mikroskopisch untersuchen kann. Es ergab sich, daß die krystallinische Flüssigkeit in diesem nach den Seiten gespannten Zustand nicht klar wird. Die Molekülbündel werden in der Richtung des seitlichen Zugs auf die Seite gelegt, und man sieht, falls das Häutchen hinreichend dünn ist, konzentrisch ringförmig geordnete Waben und Stäbchen. Diffus und trübe erscheint aus ähnlichem Grunde eine Flüssigkeitsschicht, die zwischen gabelförmig gebogenem Draht oder Glasfaden eingespannt ist. An einem winkelförmigen Glas  wird die krystallinische Flüssigkeit keilförmig und meniscusartig gekrümmt; die dickeren, keilförmigen Stellen sind trübe und geben die Interferenzerscheinungen fester, keilförmiger Krystallschnitte. Die Krystallachsen stellen sich zum Teil senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit.

Das Experimentieren mit den Substanzen wird in außergewöhnlichem Maße dadurch erleichtert, daß die klaren, krystallinen Flüssigkeiten sich bis auf Zimmertemperatur abkühlen und im unterkühlten Zustand 3 bis 5 Minuten lang halten lassen bis zum Beginn des Er-

scheinens der krystallinisch festen Phase. Mit den flüssigen Präparaten kann man beinahe umgehen wie mit festen Krystallen. Nach Versuchen von Hrn. Dr. W. Lohmann bleiben Mischungen¹⁾ von zwei Estern während 1—2 Stunden krystallinisch-flüssig. Auch Mischungen mehrerer Ester geben beim Zusammenschmelzen klare, doppelbrechende Flüssigkeiten. Die aktiven Phenylbenzalamino-zimtsäureamylester und einige Arylidenaminozimtsäure-*norm.*-butyl- und -*iso*-Amylester krystallisieren aus Aceton-Wasser oder aus Petroläther bei Zimmertemperatur als Flüssigkeiten aus. Die Phenylbenzalverbindungen haben wegen ihrer sehr großen Zähigkeit den Charakter von krystallinischen, doppelbrechenden Harzen, und der α -Methylzimtsäureäthylester ist in diesem Zustande bei Zimmertemperatur unbegrenzt lange haltbar.

Die meisten Versuche wurden mit Äthoxybenzalamino- α -methyl-zimtsäureäthylester und mit Äthoxybenzal-amino- α -äthyl-zimtsäureäthylester ausgeführt. Der erstere der beiden Ester (Übergangspunkte 76°, 95° und 124°) ist am leichtesten zugänglich; den letzteren habe ich wegen seiner niederen Übergangspunkte (45°, 61° und 73°) für physikalische Messungen ausgewählt. Die *n*-Propylester gleichen den Äthylestern. Sehr schöne Vertreter der neuen, klaren, doppelbrechenden Flüssigkeiten liefern auch die Kondensationsprodukte des Phenylbenzaldehyds mit Aminoalphylzimtsäureestern z. B. Phenylbenzalamino- α -methyl-zimtsäure-äthylester und - α -äthyl-zimtsäure-propylester. Die Anisaldehydverbindungen und die Methylster sind dagegen aus den oben erörterten Gründen weniger brauchbar, und die α -arylierten Ester sind überhaupt nicht krystallinisch-flüssig.

Die nicht substituierten Arylidenamino-zimtsäureester haben eine andere krystallinisch-flüssige Gestalt. Sie geben, wie in früheren Abhandlungen beschrieben wurde²⁾, eine pseudoisotrope, in Tropfen krystallisierende, dünnflüssige und eine zweite, in Stäbchen krystallisierende, zähflüssige Modifikation. Letztere hat sich bei einigen Arylidenaminozimtestern weiter in zwei bzw. drei krystallinisch-flüssige Phasen zerlegen lassen, so daß z. B. beim Anisalamino-zimtsäure-äthylester im ganzen drei krystallinisch-flüssige Modifikationen bekannt sind, die enantiotrop zu einander stehen: am.-fl. \rightleftharpoons kr.-fl. I \rightleftharpoons kr.-fl. II \rightleftharpoons kr.-fl. III \rightleftharpoons kr.-fest. Die vier Übergangspunkte liegen bei 106°, 109°, 117° und 138°.

