

387. D. Vorländer und Josef Fischer: Über die einachsige Aufrichtung der krystallinen Flüssigkeiten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 30. August 1930.)

Die krystallinen Flüssigkeiten haben eine sehr große Anpassungsfähigkeit ebensowohl zu ihrer eigenen Oberfläche als auch zu den begrenzenden Flächen der Wände, der Unterlage usw. Die Krystallteilchen einiger Substanzen bevorzugen die Anlagerung parallel zur Grenzfläche, die Teilchen von anderen Substanzen richten sich senkrecht auf, so daß einachsig geordnete flüssige Krystallschichten entstehen, die konoskopisch das Bild einachsiger, senkrecht zur Achse geschnittener, fester Krystallplatten geben¹⁾. Die eigene Oberfläche der krystallinen Flüssigkeit gegen Luft kann hierbei andersartig wirken als die Grenzfläche derselben Flüssigkeit, z. B. gegen Glas¹⁾. Die einachsige Aufrichtung findet man auch häufig beim Wachstum von festen Krystallen, zumal von weichen, plastischen Krystallen innerhalb capillarer Schichten¹⁾.

Einige höchst beachtenswerte Beobachtungen von H. Zocher²⁾ und von W. Kast³⁾ lenken die Aufmerksamkeit auf den Unterschied zwischen häftiger bzw. gleichendiger Molekülgestalt (a) und unhäftiger bzw. ungleichendiger Molekülgestalt (b), z. B.



Dianisal-azin



Anisal-*p*-aminobenzoensäure

Man könnte sich denken, daß bei der einachsigen Aufrichtung elektrostatische Äußerungen der Grenzflächen oder Oberflächen mitsprechen⁴⁾. Darauf deutet der Einfluß der mit Säure und Lauge vorbehandelten Glasflächen nach Versuchen von Zocher, welche wir mit *p*-Azoxyanisol wiederholten und bestätigten: Die Säure begünstigt die einachsige Aufrichtung. Darauf deutet die Erscheinung der „einachsigen Infektion“ solcher kr.-fl.⁵⁾ Schmelzen, die an sich keine große Neigung zur Aufrichtung haben, sich jedoch nach Zusatz sehr geringer Mengen bestimmter kr.-fl. Substanzen (besonders Säuren) leicht einachsig aufrichten lassen⁶⁾. Häftige und gleichendige Substanzen, denen die positiv-negativen Gegensätze an den Enden des Moleküls fehlen, könnten weniger befähigt sein zur einachsigen Aufrichtung als die unhäftigen und ungleichendigen Substanzen. Tatsächlich haben wir die Erscheinung der einachsigen Aufrichtung an zahlreichen Substanzen von unhäftiger und ungleichendiger Molekülgestalt nachgewiesen. Doch auch bei häftiger Struktur findet man die Einachsigkeit regelmäßig, z. B. beim sehr beständigen Dibenzal-benzidin zwischen Objektträger und Deckglas.

¹⁾ Literatur: Chem. Krystallographie d. Flüssigkeiten, Leipzig, 1924, S. 4; Ztschr. physikal. Chem. **129**, 435 [1927]; Feldtkeller u. R. Walter, Ztschr. Krystallogr. **60**, 349 [1925]. ²⁾ Zocher u. Birstein, Ztschr. physikal. Chem. **142**, 113 [1929].

³⁾ Ann. Phys. [4] **73**, 154 [1924].

⁴⁾ Chem. Krystallographie d. Flüssigkeiten, Leipzig, 1924, S. 71.

⁵⁾ kr.-fl. = krystallinisch-flüssig.

⁶⁾ Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. **129**, 463 [1927].

