

Tabelle 3.

Zucker	Reduziert ccm		Reaktion mit FeCl ₃
	PhIPh	Jod	
Glucose	47.5	16.0	positiv
Fructose	120.0	77.5	stark positiv
Tetraacetyl-glucosonhydrat	300.0	182.0	„ „
<i>d</i> -Glucosonsäure-methylester, 0.36 g in 50 ccm Wasser.....	124.0	66.0	„ „
Galaktose	90.0	34.0	positiv
Maltose	301.0	60.0	„
<i>d</i> -Gluconsäure	—	—	—
<i>d</i> -Gluconsäure- δ -lacton	—	—	—
Glycerin-aldehyd	40.0 ¹	18.0	positiv
Saccharose	—	—	—
Lactose	32.0	11.5	positiv

213. D. Vorländer: Über die Polymorphie der kristallinen Flüssigkeiten.

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

(Eingegangen am 24. April 1937.)

Die Grundlage jeder chemischen Strukturlehre von der Außenwirkung der Molekeln, von der Addition und Assoziation, liegt in der Feststellung der Existenz isomerer Addukte und polymorpher Krystallformen. Die ersten Beispiele für die Isomerie der Addukte aus verschiedenartigen Molekeln fand ich in den Verbindungen des Dibenzal-acetons mit Bromwasserstoff¹). Den damals als stabile, farblose Addukte der Art B gekennzeichneten Verbindungen entsprechen etwa die festen Krystalle und den isomeren lockeren Addukten der Art A die kristallin-flüssigen Phasen, die mit den festen Krystallen aus der gleichen Substanz hervorgehen²). Für die Additions-Isomerie gleicher Molekeln haben wir somit das große Gebiet der Polymorphie fester und flüssiger Krystalle vor uns, von denen das der festen Krystalle längst von allen Seiten durchforscht ist, während das der kristallinen Flüssigkeiten bislang mißtrauisch betrachtet wurde. Jedoch, die Vielgestaltigkeit von Substanzen in kristallin geschmolzenem Zustand ist eine Tatsache, an der man nicht vorbeigehen kann.

Für die Polymorphie im kristallin (kr.) festen Zustand zeigt sich ein Blickpunkt auf Grund der schönen Forschungen von C. Weygand³); die Mannigfaltigkeit ist allerdings übermäßig groß und die Begründung einer chemischen Strukturlehre über das Auftreten einzelner bestimmter

¹) B. **36**, 1470 [1903] (mit Mumme); **36**, 1528 [1903] (Hayakawa); **37**, 1644 [1904] (Tubandt); **37**, 3364 [1904] (Siebert); A. **341**, 1 [1905]; **345**, 155 [1906]; B. **56**, 1150, 1153 [1923] (Eichwald); **56**, 1229 [1923] (Wolferts); **58**, 120 [1925].

²) Ztschr. Kristallogr. [A] **79**, 63 [1931].

³) B. **57**, 413 [1924]; **59**, 2247 [1926]; **60**, 2428 [1927]; **62**, 562, 2603 [1929]; **65**, 694 [1932]; **68**, 227, 1825, 1839 [1935]; A. **469**, 230; **472**, 143 [1929]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 304 [1932]; **224**, 265 [1935]; Ztschr. angew. Chem. **49**, 243 [1936]; Ztschr. ges. Naturwiss. **1937**, 404.

Bindestellen zwischen den Molekeln recht schwierig. Wenn ich optisch aktive Substanzen, Ester des akt. Amylalkohols, des Cholesterins, der akt. β -Methyladipinsäure und Aryliden-Verbindungen des akt. Methyl-cyclohexanons⁴⁾, ferner die Alkali- oder Thalloalze der Carbonsäuren⁵⁾ ganz beiseite lasse, so fand ich bei 2561 aromatischen, größtenteils bisher unbekannt, kompliziert zusammengesetzten Substanzen, die zum mindesten an einer Stelle der Molekel einen *para*-substituierten Benzolkern enthalten, mehr als ein Drittel aller Substanzen fest kr. dimorph, etwa 10 Substanzen fest kr. trimorph, wobei die eine feste Form zu der zweiten oder dritten gewöhnlich monotrop auftritt, ganz unabhängig davon, ob die auch vorhandenen kristallin flüssigen (kr.-fl.) Formen monotrop oder enantiotrop zu einer kr. festen Form stehen. Die fest polymorphen Formen verteilen sich wie hingestreut über die Gesamtheit der $2\frac{1}{2}$ Tausend Substanzen ohne ersichtlich nähere Beziehung zu gesättigten oder ungesättigten, kürzeren oder längeren Molekeln. Nur für einzelne Gebiete scheinen Doppelbindungen $\cdot\text{CH}:\text{N}$. und $\cdot\text{CH}:\text{CH}$. sowohl fest wie auch fl. polymorph günstiger zu wirken als $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}$. und $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$. Die Unterkühlbarkeit der amorphen und kr. Schmelzen, ihrerseits abhängig von der Dissymmetrie der Molekeln⁶⁾, hat temperaturabwärts bei geringer Dissymmetrie einen günstigen Einfluß auf die Entstehung der fest und fl. polymorphen Gebilde, während eine stärkere Dissymmetrie der Molekeln die Bildung fl. polymorpher Formen stört oder ganz unmöglich macht. Die Vorstellung, daß gelegentlich eine fehlende feste zweite Form durch einen Zuwachs an flüssigen Formen (und umgekehrt) ersetzt werden könne, hat sich nicht beweisen lassen; beide sind Wesen von chemisch und energetisch verschiedener Außenwirkung der Molekeln.

Etwas übersichtlicher sind die Verhältnisse bei der Polymorphie der kr. Flüssigkeiten⁷⁾. Durch die größere Beweglichkeit der Molekeln im fl. Zustande sind offenbar die Erscheinungen der Polymorphie beschränkt auf bestimmte, zur Assoziation besonders geeignete Molekel-Arten. Von jenen 2561 aromatischen Substanzen sind 1238 nicht kr. fl. und 1323 kr. fl. Letztere folgen sämtlich dem von mir vor 30 Jahren abgeleiteten Gesetz der assoziativen Wirkung und Krystall-Gestaltung von vorherrschend eindimensionalen, linearen bzw. langgestreckten Molekeln⁸⁾, während die übrigen Substanzen auf Grund der Abweichungen von diesem Baugesetz nicht oder kaum kr. fl. auftreten. Von den 1323 kr. fl. Substanzen gaben 135 2 kr. fl. Formen und 51 2 bis 4 kr.-fl. Formen. Nicht kr.-fl. sind die einfacheren Kohlenwasserstoffe mit 1—4 Benzolkernen, Biphenyl bis Quaterphenyl; kr.-fl. Zustände beobachtet man

⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. **75**, 641 [1911] (Huth); **83**, 424; **85**, 691 [1913] (Janecke); Ztschr. Kristallogr. [A] **79**, 83 [1931]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 909. Über Polymorphie der Cholesterinester: F. M. Jaeger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 334 [1906]; O. Lehmann, Ztschr. physik. Chem. **56**, 750 [1906].