Beim Phenylbenzalamino-zimtsäure-äthylester existieren vier krystallinisch-flüssige Phasen, die beim Schmelzen und

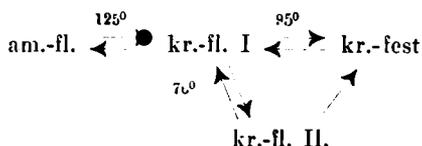
¹⁾ »Kryst.-flüssige Substanzen« S. 40.

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 361 [1906]. Diese Berichte **40**, 4530 [1907].

Erstarren alle enantiotrop hintereinander auftreten mit fünf Schmelz- bzw. Übergangspunkten bei 145° , 178° , 204° , 207° und 216° . Vier kryst.-flüssige Phasen hat auch der aktive Anisalamino-zimtsäure-amylester: zwei dünner flüssige Phasen von sehr starker, aber verschieden großer Zirkularpolarisation, und zwei gewöhnliche, zäher flüssige Formen. Die den festen Krystallen am nächsten stehenden Phasen sind krystallinische Harze.

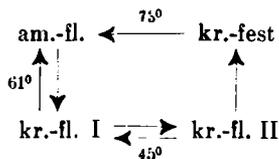
Durch α -Substitution ändert sich Verschiedenes: Die Stäbchenphase wird weniger charakteristisch; kr.-fl. III bzw. IV ist mit II vereint, wird monotrop gegen kr.-fest und tritt deutlicher hervor; oder zwei von drei krystallinisch-flüssigen Phasen sind kaum mehr sichtbar, und die übrig bleibende erscheint monotrop, oder alle drei bzw. vier krystallinisch-flüssigen Phasen verschwinden. Die geschmolzenen Verbindungen sind beständiger gegen Hitze und nicht so gelb gefärbt, wie die Stammsubstanzen.

Im Äthoxybenzalamino- α -methyl-zimtsäure-äthylester ist kr.-fl. I pseudoisotrop, dünnflüssig und tropfenförmig. Die sehr viel zähflüssigere Form II ist monotrop gegen kr.-fest und hat die Fähigkeit erlangt, klar und pseudoisotrop zu werden:



Der Ester gibt zwei pseudoisotrope, krystallinisch-flüssige Formen C, von denen die eine trübe und dünnflüssig, die andere klar und zähflüssig ist. Außerdem läßt sich die krystallinisch-feste Phase in mindestens zwei Modifikationen zerlegen: 4-seitige Platten oder prismatische Tafeln und strahlenförmige Krystallaggregate, von denen letztere in der Wärme von den Tafeln aufgezehrt werden; ihre Beziehungen zu den krystallinischen Flüssigkeiten sind noch ungewiß. Beim Aufschmelzen der einen festen Phase erscheint eine krystallinische Flüssigkeit, deren Identität mit kr.-fl. II fraglich ist.

Infolge Verlängerung der Seitenkette ist im Äthoxybenzalamino- α -äthyl-zimtsäure-äthylester die krystallinische Flüssigkeit I nicht mehr enantiotrop mit kr.-fest verknüpft:



Im übrigen sind die krystallinischen Flüssigkeiten ebenso gestaltet wie beim α -methyl-substituierten Ester. Auch bei den meisten anderen Estern steht die klare krystallinische Flüssigkeit im monotropen Verhältnis zur krystallinisch-festen Phase, was für Anfertigung von mikroskopischen Präparaten und für weitere Untersuchungen der neuen Flüssigkeiten wesentlich ist; sie werden nur sichtbar, wenn man die feste Substanz ganz aufschmilzt und dann erkalten läßt. Im Gegensatz zu der klaren, doppelbrechenden Flüssigkeit II hat die Flüssigkeit I auch an sehr dünnen Schichten eine grünlich gelbe Trübung. Zwischen der klaren und der trüben Schicht entsteht eine scharfe Grenze, die schon makroskopisch leicht zu erkennen ist. Bemerkenswert ist der Übergang zwischen den beiden pseudoisotropen Flüssigkeiten deswegen, weil er unter Aufrechterhaltung der Molekülbündel in der Gestalt C verlaufen kann. Im polarisierten Licht zwischen \pm -Nicols ist das Gesichtsfeld von kr.-fl. I halbdunkel; Staubteilchen und der Rand von Luftblasen leuchten hell; beim Übergang von I zu kr.-fl. II wird das Gesichtsfeld plötzlich ganz dunkel, und das Leuchten am Rande wird sehr schwach. I leuchtet bei Druck mit der Nadel stark auf, II fast gar nicht, doch entstehen bei starkem Reiben leuchtende Streifen.

