

**82. D. Vorländer: Die Polymorphie der krystallin-flüssigen Aryliden-*p*-amino-zimtsäure-ester; ein Beitrag zur Kenntnis der Assoziations-Vorgänge. (Bearbeitet mit Richard Wilke, Ulrich Haberland, Kurt Thinius, Herbert Hempel und Josef Fischer.)**

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

(Eingegangen am 12. Januar 1938.)

Die Kondensprodukte der aromatischen Aldehyde mit *trans-p*-Amino-zimtsäure-estern<sup>1)</sup> bieten eine so große krystalline Mannigfaltigkeit, daß bei den morphologischen Untersuchungen neben aller Gründlichkeit der an sich einfachen chemisch präparativen Arbeiten beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden sind. Ich habe kürzlich aus der Vielheit dieser Kondensprodukte den Anisal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester herausgegriffen, um zu zeigen, wie man experimentell imstande ist, hier 3 krystallin-flüssige (kr. fl.) und wenigstens 2 kr. feste Phasen oder Formen nebst ihren genetischen Beziehungen zueinander mit Sicherheit aufzuweisen<sup>2)</sup>.

Im Anisal-äthylester liegt ein Mischling von 2 Stämmen oder Eltern vor, 1) vom Anisal-*p*-anisidin und 2) von dem Kondensprodukt des *p*-Amino-zimtsäure-äthylesters mit *p*-Aldehydo-zimtsäure-äthylester (für den Acrylsäure-äthylester-Rest des Zimtsäure-äthylesters steht unten kurz „Äthylester“):

- 1) (Methoxyl)  $C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4$  (Methoxyl) und  
2) (Äthylester)  $C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4$  (Äthylester).

Durch innermolekulare Kombination der beiden Eltern gehen daraus 2 isomere Mischlinge hervor:

- a) (Methoxyl)  $C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4$  (Äthylester) und  
b) (Äthylester)  $C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4$  (Methoxyl)

Wir lassen den Mischling b bei Seite; die interessanteren und auch stärker kr. fl. Eigenschaften haben die Mischlinge a, in denen der Äthylester-Flügel sich mit dem Amin-Stickstoff in *para*-Stellung befindet.

Die kr. fl. Formen von jedem der beiden Eltern können im Mischling mit steigender und fallender Temperatur stufenweise als dimorphe oder polymorphe Formen auftreten. Der Anisal-äthylester z. B. gibt eine *Pl*-Form, die vom 1. Elter und seinem *p*-Methoxybenzal-amino-Flügel her stammt; ferner eine kr. fl. *Bz*-Form und eine kr. fl. *Rs*-Form, die beide vom 2. Elter mit dem Flügel des Aminozimtsäure-äthylesters kommen, denn der 1. Elter hat nur 1 *Pl*-Form und keine *Bz*- und *Rs*-Form, während der 2. Elter dem Mischling gerade die *Bz*- und *Rs*-Form bietet, aber keine *Pl*-Form.

Der *p*-Äthoxybenzal-*p*-aminozimtsäure-äthylester steht dem Anisal-äthylester nahe, ist aber ein besseres Demonstrations-Präparat als der Anisalester, weil seine 3 kr. fl. Phasen entsprechend den stärker kr. fl. Eigenschaften des 1. Elters, des *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidins, enantiotrop aus einer stabilen kr. festen Phase hervorgehen. Die 3 kr. fl.

<sup>1)</sup> Vorländer, Ztschr. physik. Chem. **57**, 361 [1906]; Physik. Ztschr. **7**, 804 [1906]; B. **40**, 4532 [1907]; **41**, 2033 [1908]; Richard Wilke, Dissertat. Halle, 1909; Ulrich Haberland, Dissertat. Halle, 1924; Kurt Thinius, Dissertat. Halle, 1928.

<sup>2)</sup> Ztschr. Kristallogr. (A) **97**, 485 [1937]; auf S. 502 dieser Abhandlung fehlt im genetischen Schema ein Pfeilstrich, der von kr. fest I (tafelig) nach kr. fest II hinweist.

Phasen erscheinen somit beim Äthoxybenzal-äthylester hintereinander enantiotrop temperaturabwärts ( $\downarrow$ ) in der Reihenfolge amorph fl.  $\rightarrow Pl \rightarrow Bz \rightarrow Rs \rightarrow$  kr. fest und in umgekehrter Reihe temperaturaufwärts ( $\uparrow$ ), ausgehend von dem aus Alkohol umkristallisierten festen Präparat bis zur am. Schmelze. Äthylcarbonat und Benzoat des *p*-Oxybenzal-*p*-aminozimtsäure-äthylesters schließen sich mit 2 oder 3 kr. fl. Formen den Alkoxybenzal-äthylestern an.