⁵⁾ B. **43**, 3120 [1910]; Rob. Walter, B. **59**, 962 [1926].

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. **105**, 246 [1923]; Ztschr. angew. Chem. **43**, 13 [1930]; B. **58**, 1896 [1925]; **62**, 2836 [1929] (Er. Fischer, Wille); **68**, 2269 [1935] (Bittins).

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. **57**, 361 [1906]; B. **40**, 1427, 4527 [1907]; **41**, 2045 [1908]; Ztschr. Kristallogr. [A] **79**, 76, 284 [1931]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 913.

⁸⁾ B. **39**, 803 [1906]; **40**, 1415, 1970, 4526 [1907]; **41**, 2033 [1908]; Kr. fl. Substanzen, Enke, Stuttgart 1908; Naturwiss. **21**, 781 [1933].

bei Quinquiphenyl und Sexiphenyl, bei letzterem sogar 2 kr.-fl. Formen⁹⁾. Wenn Sauerstoff und sauerstoffhaltige Gruppen hinzukommen, so zeigen sich die ersten fl. polymorphen Erscheinungen bei *p*-Diphenyl-benzol-Derivaten. Die meisten fl. polymorphen Gebilde findet man unter den stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen. Doppelbindungen im Zusammenhang mit Benzolkernen können von entscheidender Bedeutung sein, sogar bei Abwesenheit von Stickstoff und von *para*-Substituenten (Phenyl-heptatriensäure¹⁰⁾. Bei weitgehender linearer Anhäufung von Doppelbindungen und *p*-substituierten Benzolkernen werden die Verbindungen hochschmelzend und supra-kristallin: die Molekeln zersetzen sich beim Erhitzen der kr.-fl. oder kr. festen Formen, ehe das Krystallgitter zerfällt¹¹⁾. Das große Heer der aliphatischen, nicht salzartigen Verbindungen ließ bis jetzt kr.-fl. Eigenschaften nicht zur Entwicklung kommen, doch viele weiche und plastische feste Krystalle, auch wohl doppelbrechende Emulsionen oder Schmelzen, z. B. von kr. festen Paraffin-Kohlenwasserstoffen in wenig α -Brom-naphthalin bzw. in Olivenöl. Unter den kr.-fl. Alkalisalzen und Thalloalzen der Carbonsäuren ist kaum eines kr. polymorph, nicht einmal mit Sicherheit dimorph, wobei die festen polymorphen Formen keineswegs fehlen. Man erkennt die hervorragende Bedeutung des aromatischen Charakters der Molekeln für die Bildung lockerer chemischer Addukte, wie für die Assoziation im amorph flüssigen und kr. flüssigen Zustande.

Für die festen Krystalle ist das Problem ihrer Krystall-Gestalt so vollständig gelöst, als derzeit denkbar. Anders bei den kr. Flüssigkeiten. Hier steckt man noch in Schwierigkeiten einer „richtigen“ Beschreibung. Daß es mindestens 2 Typen von kr. Flüssigkeiten¹²⁾ gibt, habe ich bei meinen ersten Feststellungen der fl. Polymorphie hervorgehoben.

- I) Die schlierigen leicht beweglichen kr. Flüssigkeiten vom Typus der *p*-Azoxy-phenoläther von Gattermann; ich nenne sie *Pl*-Formen oder Phasen¹³⁾.
- II) Die etwas zäher fl. kr. Öle mit Pocken oder stäbchenartigen Gebilden und zuweilen marmorierter Oberfläche (Typus der *p*-Azoxy-benzoessäure- und Zimtsäure-ester, die *Bz*-Formen oder Phasen¹⁴⁾.
Hierzu kamen im Laufe meiner Arbeiten (i. J. 1908)
- III) die kr. Harze¹⁴⁾, die *Rs*-Formen (*resina*) von grieseligem und pseudomorphotischem, die Struktur anderer Phasen nachahmendem Aussehen, auch in charakteristischen Facetten-Tropfen (Aryliden-amino-zimtester) oder ohne jedes besondere Kennzeichen auftretend, doch immer harzig, lackartig, bröckelig, plastisch weich oder spröde i. d. Kälte¹⁴⁾.

Aber diese Einteilung genügt nicht, um die Mannigfaltigkeit der Formen und Phasen zu unterscheiden. Da gibt es innerhalb jeder der 3 Typen ein-

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. **126**, 472 [1927]. ¹⁰⁾ B. **62**, 545 [1929] (mit Daehn).

¹¹⁾ Ztschr. physik. Chem. **105**, 237 [1923]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 902; Naturwiss. **24**, 113 [1936].

¹²⁾ B. **40**, 4532 [1907]; Ztschr. Kristallogr. [A] **79**, 284 [1931].

¹³⁾ vergl. zu I bis III die Abbildungen in d. „Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten“, Akad. Verlags-Ges. Leipzig 1924 (Ch. Kr.).

¹⁴⁾ B. **41**, 2046 [1908] (mit R. Wilke); Ztschr. Kristallogr. **79**, 69 [1931]; Ztschr. angew. Chem. **43**, 13 [1930]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 907. Die verschiedenen Arten von kr. Flüssigkeiten: Physik. Ztschr. **31**, 428 [1930].