An einzelnen Stellen in dickeren Schichten bildet kr.-fl. II sternförmig oder wabenförmig angeordnete flüssige Stäbchen; diese sind Ursache der Trübung der klaren krystallinischen Flüssigkeit. Die aufrechtstehenden, pseudoisotropen und die querliegenden Molekülbündel gehören ein- und derselben krystallinisch-flüssigen Modifikation an, denn sie haben den gleichen Schmelzpunkt.

Die Aufrechtstellung der flüssigen Krystalle hängt außer von der Natur der Substanz und der Dicke der Schicht noch wesentlich ab von der Oberflächenbeschaffenheit des Glases. Die zähe krystallinische Flüssigkeit des Äthoxybenzalamino- α -methyl-zimtsäure-*iso*-amylesters hat die Eigenschaft, teils klar und pseudoisotrop, teils trübe und stäbchenförmig aufzutreten, doch so, daß nach wiederholtem Schmelzen und Erstarren die klare und trübe Schmelze fast an der nämlichen Stelle des Glases wiederkehrt. Die in dünnen Nadeln krystallisierende feste Phase wächst gleichartig in die pseudoisotropen und in die stäbchenförmigen Teile der Schmelze hinein, auch haben beide Teile den gleichen Schmelzpunkt (mikroskopisch beobachtet). Durch gelindes Hin- und Herschieben des Deckglases kann man die flüssigen Stäbchen vieler Ester, z. B. Anisalamino-zimtsäureester und Äthoxybenzalamino-zimtsäureester, parallel stellen und aufrichten, trübe Flüssigkeiten der Form B in klare der Form C verwandeln.

Hierbei erscheinen einige Ester in jeder Lage von C vollständig klar, während andere z. B. Anisalamino-zimtsäureäthylester und -*akt.*-amylester, nur im senkrecht durchfallenden Lichte klar, aber im schräg einfallenden und reflektierten Lichte trübe aussehen. Es handelt sich hier nicht um zwei verschiedene Phasen, sondern um die verschiedene Lagerung der stäbchenförmigen flüssigen Krystalle ein und derselben Phase.

Ultramikroskopische Untersuchungen habe ich mit den klaren, doppelbrechenden Flüssigkeiten vorgenommen, um zu prüfen, ob die Klarheit der Schmelze ultramikroskopisch standhielte, oder ob noch irgend welche Teilchen darin sichtbar würden. Herr Dr. Hans Hauswaldt in Magdeburg hatte die Liebenswürdigkeit, mir sein Ultramikroskop nach Halle zu senden. Wenn man die Schmelze zwischen zwei am Rande glatt geschliffene Glasplatten bringt, so wird die etwa 0.1 mm dicke Schmelze bis zum äußersten Rande klar und pseudoisotrop, und nur ein sehr dünnes Häutchen querliegender flüssiger Krystalle bildet die seitliche Hülle. Es gelingt, den Lichtstrahl direkt in die klare, krystallinische Flüssigkeit zu werfen, und die Schmelze von oben zu betrachten:



Man sieht zunächst an der amorphen Schmelze einzelne leuchtende Staubteilchen; dann beim Übergang zur pseudoisotropen trüben krystallinischen Flüssigkeit I ein breites, grünlich leuchtendes Band mit unscharfem Rand, doch keine Submikronen; dann verschwindet beim Übergang zur pseudoisotropen klaren krystallinischen Flüssigkeit II das Lichtband plötzlich, und das Gesichtsfeld wird wie bei der amorphen Schmelze bis auf einige Staubteilchen und Luftblasenränder ganz dunkel; schließlich wächst vom Rande aus, wo der Bogenlichtstrahl die Schmelze erwärmt, die krystallinisch feste Phase hinein. Die neuen doppelbrechenden Flüssigkeiten sind somit auch ultramikroskopisch klar. In gewöhnlichen trüben krystallinischen Flüssigkeiten der Gestalt A (Azoxyanisol) geht der Lichtstrahl fächerförmig auseinander, während er in trüben pseudoisotropen Schmelzen ein Band bildet. In keinem Falle werden Ultramikronen sichtbar.