Die Frage ist nun: Sind die kr.-fl. Substanzen von häftiger Molekulargestalt im allgemeinen minder befähigt zur einachsigen Aufrichtung? Wir haben zur Beantwortung der Frage die uns gerade zur Verfügung stehenden kr.-fl. Substanzen von häftiger Struktur in einer Quarzglas-Kammer von 0.01 mm Schichtdicke mit Quarz-Deckglas entweder über kleiner freier Flamme oder im Heizofen aufgeschmolzen und bei sinkender Temperatur im konvergent polarisierten Licht bei eingeschaltetem Plättchen Gipsrot I. Ordn. untersucht. Mit der Kammer aus amorphem Quarzglas konnten wir die fragwürdige Oberflächenwirkung der Alkalisilicat-Gläser ausschalten. Ferner wurde mit dem Quarz-Deckglas der unbekannt Faktor der eigenen Oberfläche der kristallinen Flüssigkeit eliminiert. Möglich ist, daß das Ergebnis unserer Versuche wesentlich anders lauten würde, wenn wir unsere Beobachtungen ohne Deckglas an winzigen kristallinen Tröpfchen dünnster Schicht gemacht hätten. Wir müssen hervorheben, daß unsere Ergebnisse eben nur für jene Quarzglas-Kammer gelten, und zwar unter Ausschluß mechanischer Wirkungen durch Bewegung oder Schiebung des Quarz-Deckglases. Vermieden haben wir die Heizung der Konvergenz-Glaslinsen des Konoskops; denn dadurch kommen gänzlich irrige, übrigens leicht erkennbare Interferenz-Erscheinungen infolge der Spannungen der Linsen zustande.

Die folgenden kr.-fl. Substanzen sind von uns untersucht worden:

- (Z.) Zahl der Präparate: 12: Diaryliden-*p*-phenylendiamin
 (m. E.) mit Erfolg: $p\text{-(CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_3)_2$
 Bis-dimethylaminobenzal-*p*-phenylendiamin
 " " $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$
 Dianisal-*p*-phenylendiamin
 (nach dem Erhitzen bis zur amorphen Schmelze)
- Z. 5: Diaryliden-1.2.5-toluylendiamin
 Z. 9: Diaryliden-benzidid
 m. E.: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
 Dibenzal-benzidid
 " $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH(CH}_3)_2$
 Dicuminal-benzidid
 " $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
 Dicinnamal-benzidid
 " $\text{CH}_3\text{O}\cdot(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{OCH}_3$
 Bis-*o*-kresolmethyläther-*p*-aldehyd-benzidid
 " $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$
 Dianisal-benzidid
 (wird beim Erhitzen bis zur amorphen Schmelze z. T. zersetzt)
- Z. 7: Diaryliden-*p*-tolidid
 Z. 4: Diaryliden-dianisidid
 Z. 6: Diaryliden-*p*, *p'*-diaminodibenzyl
 Z. 10: Diaryliden-*p*, *p'*-diaminostilben
 m. E.: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH(CH}_3)_2$
 Dicuminal-diaminostilben
 " $\text{HO}\cdot(\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\cdot\text{OH}$
 Divanillal-diaminostilben
- Z. 8: Diaryliden-*p*, *p'*-diaminotolan

- m. E.: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$
 Di-*p*-methylbenzal-*p,p'*-diaminotolan
- Z. 3: Diaryliden-1,5-naphthylendiamin
- Z. 5: Alkyl- und Acyl-Biphenyl-*p, p'*-bisazophenol
- m. E.: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 Diacetyl-biphenyl-bisazophenol
- Z. 7: Phenetol-*p*-azophenolester von norm. zweibasischen Säuren
 (von der Bernsteinsäure aufwärts)
- Z. 7: Anisol-*p*-azophenolester von norm. zweibasischen Säuren
- m. E.: $[\text{CH}_2]_8(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$
 Sebacinsäure-bis-anisol-*p*-azophenolester
- Z. 6: Diaryliden-*p, p'*-diaminoazoxybenzol
- m. E.: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 Dibenzal-*p,p'*-diaminoazoxybenzol
- „ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$
 Di-*p*-methylbenzal-*p,p'*-diaminoazoxybenzol
- „ $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$
 Dianisal-*p,p'*-diaminoazoxybenzol
 (Die Verbindungen erleiden teilweise Zersetzung beim Schmelzen.)
- Z. 6: Diaryliden-*p, p'*-diaminoazobenzol (beim Schmelzen zersetzt)
- Z. 7: Diacyl-*p, p'*-dioxybiphenyl
- Z. 5: Ester und Amide der *p, p'*-Biphenyl-dicarbonsäure
- m. E.: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 Diphenylester der Biphenyl-dicarbonsäure
- Z. 6: Diaryliden-azine
- m. E.: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$
p-Acetoxybenzal-azin
- „ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 Benzoyl-*p*-oxybenzal-azin
 (zuweilen, stellenweise)
- „ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 Cinnamoyl-*p*-oxybenzal-azin
 (zuweilen, stellenweise)
- „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$
p-Äthoxybenzal-azin
 (zuweilen, stellenweise)
- „ $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$
p-Methoxybenzal-azin (Dianisal-azin)
 (zuweilen, stellenweise)