achsigt aufgerichtete Schmelzen¹⁵⁾, die zwischen + Nicols schwarz oder halbdunkel daliegen ohne weitere äußere Struktur-Merkmale. Eine bewegliche *Pl*-Flüssigkeit kann gleichgestaltig sein mit einer öligen *Bz*-Flüssigkeit in betreff der Schlieren oder Tropfen, und doch verschieden, wenn z. B. die eine von einem Phenoläther, die andere von einer Carbonsäure stammt: beide geben in Mischungen eine Schmelzkurve mit Minimum statt der bei völliger Struktur-Identität erwiesenen geraden Linie (K-Linie) der Misch-Schmelzpunkte. Die beachtenswerten „Pocken“ treten nicht nur bei *Bz*-, sondern auch bei *Rs*-Phasen auf. Die *Bz*-Phase des *p*-Azoxy-benzoesäure-äthylesters ist nicht in jedem Verhältnis mischbar mit der ähnlichen, doch nicht durchaus gleichen Phase des *p*-Azoxy-zimtsäure-äthylesters. Die öligen *Bz*-Phasen lassen sich zuweilen unterkühlen und sind dann von den Harzen schwer zu unterscheiden. Die *Rs*-Phasen haben ihrerseits einen verschiedenen Charakter in Abhängigkeit von der chemischen Natur der Substanzen, z. B. in der Naphthalin- und in der Zimtester-Reihe. Man darf vermuten, daß sich hier in derselben Weise, wie bei den festen Krystallen, feinere morphotropische Unterschiede und Ähnlichkeiten einstellen, welche noch in keine Systematik der kr. fl. Formen hineinpassen.

Verschiedenheiten in der Mikrobeobachtung mit oder ohne Deckglas (D), auf dünnerem oder auf dickem Tragglass, bei geringerer oder größerer Geschwindigkeit der Erhitzung oder Kühlung temperaturlaufwärts oder abwärts, ferner Verschiedenheiten in der Bildung der kr. Schmelzen aus der vorangehenden festen Krystallmasse, aus amorpher (am.) Schmelze oder aus kr. Schmelze, aus einer einachsigt aufgerichteten kr.-fl. Masse mit Krystallteilchen senkrecht zur Tragglassfläche, oder aus einer parallel hierzu geordneten Masse, an großen oder kleinen Tropfen, bei geringer oder starker Unterkühlung usw. können Formänderungen bedingen, die man als verschiedene Phasen oder Krystallformen ohne weiteres nicht ansprechen darf, sondern als flüssige Texturen.

Am besten ist, man schaut zunächst aus nach charakteristischen Formänderungen unter bestimmten gleichen äußeren Bedingungen ohne D, temperaturlauf- und abwärts; dann ermittelt man mikroskopisch mit allen erdenklichen Hilfsmitteln, mit und ohne D, mit und ohne Temperaturmessung im geschlossenen oder offenen Mikro-Heiztisch, an größeren und kleineren Tropfen (letztere begünstigen das Auftreten der polymorphen Formen), im durchfallenden und auffallenden Licht, mit oder ohne Nicols die Umwandlungsgrenzen zwischen den anscheinend verschiedenen kr.-fl. Formen und Phasen. Eine genauere Betrachtung unter variablen äußeren Bedingungen wird dann in vielen Fällen eine Entscheidung bringen, ob die Umwandlungsgrenzen von einer Krystallform- bzw. Phasen-Wandlung oder nur von Texturen herkommen.

Die Übergänge zwischen den verschiedenen kr.-fl. Formen werden kenntlich:

1) Durch verschiedenartige Wachstums-Erscheinungen von einer zur anderen fl. Krystallform¹⁶⁾ genau so, wie bei polymorphen kr. festen Substanzen. Eine Verwechslung mit Texturen läßt sich vermeiden, wenn man beachtet, daß die Texturwandlungen im Gegensatz zu Phasen- oder Krystallstruktur-Übergängen

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **57**, 360 [1906]; O. Lehmann, Ann. Physik [4] **16**, 163 [1905].

¹⁶⁾ Ch. Kr., Bild 12.

zumeist nicht scharf verlaufen, und daß verschiedenphasige Krystalle auch einen verschiedenen Schmelzpunkt und im fl. Zustand verschiedene Zähigkeit haben müssen. Eine Verwechslung von kr. harzigen und bröcklichen Massen mit festen Krystallen ist, abgesehen von der verschiedenen Krystallstruktur, zunächst mit der Nadel, dann mittels Röntgenaufnahmen auszuschließen.

2) Durch eine mehr oder weniger feine Grenzlinie, die beim Übergang von einer zur anderen fl. Phase über das Gesichtsfeld temperaturlauf- oder abwärts hinzieht. Grenzlinie und Grenzsaum werden am deutlichsten, wenn man die Substanzen ohne Deckglas einseitig erwärmt (z. B. durch ein Flämmchen von unten oder durch einen über der Masse seitlich angebrachten Platin-Heizdraht (nicht in der geschlossenen Kammer eines Mikro-Heiztisches), oder wenn man sie nach dem Schmelzen plötzlich abkühlt, im Temperatur-Sturz. Der Grenzsaum¹⁷⁾ nimmt zuweilen bei dicken, kuppigen Schmelzen eine solche Breite an, daß man ihn selbst für eine besondere, kurzlebige Phase halten könnte, wenn man nicht auch dünnere Schichten untersucht. Hier kommen Fälle vor, wo man bei geringen Temperatur-Differenzen in der Nähe der Übergangspunkte eine Verwechslung mit Texturänderungen unter dem Mikroskop nicht völlig vermeiden kann, zumal da die flüssigen Krystallformen die Neigung haben, kurz (1—2⁰) vor dem Übergang zur Amorphie besondere Formen¹⁸⁾ anzunehmen oder auch die Gestalt der temperaturlaufwärts vorangehenden festen bzw. harzigen Krystallformen ebenso beizubehalten¹⁹⁾, wie temperaturlaufwärts die Gestalt der vorangehenden einachsigen aufgerichteten, dünner flüssigen kr. Schmelzen. Durch Röntgenaufnahmen lassen sich Textur-Änderungen von Krystallstruktur-Wandlungen gut unterscheiden.