Über die Achsenbilder flüssiger Krystalle¹⁾.

Alle Schlußfolgerungen betreffs der linearen Gestalt der Moleküle und der stäbchenförmigen Gestalt der flüssigen Krystalle würden der

¹⁾ Vorländer, Ztschr. f. physikal. Chem. **61**, 169 [1907]; Kryst.-flüssige Substanzen S. 25 und 75; Gaubert, Compt. rend. **145**, 722 [1907].

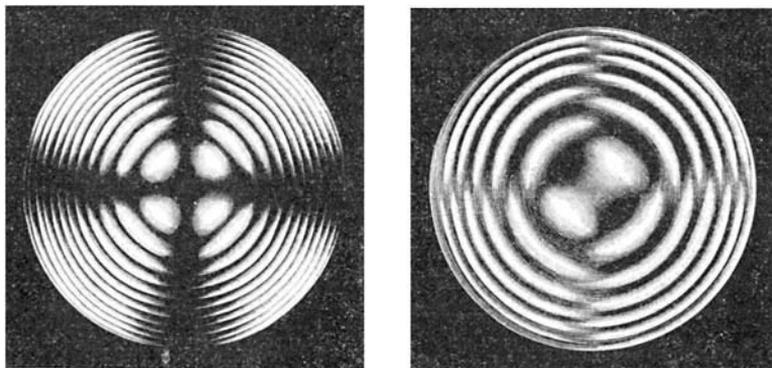
Grundlage entbehren, wenn man nicht durch Beobachtung der flüssigen Krystallschichten C im konvergenten, polarisierten Licht eine einwandfreie Bestätigung der oben gemachten Annahmen erbringen könnte. Es ist mir gelungen, den Beweis für die einachsige Struktur der flüssigen Krystalle mit genau derselben Schärfe zu führen, wie er für feste Krystalle seit langem allgemein anerkannt wird; auch hat sich meine Vermutung, daß man mit Hilfe der Achsenbilder einen tieferen Einblick in die Struktur der Flüssigkeiten und zugleich auch in die der Moleküle gewinnen würde, zum Teil verwirklichen lassen.

Nach der räumlichen Gestalt der krystallinisch-flüssigen Benzolderivate sollte man meinen, sie gleiche weniger der eines Stäbchens, als der einer länglichen Tafel. Wenn mehrere Tafeln sich aneinander reihen und zu einem Bündel vereinigen, so kann das in verschiedener Weise geschehen. Es war mir deshalb von Wichtigkeit, zu erfahren, ob das Vorzeichen der Doppelbrechung bei allen einachsigen, flüssigen Krystallen das gleiche ist, oder ob es je nach der Enantiotropie, Monotropie und der chemischen Zusammensetzung der Substanzen wechselt. Eine größere Anzahl von pseudoisotropen Präparaten wurde mit dem Viertelundulations-Glimmerblättchen geprüft. Das einachsige Interferenzsystem im konvergenten Licht erwies sich bei allen Präparaten als gleich und positiv einachsig. Die Achsenbilder sind oft undeutlich und verzerrt; das Vorzeichen läßt sich aber stets sicher erkennen:

Anisalaminoacetophenon	monotr.	+
Anisalaminozimtsäureäthylester	enantiotr.	+ (sehr deutlich)
Anisalaminozimtsäuremethylester	monotr.	+
Anisalaminoazobenzol (Blättchen)	enantiotr.	+
Anisalaminobiphenyl	enantiotr.	+ (sehr deutlich)
Azoxybromzimtsäureäthylester	enantiotr.	+ (verzerrt)
Zimtsäureäthylesterazophenolacetat	enantiotr.	+ (undeutlich)
Zimtsäureäthylesterazoanisol	enantiotr.	+
Acetophenonazophenoläthylcarbonat	enantiotr.	+ (sehr deutlich)
Acetophenonazophenolbenzoat	enantiotr.	+
Äthoxybenzalamino benzoessäureäthylester	enantiotr.	+
Phenylbenzalaminoacetophenon	enantiotr.	+
Phenylbenzalamino benzoessäuremethylester	enantiotr.	+ (undeutlich)
Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester	enantiotr.	+ (verzerrt)
Azoxybenzalacetophenon	enantiotr.	+
Azoxybiphenyl	enantiotr.	+ (sehr deutlich)
Bisoxymethylcyclopentanondibenzoat	enantiotr.	+
Bisäthoxybenzal cyclopentanon	enantiotr.	+ (undeutlich)