Daß das *p*-Phenyl eine ähnliche Wirkung auf den kr. fl. Zustand hat wie die Alkoxygruppe in *para*-Stellung, wurde durch eine Sonder-Untersuchung von Viktor Bertleff<sup>3)</sup> festgestellt. Man erkennt, daß die Bildung von *Pl*-Formen nicht ausschließlich von dem Sauerstoff der Alkoxy- oder Acyl-oxy-Gruppen und von den dort etwa vorhandenen Dipol-Valenzen abhängt. Bei dem 1. Elter, dem *p*-Phenylbenzal-*p*-amino-biphenyl, zeigt sich nur eine enantiotrope kr. fl. Form, die durchaus den *Pl*-Formen der Phenoläther ähnlich ist, und keine *Bz*- oder *Rs*-Form. Das *p*-Phenyl verursacht also keine Steigerung der Formen-Zahl oder Art bei dem 1. Elter<sup>4)</sup>. Bei dem Mischling, dem *p*-Phenylbenzal-*p*-aminozimtsäure-äthylester<sup>5)</sup>, sind dagegen mit Sicherheit drei, von denen des Äthoxybenzal-äthylesters kaum verschiedene kr. fl. Phasen nachgewiesen. Die Zunahme der Phasenzahl rührt auch hier von dem Zimtester-Flügel her. Für die Existenz einer 4. kr. fl. Form liegen Anzeichen beim Phenylbenzal-äthylester vor; eine endgültige Entscheidung darüber ist trotz vieler Versuche einstweilen nicht zu treffen.

Bei dem Benzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester findet man keine kr. fl. Eigenschaften. Der Molekel des Benzal-äthylesters fehlt mit dem zweiten *para*-Substituenten die nötige „Energie der Richtung“. Bei der freien Benzal-*p*-amino-zimtsäure genügt bereits die eine *para*-Kombination des Aminosäure-Flügels, um enantiotrop kr. fl. Äußerungen hervorzubringen; ein Zeichen der gewaltigen assoziativen Wirkung des Carboxyls im Gegensatz zu dem schwächeren Carboxalkyl<sup>6)</sup>; doch zur Polymorphie reicht das freie Carboxyl nicht aus.

Man sucht vergeblich nach Beziehungen zu positiven oder negativen Substituenten. Die positive Nitrogruppe versagt im nicht kr. fl. *p*-Nitrobenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester entsprechend den nicht kr. fl. Eigenschaften des dazu gehörigen 1. Elters, dem *p*-Nitrobenzal-*p*-nitranilin (Einfluß der Gabelung durch NO<sub>2</sub>, wie im *p*-Dimethylamino-benzal-äthylester und bei der Cuminal-*p*-aminozimtsäure). Die negativen Halogene wirken keineswegs kr. fl. gleichartig mit den ebenfalls negativen Alkoxy-Gruppen, denn den nicht kr. fl. Eigenschaften der *p*-Halogenbenzal-*p*-halogen-aniline stehen gut kr. fl. Erscheinungen bei den *p*-Alkoxybenzal-*p*-Alkoxy-anilinen gegenüber. Ich bin der Ansicht, daß die Energie der molekularen Richtung, der vektorielle Einfluß der linearen Gestalt der Molekeln, vorwaltet und nicht der an sich auch mögliche innermolekulare Gegensatz<sup>7)</sup>. Beachtenswert ist in dieser Hinsicht die oft eintretende Verkleinerung der kr. fl. Existenzgebiete durch die ungleichflügelige Struktur, also gerade durch die Steigerung der innermolekularen Gegensätze. Wenn der ungleichflügelige Mischling aus einem schwach oder nicht kr. fl.

<sup>3)</sup> Dissertat. Halle, 1908.

<sup>4)</sup> vergl. die kr. fl. Monomorphie bei *p*-Azo- und Azoxy-biphenyl, B. 66, 1666 [1933], und bei *p*-Phenylzimtsäure, B. 68, 453 [1935].

<sup>5)</sup> B. 41, 2045 [1908].

<sup>6)</sup> B. 58, 118 [1925].

<sup>7)</sup> Ztschr. physik. Chem. 105, 235 [1923].

Stamm 1 und einem anderen stark kr. fl. Stamm 2 kombiniert ist, so wird die Verkleinerung des kr. fl. Existenzgebietes im Mischling möglich und verständlich<sup>8)</sup>).

Geht man vom *p*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester aus, so gelangt man in Übereinstimmung mit obigen Darlegungen sofort zu enantiotrop kr. fl. und polymorphen Äußerungen. Genauer untersucht ist einstweilen nur eine Modifikation des Methylbenzal-äthylesters, welcher die *Pl*-Form fehlt, weil der 1. Elter, das *p*-Methylbenzal-*p*-toluidin, nicht oder nur latent kr. fl. ist. Um so deutlicher ist der Effekt vom Flügel des Zimtsäureäthylesters mit seiner *Bz*- und *Rs*-Form geradezu ein Muster für das Studium eines enantiotropen Übergangs zwischen diesen beiden Formen, welche hier vom 2. Elter herkommen müssen.