3) Durch ruckartige Umwandlungserscheinungen besonderer Art, z. B. temperaturlaufwärts (ohne D), durch plötzliche starke Aufhellung der ganzen, zwischen + Nicols schwarzen einachsigen fl. Schicht und alsbald nach der Aufhellung folgenden totalen Wiederverdunklung unter deutlicher sprunghafter Zunahme der Zähigkeit^{19a)}, aber ohne eigentlichen Grenzsaum. Auch hier können Texturänderungen täuschen: Temperaturlaufwärts (niemals aufwärts) entsteht ohne D bei *Rs*- und *Bz*-Phasen infolge der Kontraktion einer größtenteils einachsigen, daher zwischen + Nicols halbdunklen Schmelze vom kuppigen oder keilförmigen Rande des Tropfens her eine rhythmische Wellenbewegung oder eine Stufenbildung, die nach der Mitte des Tropfens hin mit dem Auftreten von dunkeln oder schwarzen, kurvenartigen Druckwülsten, Fäden und Haaren verläuft, und sich bis zum Ausgleich des Druckes überraschend schnell bewegt, viel schneller, als nach der Zähigkeit der erkaltenden Schmelze bei einer Strömung möglich wäre. Die Erscheinung läßt sich nur dadurch deuten, daß die innerhalb der einachsigen geordneten Schicht noch ungeordnet quer liegenden Krystallbündel durch die Kontraktion oder Schrumpfung der zähen, erkaltenden Masse kurvenartig zusammengeschoben werden zu strafferer Einachsigkeit und dadurch zwischen + Nicols schwarz erscheinen im aufgehellten Felde. Die mehr oder weniger verwachsenen, schwarzen Schrumpfungskurven und -Linien entsprechen etwa den Linien maximalen Druckes innerhalb der zähen, erkaltenden Schmelze²⁰⁾, aber nicht einem Grenzsaum zwischen zwei verschiedenen kr.-fl. Phasen. Die Druckwülste können mikrometrisch eingestellt etwas über die Oberfläche der anliegenden Schmelze hinausragen.

¹⁷⁾ Ch. Kr., Bild 7—11; Ztschr. physik. Chem. 57, Taf. I und II [1906].

¹⁸⁾ Ch. Kr., Bild 24—29. ¹⁹⁾ Ch. Kr., Bild 35, 37, 38.

^{19a)} Zunahme der Zähigkeit ist mit Sicherheit kenntlich an kleineren Teilchen von Staub u. a., die in beweglichen kr. Ölen schwimmen, dann beim Übergang zu einer zähen fl. Schmelze plötzlich zur Ruhe kommen.

²⁰⁾ Die Angabe französischer Forscher, daß diese Erscheinungen als Beweis für die Existenz von bestimmten Ebenen oder Flächen in der kr.-fl. Struktur dienen könnten, ist unzutreffend; vergl. G. u. E. Friedel, Ztschr. Kristallogr. 79, 16 f. [1913].

4) Durch konoskopische Betrachtung²¹⁾. Einachsige fl. Krystall-Schichten zeigen unter D im Achsenkreuz mit Interferenzringen (bei optisch inaktiven Phasen nur von positivem Charakter) beim Übergang von einer zur anderen kr.-fl. Phase temperaturabwärts infolge der Zunahme der Doppelbrechung eine plötzliche Kontraktion der Interferenzringe zugleich mit einer Zähigkeitszunahme.

5) Bei Beobachtungen von Übergängen der kr.-fl. *B₂*-Phasen zu *B₃*-Phasen ohne D hat sich das neue Spaltgerät zur Oberflächenbeobachtung der Firma Carl Zeiss²²⁾ (nach Prof. G. Schmaltz) bewährt. Der Übergang von den dicht zu den weit verteilten Pocken²³⁾ (bestes Beispiel: *p*-Toluiden-*p*-aminozimtsäure-äthylester) hat durchaus den Charakter eines Phasensprunges. Die Pocken erscheinen bei dieser Betrachtung mit einem tief schwarzen, auffallend scharf begrenzten mittleren Fleck, der vielleicht der Gestalt der Pockenhöhlung entspricht, doch nicht nur schattenartig ist.

6) Mit dem Phasensprung zu dünnerflüssigen kr. Schmelzen ist bisweilen, nur ohne D, eine Szintillierung, temperaturaufwärts eintretend und temperaturabwärts verschwindend, verknüpft, welche dadurch entsteht, daß beim Verdampfen oder Sublimieren der kr. Schmelze die verdampfenden Teilchen sich in der Hitze von der kr. Schmelze losreißen und dadurch in einer einachsigen zwischen + Nicols verdunkelten Schicht ein punktförmiges Aufblitzen verursachen. Wenn beim Phasensprung aufwärts die Beweglichkeit und Flüchtigkeit der kr. Schmelze zunimmt, so kann die Szintillierung ruckartig kommen und temperaturabwärts vergehen.

7) Durch Übertragung der Beobachtungsergebnisse, mit welchen ich die Dimorphie der kr. Flüssigkeiten sichergestellt habe, auf die analogen Vorgänge bei der Trimorphie und Tetramorphie im kr.-fl. Zustande.

8) Durch physikalische Messungen und Beobachtungen bei sprunghaften Änderungen der verschiedenartigsten Eigenschaften während der Umwandlungen: Doppelbrechung²⁴⁾, Zähigkeit²⁵⁾, thermische Effekte²⁶⁾, Dielektrizitätskonstanten²⁷⁾, Lichtabsorption²⁸⁾, Röntgenaufnahmen²⁹⁾.

Hiermit ist soviel erreicht worden, daß man die von G. Friedel³⁰⁾ behauptete, von mir jederzeit bestrittene Annahme von nicht mehr als 2 kr. fl. Phasen bei ein und derselben Substanz verlassen, und wenigstens die Existenz einer 3. kr.-fl. Phase anerkannt hat. J. D. Bernal und Crawford³¹⁾

²¹⁾ Ztschr. physik. Chem. **61**, 169 [1907]; B. **41**, 2048 [1908]; Nova Akt. Leopoldina, Halle **90**, 107 [1909]; Physik. Ztschr. **15**, 141 [1914].

²²⁾ Zeiss-Nachrichten, Juli 1934. Hr. Prof. Dr. Hauser in Jena war so freundlich, mir die Apparatur zur Verfügung zu stellen.

²³⁾ Ch. Kr., Bild 30 und 31, 32 und 33.

²⁴⁾ Dorn u. Lohmann, Ann. Physik [4] **29**, 533 [1909]; Physik. Ztschr. **11**, 777 [1919]; **14**, 979 [1913]; Dissertat. Halle: E. Lehmann 1910; Baestlein 1912; Oberländer 1914; W. Harz 1917; Thinius, Ztschr. Kristallogr. **79**, 78 [1931].

²⁵⁾ Rudolf Schenck, Kr. Flüssigkeiten, Leipzig, Engelmann 1905; Dissertat. Halle: Dickenschied 1908; E. Schaeffer 1911; Krummacher 1929; Ztschr. Kristallogr. **79**, 77 [1931].

²⁶⁾ Rudolf Schenck a. a. O.; de Kock, Ztschr. physik. Chem. **48**, 156 [1904]; Dissertat. Halle: Kreiß 1925; Thinius 1928.