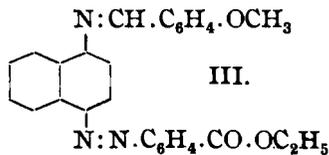
Unter diesen etwa 110 geprüften kr.-fl. Präparaten von hälftiger Molekülgestalt ergaben sich 21 Präparate mit einachsig aufgerichteter, optisch positiver, kr.-fl. Schicht. Man kann also keinesfalls der unhältigen Molekülgestalt ein ausschließliches Vorrecht für die Erscheinung einräumen. Ziemlich belanglos sind Monotropie oder Enantiotropie, sowie Größe des kr.-fl. Existenzbereichs. Man gewinnt den Eindruck, daß Faktoren mannigfacher Art mehr Einfluß haben als gerade die molekulare Gestalt: Bildung geringer Mengen von Zersetzungsprodukten (abgesehen von totaler Zersetzung beim Aufschmelzen), Bevorzugung einzelner Stellen der Quarzglas-Oberfläche, Temperatur-Gefälle beim Kristallisieren, größere oder geringere Zähigkeit.

der krystallinen Flüssigkeit und anderes. Ob die kr.-fl. Schicht temperatur-abwärts aus der amorphen Schmelze oder temperatur-aufwärts aus den festen Krystallen heranwächst, ist bisweilen von Bedeutung. Beim Anisalazin und Äthoxybenzal-azin, auch beim *p*-Benzoyl-oxybenzal-azin ließ sich trotz vieler Versuche nicht recht ermitteln, warum die Beobachtungen zuweilen Erfolg, zuweilen keinen Erfolg hatten. Die äußerst beständigen kr.-fl. aromatischen Aldazine zeigten eine bei anderen Präparaten kaum so deutlich hervortretende Fähigkeit, ihre flüssigen Krystallteilchen nicht nur einachsig senkrecht zur Glasfläche, sondern bisweilen auch einachsig schief bzw. winkelig zur Glasfläche zu ordnen, vielleicht mit geringer zweiachsiger Verzerrung. Man beobachtet somit, außer den von Vorländer beschriebenen, geknickten, einachsigen Doppelschichten⁷⁾ (diese beim Fließen der krystallinen Flüssigkeit oder beim Einwachsen der festen Krystalle in die kr.-fl. einachsige Schicht) (I), auch die Interferenz-Figuren von schief zur Achse geschnittenen einachsigen oder nahezu einachsigen Krystallplatten (II).



Daß die schlierige kr.-fl. Phase der Aldazine in ihrer krystallstruktiven Art nicht identisch ist mit den Schlieren der kr.-fl. Azoxyphenoläther, muß mit Rücksicht auf die Bestrebungen hervorgehoben werden, alle solche Krystallstrukturen für gleich zu erklären und mit besonderen Namen zu belegen⁸⁾.

Eine neuartige Erscheinung bietet der α -Anisalamino-naphthalin- α' -azo-benzoessäure-ester (III), der von Hrn. cand. Siegfried Bäntsch hergestellt wurde, um die Stäbchen-Phase der Benzoessäure-ester im harz- oder lack-artigen Zustand zu gewinnen. Die Anisalverbindung bildet neben 2 krystallinisch-festen Formen beim raschen Erkalten der amorphen, dunkel rotgelben Schmelze (von 190° abwärts) einen



kr.-fl., hellrot gelben Lack, der indessen, auf Zimmer-Temperatur unterkühlt, nicht stäbchen-förmig wird, sondern bastard-artig marmoriert (Schlieren + Stäbchen) oder in dünner klarer Schicht zwischen Objektträger und Deckglas einheitlich einachsig, optisch positiv aufgerichtet ist ohne ersichtliche Mikro-Struktur. Wir glaubten bereits, ein für verschiedene Versuche geeignetes, einachsiges Dauerpräparat in Händen zu haben, als sich beim Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur während 1–3 Stdn., rascher bei gelinder Erwärmung und sofortiger Abkühlung, (unterhalb 62°), zeigte, daß der einachsige klare Lack seine Einachsigkeit ziemlich plötzlich fast völlig verliert und in ein unterkühltes Konglomerat zweiachsiger oder einachsig verzerrter, in allen möglichen Richtungen lack-artig miteinander verwachsener Krystalle übergeht. Die Umwandlung ist im konvergent oder parallel polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nicols genau zu erkennen. In dieses bei Zimmer-Temperatur während 5–8 Stdn. haltbare, lack-artige Konglomerat wächst beim langsamen Anwärmen auf etwa 44–48° die eine monotrop krystallinisch-feste Phase keimartig sphärolithisch hinein, dann

⁷⁾ B. 41, 2051 [1908].