Die Achsenbilder der trüben pseudoisotropen Flüssigkeiten C sind im Vergleich mit denen fester Krystalle etwas matter in der Farbe, und das Achsenkreuz hat wegen der Dünnschichtigkeit die Eigenschaft, sich beim Drehen des Präparats ein wenig zu öffnen, wie bei optisch

zweiachsigen Krystallen mit kleinem Achsenwinkel oder wie bei Störung und Pressung einachsiger Krystalle. Die klaren, krystallinischen Flüssigkeiten der α -allylierten Arylidenamino-zimtsäure-ester geben ein scharfes, auch bei Drehung unverändertes, vollkommen einachsiges Interferenzsystem, welches von dem einer festen einachsigen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Krystallplatte nicht zu unterscheiden ist. Die Figur links ist das normale Achsenbild, die Figur rechts die Kombination desselben mit Glimmerblättchen nach photographischen Aufnahmen. Wir haben Bilder von Interferenzfiguren erhalten, auf denen mehr als 15 Ringe sichtbar sind. In dünnen Schichten bei stärkerem Druck öffnet sich das Achsenkreuz der klaren pseudoisotropen Flüssigkeiten, wie das der trüben Schmelzen.



Zur Messung der Doppelbrechung stellte ich die Präparate Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Dorn zur Verfügung. Hr. Prof. Dorn hat mit Hrn. Dr. W. Lohmann im hiesigen physikalischen Institut die Brechungskoeffizienten bestimmt und wird die Einzelheiten der Untersuchung an anderer Stelle mitteilen. Die Doppelbrechung der klaren durchsichtigen Flüssigkeit aus den α -methylierten und α -äthylierten Zimtsäureäthylestern ist mehr als zweimal so stark wie die des Kalkspaths.

Von Interesse ist der Übergang zwischen den zwei Achsenbildern der krystallinischen Flüssigkeiten I und II. Im konvergenten Licht beobachtet man meist einen direkten plötzlichen Übergang vom einen zum anderen einachsigen Interferenzsystem. Das Achsenbild der dünnflüssigen Phase I erscheint deutlich nur an dünneren Schichten und auch dann verzerrt; während des Abkühlens werden die Ringe nach Beobachtungen von Hrn. Dr. W. Lohmann enger bis nahe an den Punkt, wo die Ringe der zähflüssigen II. Phase

liegen. Die Doppelbrechung I würde demnach mit der Temperatur veränderlich und kleiner sein, als die von II. Zuweilen werden die Achsenbilder verzerrt beim Übergang von I in II unter Bildung einer Zwischenfigur, welche zwischen den beiden einachsigen Bildern sichtbar wird. Abweichungen von den rein einachsigen Figuren zeigen sich in mannigfaltiger Form bei jedem Übergang vom einen zum anderen krystallinisch-flüssigen Zustand und von diesem zum krystallinisch-festen Zustand. Oft ändert sich das Bild 4 oder 5 Mal, was an dünnflüssigen Krystallschichten von Anisalaminobiphenyl, Anisalaminozimtsäureäthylester, Acetophenonazophenoläthylcarbonat, Azoxybiphenyl und Aethoxybenzalamino benzoesäureäthylester am besten zu sehen ist. Wenn beim Übergangspunkt eine Welle der krystallinischen Flüssigkeit über das Gesichtsfeld hinweggeht, so kommen je nachdem die Krystallstäbchen parallel gerichtet oder deformiert sind, abwechselnd rein einachsige Bilder und verzerrte Zwischenfiguren. Einen Einblick in die durch Fließen und Pressen der krystallinischen Flüssigkeit verursachte Gestaltsänderung gestatten die zähflüssigen α -methylirten und α -äthylirten Zimtester. Wenn die krystallinisch feste Phase in die auf Zimmertemperatur abgekühlten pseudoisotropen Schichten allmählich hineinwächst, so treten die Zwischenfiguren so langsam auf, daß man sie genau betrachten und sogar photographieren kann. Hr. Prof. Dorn hat erkannt, daß die Verzerrungen und Zwischenfiguren zu meist der Kalkspathdoppelplatte von Brezina ähneln, in der zwei sehr wenig schief zur optischen Achse geschnittene Kalkspathplatten zusammengefügt sind:



Durch photographische Aufnahmen, welche ich gemeinsam mit Hrn. Dr. W. Lohmann in Magdeburg mit den bewährten Apparaten des Hrn. Dr. Hauswaldt machte, konnte in der Tat festgestellt werden, daß die flüssigen Krystalle durch Druck gekrümmt und geknickt werden¹⁾. Es entstehen mehr oder weniger komplizierte Interferenzsysteme, die mit verschiedenen Zwillingsplatten vollständig identisch sind. Zum Vergleich diente uns die Brezina-Platte aus dem physikalischen Institut des Hrn. Prof. Dorn; ferner die im Besitze des Hrn. Dr. Hauswaldt befindlichen Zwillingsplatten und der bekannte Atlas der Interferenzerscheinungen an festen Krystallen, welchen Hauswaldt herausgegeben hat (Magdeburg 1902 und 1904, mit Vorwort von Th. Liebisch²⁾). Zuweilen unter passendem

¹⁾ »Kryst.-flüssige Substanzen«. S. 76.

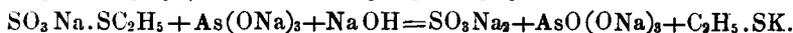
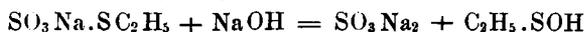
²⁾ Vergl. auch Liebisch, Handbuch der physikalischen Krystallographie, 1891.

Druck werden die Kreise elliptisch, und die Interferenzfiguren entsprechen dann genau den zweiachsigen Krystallen von Sanidin-Feldspath (Hauswaldts Atlas 1902, Taf. 24, Nr. 1 u. 2). Die stark zirkularpolarisierenden aktiven Amylester geben an Schichten von wenigen Hundertstel mm Dicke ein farbiges Gesichtsfeld, weite Ringe ohne Kreuz wie eine 8 mm dicke Quarzplatte und mit Viertelglimmerblättchen die rechte Airysche Doppelspirale. Für die liebenswürdige Unterstützung, die Hr. Dr. Hauswaldt unseren Versuchen zuteil werden ließ, möchte ich auch hier herzlichen Dank sagen. Wenn auch noch nicht alle Interferenzfiguren der flüssigen Krystalle ermittelt und mit festen Krystallen identifiziert sind, so darf doch die weitgehende Parallele in den optischen Verhältnissen flüssiger und fester Krystalle als erwiesen gelten. Die Grundlagen zu einer den festen Körpern ebenbürtigen chemischen und physikalischen »Krystallographie der Flüssigkeiten« sind vorhanden.

353. A. Gutmann: Über die Reduktion der Alkylnitrate zu Nitriten durch reduzierende Salze in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 16. Juni 1908.)

Im Heft 8 S. 1650 dieser Berichte brachte ich die Mitteilung, daß bei der Einwirkung von Alkalilaugen bzw. Arsenit¹⁾ auf alkylthioschwefelsaure Salze immer Sulfit und außerdem Thioäthylhydroperoxyd²⁾ bzw. Arsenat entsteht nach:



Dieses auffällige Verhalten der alkylthioschwefelsauren Salze habe ich mit dem Persäure-Charakter der Thioschwefelsäure zu erklären versucht.

Da nun die Salpetersäure, wie Brühl³⁾ auf physikalischem Wege und Berthelot⁴⁾, Klason⁵⁾ und andere Forscher auf chemischem Wege nachgewiesen haben, gleichfalls zu den Persäuren zu rechnen ist, so war zu erwarten, daß auch die Salpetersäureester sich gegen alkalische Reduktionsmittel wie Arsenit, Cyanid und Sulfid in ähnlicher Weise verhalten würden, wie die alkyl-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2818 [1907].

²⁾ Mit der Isolierung dieses Körpers bin ich zurzeit beschäftigt.

³⁾ Diese Berichte **31**, 1350 [1898]. ⁴⁾ Chem. Zentralbl. **1900**, II, 891.

⁵⁾ Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1481 und **1907**, II, 2033.