²⁷⁾ W. Kast, Ztschr. Kristallogr. **79**, 146 [1931]; Dissertat. Halle: Sultze 1908; B. Specht 1908; Vaupel 1911.

²⁸⁾ Josef Fischer, Ztschr. physik. Chem. [A] **160**, 101 [1932]; W. Kast u. Ornstein, Ztschr. Physik **87**, 763 [1934].

²⁹⁾ W. Kast, Ann. Physik [4] **83**, 418 [1927]; [5] **19**, 571 [1934]; K. Herrmann mit Krummacher, Glammann, May, Ztschr. Kristallogr. **74**, 73 [1930]; [A] **79**, 134 [1931]; **81**, 317 [1932]; **92**, 49 [1935]; Ztschr. Physik **70**, 758; **73**, 419 [1931]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 972.

³⁰⁾ Ann. Physique **17**, 272 [1922].

³¹⁾ Trans. Faraday Soc. **1933**, 1041 u. 1064.

haben einige meiner kr. fl. Zimtester-Derivate mit 3 und 4 kr. fl. Phasen untersucht und meine Beobachtungen bestätigt. Weiterhin ergaben die Röntgenaufnahmen von Karl Herrmann eine erstaunliche Übereinstimmung mit den Ergebnissen meiner früheren chemischen und optischen Arbeiten:

Vorländer 1923.

„Will man die flüssigen Krystalle einordnen in das Lehrgebäude der Krystallographie, so müssen sie den optisch einachsigen Formen nahe gestellt werden; Grundformen: der normale Kreiszyylinder bzw. normale Kegel oder vielleicht noch andere einachsige Rotationskörper. In geometrischer Hinsicht kann man die fl. Krystalle betrachten als Krystalle mit einer Hauptachse und sehr vielen oder unendlich vielen Nebenachsen: Polygonales Krystallsystem.“

Herrmann 1935.

In den flüssigen Krystallen sind „die Molekeln praktisch Rotationszylinder, und wir könnten den Zustand als dichteste Zylinderpackung ansprechen, die als allerdichteste hexagonalen Habitus haben wird“. „Die Gebilde sind also Kreuzgitter, bei denen das langgestreckte Gitterelement (Molekül) senkrecht zur Kreuzgitterebene steht.“ „Als Facit bleibt dann doch eine Dreizahl von kr.-fl. Phasen. Die Zweizahl kann nicht aufrechterhalten werden, was schließlich als eine Stütze von Vorländers Behauptung von mehr als zwei Phasen angesehen werden muß.“

Durch die Röntgenaufnahmen wurde mein Baugesetz für die kr. Flüssigkeiten bestätigt, wodurch weiterhin die von mir abgeleiteten Ergebnisse³²⁾, Winkelstellung der Valenzen an Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, winkelige Gestalt des Wassers, Äthers, dagegen lineare Struktur des Biphenyls u. a. eine zuverlässige Stütze erhalten. Indessen kommen Einzelheiten der fl. Krystallstruktur nicht zutage, und eine chemische Strukturlehre für die fl. Krystalle ist aus den Röntgenaufnahmen einstweilen nicht abzuleiten, denn deren Deutung für die 3. oder gar 4. kr. fl. Phase bleibt fraglich. So ist ein Unterschied in der Parallelisierung und Bündelung der langgestreckten Molekeln zueinander, etwa im Sinne einer chemisch sehr wahrscheinlichen Verschiebung der Molekeln gemäß einer früheren Zeichnung³³⁾ nicht festzustellen. Solcher Schwierigkeiten gibt es noch viele, wo die mikroskopischen Untersuchungen sprunghafte Unterschiede und allerhand Änderungen zeigen, bei denen die röntgenographische Untersuchung versagt. Ich halte für notwendig, jeglichen mikroskopisch erkennbaren Vorgang zu registrieren, auch wenn seine Deutung als Phasensprung oder Schmelzpunkt noch fragwürdig ist; er mag so lange als Schmelzpunkt gelten, bis eine andere Deutung gefunden wird. In den folgenden Angaben ist diese Unsicherheit z. B. mit den Worten „2 oder 3 kr. fl. Formen oder Phasen“ angedeutet; das besagt: Die Dimorphie ist sicher, die Trimorphie möglich.

Das folgende kurze Verzeichnis bringt diejenigen kr.-fl. Substanzen, die mehr als 2 kr.-fl. Formen beim Schmelzen der festen Krystalle oder beim Erkalten ihrer amorphen Schmelzen bieten, hauptsächlich auf Grund neuerer mikroskopischer und chemischer Untersuchungen. Eine ausführliche Beschreibung kann hier nicht Platz haben. Als Schmelzpunkte sind in dem Verzeichnis nur die temperaturnachwärts beobachteten Wandlungen der Substanzen im Röhrchen vermerkt (und korrigiert); viele Umwandlungen bleiben im Röhrchen nicht oder schlecht sichtbar.

³²⁾ F. H. Weber, Dissertat. Halle 1914; Physik. Ztschr. **21**, 590 [1920]; Ztschr. angew. Chem. **35**, 249 [1922]; Ztschr. physik. Chem. **105**, 228 [1923]; **126**, 452 [1927].

³³⁾ B. **67**, 1557, Fig. 1—4 [1934].

Verzeichnis der polymorph kr.-fl. Substanzen mit mehr als zwei kr.-fl. Formen.

Unter den stickstoff-freien, kr.-fl. Substanzen steht allein 1) das Bismethylcarbonat des *p, p'*-Dioxy-*p*-diphenyl-benzols³⁴⁾, bei dem sich eine fragliche dritte kr.-fl. Phase findet. *p*-Diphenyl-benzol der Rückstände der Biphenyl-Gewinnung aus Benzol; Nitrierung des *p*-Diphenyl-benzols und Darstellung des *p, p'*-Dinitro-Derivats; Reduktion des letzteren und Ersatz der 2 Aminyle durch Hydroxyle mittels Diazotierung. Schmp. 229^o, 257^o und 277^o

Azo- und Azoxy-Verbindungen.