⁸⁾ Physikal. Ztschr. 31, 431 [1930].

folgt die 2., höher schmelzende, krystallinisch-feste Phase in Prismen bis etwa 100° und bei weiterem Heizen bei 144° der unterkühlbare, klare, einachsige kr.-fl. Lack und schließlich die amorphe Flüssigkeit.

Jenes lack-artig unterkühlte Konglomerat sieht nicht aus, als ob es lediglich durch Spannung aus einer einachsigen Schicht hervorgegangen wäre, auch sieht es nicht aus, als bestände es aus einem Gemenge von festen Krystallkeimen und kr.-fl. Grundmasse, sondern es könnte vielleicht als ein stofflich einheitlicher, anisotroper krystallinisch-fester Lack oder als krystallinisch festes Glas anzusprechen sein. Ein solches krystallinisch-festes, optisch anisotropes Glas ist bisher nur am *symm.* Tetraphenyl-aceton beobachtet worden⁹⁾, während kr.-fl. Harze und Lacke von stofflich einheitlichen Substanzen in großer Zahl bekannt sind¹⁰⁾.

388. C. A. Rojahn und Heinz Fegeler: Über die *aci*-Form des 1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxy-pyrazols und seiner Amino- und Thio-Analoga¹⁾.

[Aus d. Pharmaz. Abteil. d. Chem. Univ.-Laborat. Freiburg i. Br. u. d. Chem. u. Pharmaz. Institut d. Univ. Halle-Wittenberg.]

(Eingegangen am 19. August 1930.)

Im 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol ist das Halogen, wie Michaelis und Rojahn²⁾ feststellen konnten, außerordentlich fest verankert. Es entspricht seine Haftfestigkeit etwa der des „aromatisch gebundenen Halogens“ im Chlorbenzol. Selbst 12-stdg. Erhitzen mit alkohol. Ammoniak im Rohr auf 150 – 160° vermag nur einen unwesentlichen Teil des Cl gegen die NH_2 -Gruppe auszutauschen. Es gelingt aber, das Halogen im Pyrazol-Kern, wie es bei Benzol-Derivaten bekannt ist, durch benachbarte Gruppen zu labilisieren. So konnten z. B. Michaelis und Rojahn zeigen, daß eine in 4-Stellung, also in Kern-Nachbarschaft, stehende Keton-Gruppe das Cl der 5-Stellung bedeutend beweglicher macht, diese Beweglichkeit aber wieder nachläßt, wenn die Keton-Gruppe mit Phenyl-hydrazin blockiert wird.

Bei der Untersuchung eines im Benzol-Kern der 1-Stellung doppelt nitrierten 5-Chlor-pyrazols zeigte sich nun die bemerkenswerte Erscheinung, daß auch jene entfernter stehenden Nitrogruppen, in ganz besonders verstärktem Maße sogar, eine Auflockerung des Chlors im Pyrazol-Kern bewirken, so daß dieses bereits in der Kälte nach Art des aliphatisch locker gebundenen Halogens durch die verschiedensten basischen Agenzien herausgenommen werden kann.

Da sich die in *ortho*-Stellung zum Anheftungspunkte des Benzol-Kerns am Pyrazol stehende Nitrogruppe an den Umsetzungen beteiligte, ergab sich eine interessante Verbindungsreihe, die uns wert erschien, näher betrachtet

⁹⁾ Vorländer, B. **56**, 1127 [1923]. Das reine Eis hat mitunter gleichfalls den Charakter eines anisotropen krystallinen Glases.

¹⁰⁾ Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. **105**, 246 [1923]; Ztschr. angew. Chem. **43**, 13 [1930].

¹⁾ Auszug aus der Doktor-Dissertation des Hrn. Fegeler, Braunschweig 1929.

²⁾ B. **50**, 738 [1917]; C. **1917**, II 17.