2) Di-*n*-butyryl-biphenyl-*p, p'*-bisazophenol³⁵⁾; 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Diazotierung von Benzidin, Kuppeln der Diazoniumverbindung mit 2 Mol. Phenol, Acylierung. Schmp. oberhalb 258^o; supra-kr.-fl. — 3) Di-*n*-nonoyl-Verbindung³⁵⁾ desselben Nr. 2; 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. oberhalb 244^o; supra-kr.-fl. — 4) Bisphenylacetyl-Verbindung³⁵⁾ desselben Nr. 2; 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. oberhalb 255^o; supra-kr.-fl. — 5) *p*-Methylbenzoyl-*p*-oxyazobenzol-*p*-carbonsäure-äthylester³⁶⁾; 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Diazotierung von Anästhesin, Kuppelung mit Phenol, Acylierung. Schmp. 137^o, 248^o. — 6) *p*-Nitrobenzoyl-Verbindung³⁶⁾ desselben Nr. 5; 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 154^o, 316^o. — 7) *p*-Methylbenzoyl-*p*-oxyazobenzol-*p'*-cyanid³⁶⁾; 2 oder 3 kr.-fl. Formen; aus *p*-Amino-benzonitril; Diazotierung; Kupplung mit Phenol; Acylierung. Schmp. 161^o, 312^o. — 8) *p*-Äthoxybenzol-*p*-azo-acetophenon³⁷⁾; 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Diazotierung von *p*-Amino-acetophenon, Kupplung mit Phenol, Äthylierung. Schmp. 130^o. — 9) Äthylcarbonat des Phenol-*p*-azo-acetophenons³⁷⁾ (vergl. Nr. 8); 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 120^o, 126^o. — 10) *p*-Äthoxybenzol-azoxybenzol-*p'*-carbonsäure-phenylester. 2 Isomere *a* und *b*³⁸⁾; 2 oder 3 kr.-fl. Formen bei dem *b*-Phenylester (eigenartige Zwischenform); bei dem *a*-Phenylester nur 2 kr.-fl. Formen. Schmp. des *b*-Esters 143—146^o und 209^o; des *a*-Esters 165—168^o und 212^o.

Arylidenamine.

11) Benzoyl-*p*-oxybenzal-*p*-aminoacetophenon³⁷⁾. 3 kr.-fl. Formen; Benzoylierung von *p*-Oxybenzal-*p*-aminoacetophenon. Schmp. 188^o, 192^o und 197^o. — 12) *p*-Carboxäthyl-benzal-*p*-aminobenzoessäure. 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen; aus *p*-Aldehydobenzoessäure-äthylester und *p*-Amino-benzoessäure; isomer mit Nr. 13. Schmp. 208^o, 236^o, 269^o. — 13) *p*-Carboxyl-benzal-*p*-aminobenzoessäure-äthylester. 2 oder 3 kr.-fl. Formen; isomer mit Nr. 12; aus *p*-Aldehyd-benzoessäure und Anästhesin; Schmp. 209^o, 251^o und 262^o. — 14) Anisal-*p*-aminobenzal-*p*-phenetidid³⁹⁾. 3 kr.-fl. Formen; aus *p*-Phenetidin und *p*-Amino-benzaldehyd, dann durch Einwirkung von Anisaldehyd auf *p*-Amino-benzalphenetidid bei 15—20^o; Schmp. 120^o, 134^o (zersetzt). — 15) Zimtal-*p*-aminobenzoyl-*p*-oxy-benzoessäure-methylester⁴⁰⁾. 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen; aus *p*-Nitrobenzoyl-*p*-oxybenzoessäure-methylester durch Reduktion und Verbindung mit Zimtaldehyd. Schmp. 185^o, 211^o und 225^o. — 16) *p*-Äthoxybenzal-*p*-aminobenzyl-*p*-oxybenzoessäure-methylester⁴¹⁾. 3 oder 4 kr.-fl. Formen; aus *p*-Nitrobenzyl-*p*-oxybenzoessäure-methylester durch Reduktion und Verbindung mit *p*-Äthoxy-benzaldehyd. Schmp. 174^o, 180^o und 208^o. — 17) Anisal-*p*-amino-*p'*-aceto-biphenyl⁴²⁾. 2 bis 4 kr.-fl. Formen; *p*-Nitro-biphenyl wird in *p'*-Stellung acetyliert (AlCl₃), *p*-Nitro-*p'*-aceto-biphenyl reduziert, das Amin mit Anisaldehyd kondensiert. Schmp. 212^o, 277^o (zersetzt). — 18) *p*-Äthoxy-benzal-*p*-amino-*p'*-aceto-biphenyl⁴²⁾. 2 bis 4 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Vergl. Nr. 17. Schmp.

Dissertat. Halle: ³⁴⁾ Emil Mauerhoff 1922. ³⁵⁾ Johannes Bremer 1924.

³⁶⁾ Karl Bergt 1925. ³⁷⁾ Richard Wilke 1909. ³⁸⁾ Annelotte Frölich 1934.

³⁹⁾ Walter Knudsen 1924. ⁴⁰⁾ Paul Horbach 1922.

⁴¹⁾ Willi Täglich 1923. ⁴²⁾ Max Steineck 1924.

208°, 280° (zersetzt). — 19) Anisal-mono-*p*-nitrobenzyl-benzidin⁴³⁾. 3 oder 4 kr.-fl. Formen; aus Mono-*p*-nitrobenzyl-benzidin (Trennung von Bis-*p*-nitrobenzyl-benzidin) und Kondensation mit Anisaldehyd. Schmp. Sintern 200°, 226° (zersetzt). — 20) *p*-Phenylbenzal-mono-*p*-nitrobenzyl-benzidin⁴³⁾. 3 kr.-fl. Formen; vergl. Nr. 19. Schmp. (Sintern) 250° (zersetzt). — 21) Dibenzal-mono-*p*-aminobenzyl-benzidin⁴³⁾. 3 oder 4 kr.-fl. Formen; vergl. Nr. 19; aus Mono-*p*-aminobenzyl-benzidin und 2 Mol Benzaldehyd. Schmp. 223°, 248° (zersetzt). — 22) Zimtal-*p*-amino-*p*-diphenyl-benzol³⁴⁾. 2 oder 3 kr.-fl. Formen; vergl. Nr. 1. Nitrierung des *p*-Diphenylbenzols, Trennung der Mononitro-Verbindung; Reduktion; Kondensation mit Zimtaldehyd. Schmp. 250°, 272°, 279°, 288° (zersetzt).

Kombinationen von Azo- oder Azoxytypus mit Arylidenamin.

23) Terephthal-bis-*p*-aminoazobenzol⁴⁴⁾. 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Terephthalaldehyd und *p*-Amino-azobenzol. Schmp. 251°, 285° (supra-kr.-fl.). — 24) *p*-Azobenzal-di-anilin⁴⁵⁾. 2 oder 3 kr.-fl. Formen. *p*-Azo-benzaldehyd und Anilin. Schmp. 212°, 228°, 292°. — 25) Dibenzal-*p,p'*-diamino-azobiphenyl⁴⁶⁾. 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 273°, 318° (zersetzt). — 26) *p*-Azoxybenzal-di-anilin⁴⁵⁾. 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. *p*-Azoxy-benzaldehyd und Anilin. Schmp. 190°, 266°. — 27) *p*-Azoxybenzal-bis-*m*-chloranilin⁴⁵⁾. 2 oder 3 kr.-fl. und 2 oder 3 kr.-feste Formen; vergl. Nr. 26. Schmp. 184°, 212°. — 28) *p*-Azoxybenzal-bis-anäthesin. 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen; vergl. Nr. 26. Schmp. 164°, 169°, über 260° (supra-kr.-fl.).

Kombinationen von Zimtsäure-ester mit Azo-Typus.

29) *p*-Anisol-*p*-azo-zimtsäure-äthylester³⁷⁾. 2 oder 3 kr.-fl. Formen. *p*-Amino-zimtsäure-äthylester, diazotiert, gekuppelt mit Phenol, methyliert. Schmp. 116°, 126°, 143°. — 30) *p*-Phenetol-*p*-azo-zimtsäure-äthylester. 3 kr.-fl. Formen; vergl. Nr. 29. Schmp. 110°, 137°, 146—147°, 160°. — 31) Äthylcarbonat des Phenol-*p*-azozimtsäure-äthylesters³⁷⁾. 2 oder 3 kr.-fl. Formen. *p*-amino-zimtsäures Äthyl, diazotiert, gekuppelt mit Phenol, acyliert mit Chlorkohlensäure-äthylester. Schmp. 116°, 147°, 158°. — 32) Benzoyl-Verbindung des Phenol-*p*-azozimtsäure-äthylesters³⁷⁾. 2 oder 3 kr.-fl. Formen; vergl. Nr. 31. Schmp. 140°, 175°, 220°. — 33) Benzoyl-Verbindung des Phenol-*p*-azo- β -methylzimtsäure-äthylesters⁴⁷⁾. 3 oder 4 kr.-fl. Formen. Schmp. 104°, 112°, 127°

Kombinationen von Zimtsäureester mit Arylidenamin.

34) *p*-Toluiden-*p*-aminozimtsäure-methylester⁴⁸⁾. 3 oder 4 kr.-fl. und 3 kr.-feste Formen. Schmp. 148—150°. — 35) Anisal-*p*-aminozimtsäure-äthylester⁴⁸⁾. 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 108°, 118°, 139°. — 36) *p*-Äthoxybenzal-*p*-aminozimtsäure-methylester³⁷⁾. 3 oder 4 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 135°, 157—159°, 194°. — 37) *p*-Äthoxybenzal-*p*-aminozimtsäure-äthylester⁴⁸⁾. 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 78°, 113°, 153°, 158°. — 38) Äthylcarbonat des *p*-Oxybenzal-*p*-aminozimtsäure-äthylesters³⁷⁾. 3 oder 4 kr.-fl. Formen. Schmp. 80°, 88—92°, 132°, 153°. — 39) Benzoyl-*p*-oxybenzal-*p*-aminozimtsäure-äthylester³⁷⁾, 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 128°, 187—190°, 195—198°, 229°. — 40) Kondensprodukt aus *p*-Aldehydo-zimtsäure-äthylester und *p*-Amino-zimtsäure-äthylester. 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 128°, 193°, 197° (?), 206°. — 41) *p*-Phenylbenzal-*p*-aminozimtsäure-methylester. 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 207°, 219°, 256°. — 42) *p*-Phenylbenzal-*p*-aminozimt-

Dissertat. Halle: ⁴³⁾ Walter Böhme 1922. ⁴⁴⁾ Hermann Schuster 1934.

⁴⁵⁾ Walter Lützkendorf 1922 u. Karl Eulner 1930. ⁴⁶⁾ Erich Fischer 1922.

⁴⁷⁾ Oswald Meißner 1920 u. Ulrich Haberland 1924.

⁴⁸⁾ Richard Wilke 1909 u. Ulrich Haberland 1924.

säure-äthylester⁵²). 3 oder 4 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. (148°), 180°, 208°, 212°, 220°. — 43) Terephthal-bis-*p*-aminozimtsäure-äthylester. 3 oder 4 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 179°, 290° (supra-kr.-fl.). — 44) Terephthal-bis-*p*-amino- α -methylzimtsäure-äthylester. 3 oder 4 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 169°, 241°, 249°, 308° (zersetzt). — 45) *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino- α -methylzimtsäure-methylester⁴⁹). 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 105°, 146°. — 46) *p*-Phenylbenzal-*p*-amino- α -methylzimtsäure-äthylester⁴⁹). 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 120°, 148°, 174°. — 47) *p*-Phenylbenzal-*p*-amino- α -methylzimtsäure-*n*-butylester⁴⁹). 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 99°, 138°, 150°. — 48) *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino- β -methylzimtsäure-methylester⁴⁷). 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 116°, 120°.

Schwefelhaltige Substanzen.

49) *p*-Thioäthylbenzal-*p*-aminozimtsäure-methylester⁵⁰). 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 132°, 148°, 158°. — 50) *p*-Thioäthylbenzal-*p*-aminoazobenzol⁵⁰). 2 oder 3 kr.-fl. und 2 kr.-feste Formen. Schmp. 134°, 148°. — 51) *p*-Nitrobenzaldehydthio-*p*-toluidin⁵¹). 2 oder 3 kr.-fl. Formen. Schmp. 232°, >315° (supra-kr.-fl.).

Die stickstoffhaltigen Substanzen lassen sich einteilen in solche, deren Molekeln häftig oder gleichflügelig sind, und in solche, deren Molekeln ungleichflügeligen Bau haben. Beide Arten können mehr als 2 kr. fl. Formen zur Entwicklung bringen; doch scheint der ungleichflügelige Bau schon bei kürzerer Molekel und bei geringerer Zahl von ungesättigten Gruppen und Benzolkernen die Polymorphie zu begünstigen: C=N in Aryliden-aminen wirkt kräftiger, als N=N in Azo-Verbindungen: Anisal-*p*-aminozimtsäure-methylester zeigt 2 oder 3 kr. fl. Formen (Schmp. 160—162° und 183°), Anisolazo-zimtsäure-methylester ist nicht einmal kr.-fl. (Schmp. 221°). Der Ersatz von Methyl durch Äthyl hat sowohl am Phenol-Flügel, als auch am Carboxyl einen bedeutenden Einfluß: Äthyl wirkt günstiger auf den kr. fl. Gesamtzustand als Methyl; für die fl. Polymorphie dagegen ist die Wirkung von Methyl und Äthyl veränderlich. Phenyl am Phenolflügel (als Phenyläther) vernichtet wegen der gewinkelten Valenzen des Sauerstoffs³²) die kr.-fl. Eigenschaften, kann aber am Carboxyl als Carbonsäure-phenylester besondere kr.-fl. Effekte äußern (Nr. 10). Bei einer esterartigen Verkettung von *p*-Oxybenzoesäure-Molekeln gelangt man trotz der 2- oder 3-fachen Wiederholung der Oxybenzoyl-Reste nicht über eine fl. Dimorphie hinaus; erst bei Einschaltung wenigstens eines Aminobenzoyl- oder Aminobenzyl-Restes in die Kette kommt man zu 3 kr.-fl. Formen (Nr. 15, 16).

Die Bedeutung der Zimtester-Verbindungen für die Polymorphie der kr. Flüssigkeiten steht außer Frage. Es wäre verfehlt, hier zu vermuten, daß Gemische von stereoisomeren Verbindungen die Polymorphie vortäuschen. Die sämtlichen verzeichneten Zimtester gehören zur *trans*-Reihe. Da die entsprechenden Benzoessäure-ester-Verbindungen höchstens fl. dimorphe Zustände geben, so beruht die Entstehung der 3. oder 4. fl. Form bei den Zimtestern auf der Gegenwart der C:C-Doppelbindung. Durch die ungleichen Flügel erfolgt ferner eine Dissymmetrie der langgestreckten Molekeln und eine entsprechende Unterkühlbarkeit der Schmelzen, sowie eine Senkung der Schmelzpunkte, wodurch die Untersuchungen wesentlich

Dissertat. Halle: ⁴⁹) Wilhelm Kasten 1909. ⁵⁰) Heinrich Ottensmeyer 1924.

⁵¹) Walter Weißwange 1924.

⁵²) Victor Bertlett 1908 (Wolferts).

erleichtert werden. Auf diesem Gebiet habe ich die physikalischen Untersuchungsmethoden mit Erfolg angesetzt, um die Mikrobeobachtungs-Ergebnisse zu unterstützen. Die α -methylierten Zimtester sind etwas hitzebeständiger als die Stamm-Ester. Ein Ersatz des α -Methyls durch α -Äthyl-, -Propyl-, -Phenyl u. a., also eine stärkere Dissymmetrie durch Verzweigung der Kette, schwächt oder vernichtet den kr.-fl. Zustand. Die Zimtester lassen sich nicht ersetzen durch offenkettige aromatische α -ungesättigte Ketone⁵³), denn durch die ungerade Zahl von C-Atomen in der Kette zwischen den aromatischen Kernen werden in Übereinstimmung mit dem „Baugesetz“ die kr.-fl. Eigenschaften herabgedrückt. Die freien Zimtsäuren, an sich vielleicht stärker kr.-fl. als die Ester (in Anbetracht der kr. fl. Existenzgebiete), sind für die fl. Polymorphie gänzlich ungeeignet wegen der Zersetzlichkeit in der Hitze. Die einfacheren, kürzeren Vertreter *trans-p*-Methoxy-, *p*-Äthoxy- und *p*-Phenyl-zimtsäure⁵⁴) zeigen nur 1 kr.-fl. Form; ihre Ester sind nicht kr.-fl. Bei straffer einachsiger Ordnung der längeren Molekeln nehmen bei Ersatz des endständigen Phenyls durch *p*-Tolyl, Anisyl, Phenetyl, Carboxäthylphenyl usw. in Nr. 22—26 zwar die Existenzgebiete der kr.-fl. Schmelzen stark zu, nicht aber die Neigungen zur kr.-fl. Polymorphie. Umgekehrt wird man in die dissymmetrisch stärkeren und demnach kr.-fl. schwächeren Zimtsäureester-Derivate, auch in kürzere Molekeln mit Vorteil für ihre fl. Polymorphie *p*-Tolyl, Anisyl, Phenetyl, Xenyl u. a. einbauen (Nr. 7—14, 16—20, 29—39, 41, 42, 45—51). Benzal-*p*-aminozimtsäure-äthylester (ohne *para*-Substituenten am Benzalrest) ist nicht kr.-fl.

Es wird meine nächste Aufgabe sein, aus der Vielheit von Substanzen und Erscheinungen mehrere Hauptvertreter der fl. polymorphen Kombinationen herauszugreifen und so genau zu beschreiben, daß jedermann instande ist, die Existenz der „mehr als 2 kr.-fl. Phasen“ zu beurteilen und nachzuprüfen. Ferner wird man aus dem Gesamtmaterial eine chemische Strukturlehre ableiten können⁵⁵), wenn man den Mut hat, diejenigen Teile der Molekeln, deren Gegenwart als wesentlich für die Erzeugung der Polymorphie erwiesen sind, auch als Bindestellen oder Bindefelder zwischen den Molekeln bei Assoziationen und Additionen anzunehmen.

214. W. Voss und G. Butter: Über die Isomerie der Glycyrrhetinsäure (III. Mitteil. über Glycyrrhizin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität u. d. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 11. Mai 1937.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist für die Glycyrrhizinsäure die Bruttoformel $C_{42}H_{62}O_{16}$ und für ihr Aglykon, die Glycyrrhetinsäure, die Formel $C_{30}H_{46}O_4$ entwickelt worden. L. Ruzicka, M. Furter und H. Leuenberger²⁾ haben in der Zwischenzeit durch neues Versuchsmaterial die Formel $C_{30}H_{46}O_4$ der Glycyrrhetinsäure so weit stützen können, daß diese Zusammensetzung als völlig gesichert angesehen werden muß. Übereinstimmung bei der

⁵³) Viele Arylidenverbindungen der Ringketone sind dagegen kr.-fl., doch nicht mehr als dimorph, B. **54**, 2261 [1921]. ⁵⁴) B. **68**, 453 [1935].

⁵⁵) B. **36**, 1488 [1903]; **67**, 1556 [1934]; Angew. Chem. **48**, 712 [1935].

¹⁾ Voss, Klein u. Sauer, B. **70**, 122, 132 [1937].

²⁾ Helv. chim. Acta **20**, 312 [1937].