Das *p*-Methyl im Methylbenzal-äthylester verleiht der Gesamtmolekel die kr. fl. Fähigkeiten; es wirkt auf den Benzal-äthylester wie ein Steuer, welches die Molekeln gleichrichtet und zusammenführt, ist aber bei unserem Äthylester nicht instande, die *Pl*-Form der Phenoläther zu erzeugen. Ich sehe in den Eigenschaften des *p*-Methylbenzal-äthylesters eine wesentliche Bestätigung meiner in den vorigen Abhandlungen entwickelten chemischen Betrachtungsweise der krystallinen Assoziationen<sup>9)</sup>. Das Bindefeld zwischen den Molekeln liegt beim Übergang von kr. fest zu kr. fl., zunächst über der ganzen Molekel, wenn auch bereits ungleich dicht verteilt; steigert man dann die Temperatur, so reißt bei den polymorphen Gebilden ein Teil des gesamten Bindegebietes nach dem anderen ab<sup>10)</sup>: im Methylbenzal-äthylester (↑) zunächst das Bindefeld der -C:C-Doppelbindung (*Rs*-Form), dann die über dem Säureester-Flügel liegenden übrigen Teilgebiete (*Bz*-Form), und da das Bindefeld über dem Methylbenzal-Flügel relativ schwach ist, so kann nach jenen 2 kr. fl. Formen von *Rs*- und *Bz*-Charakter (↑) beim Äthylester die 3. Phase, die *Pl*-Form, ausfallen und direkt die am. Schmelze folgen. Die kr. fl. *Pl*-Formen der Arylidenester kommen — dies steht fest — vornehmlich durch Bindefelder zustande, die über dem *p*-Alkoxy- und Acyloxybenzal- oder dem *p*-Alkyl- und Arylbenzal-Flügel liegen.

Etwas andere Verhältnisse ergaben sich bei dem *p*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-methylester, wo das *p*-Methylbenzal wie die Alkoxybenzal-Reste eingreift unter Bildung von 3 kr. fl. Formen in der üblichen Reihenfolge (↓): *Pl*-, *Bz*- und *Rs*-Form (nebst 3 kr. festen Formen). Die *Pl*-Form des *p*-Methylbenzal-methylesters gleicht durchaus den bei Phenoläthern bekannten *Pl*-Formen. — Durch den Einfluß des Ester-methyls werden die kr. fl. Eigenschaften zur stabilen kr. festen Form monotrop, somit auch für die ganze Molekel schwächer; hierbei können sich die relativen Bindefeld-Dichten über dem Methylbenzal- und Methylester-Flügel zu Gunsten des ersteren verschieben. Man sieht, wie die Vielgestaltigkeit der kr. fl. und festen Formen nicht durchaus mit der Stärke der kr. fl. Eigenschaften von der Gesamt-Molekel Hand in Hand gehen muß. Der Einfluß durch die bessere Unterkühlung der am. Schmelze ist bei der Monotropie der kr. fl. Phasen mit zu berücksichtigen, denn er begünstigt die Entstehung und Beobachtungsmöglichkeit dieser Phasen.

<sup>8)</sup> Von den 7 in diesen (B. 70, 2098 [1937]) beschriebenen *p*-Phenol-azo-zimtsäure-estern zeigen alle eine Verkleinerung des kr. fl. Existenzgebietes mit Bezug auf den kr. fl. stärkeren Stamm 2, den *p*-Azozimtsäure-äthylester (Ex. Geb. 83<sup>9)</sup>). Im Anisol-azo-zimtsäure-methylester verschwinden die kr. fl. Eigenschaften, da beide Stämme schwach kr. fl. sind. Bei den in vorliegender Mitteilung beschriebenen 5 Mischlingen (Nr. 4, 13, 19, 23 u. 31) tritt nur eine Ausnahme auf bei Präparat Nr. 23.

<sup>9)</sup> Ztschr. physik. Chem. 105, 246 [1923]; B. 67, 1556 [1934]; 70, 1202 u. 2096 [1937]; Angew. Chem. 48, 712 [1935]. Zur amorphen Assoziation s. Ztschr. physik. Chem. (A) 178, 95 [1936].

<sup>10)</sup> In der Abhandl. B. 70, 2106 [1937], Zeile 2 v. o., muß der Pfeil vor dem Wort „umgekehrt“ nach unten weisen, nämlich „temperaturabwärts“, und nicht aufwärts.

### Beschreibung der Versuche.

Die Kondensation der aromatischen Aldehyde mit *trans-p*-Aminozimtsäure-estern — nur diese kamen zur Anwendung — erfolgte mit  $\frac{1}{10}$  mehr als 1 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Amino-ester ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von kleinen Mengen des dem Ester entsprechenden Alkohols durch  $\frac{1}{2}$ - bis 5-stdg. Stehenlassen bei 15—20° oder auch durch  $\frac{1}{2}$ - bis 4-stdg. Erhitzen bis auf 95—100°.

1) Benzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester krystallisiert aus sehr wenig Weingeist oder aus Benzol + Petroläther in schwach gelben kleinen Nadeln; beginnt beim Kochen mit verd. Alkohol in Benzaldehyd und Amino-ester zu zerfallen; Schmp. 64—66°; nicht kr. fl., kleine Tropfen der Schmelze bleiben stundenlang bei etwa 15° am. fl., erstarren dann langsam kr. fest; mit konz. Schwefelsäure bräunlich-gelb.

0.2253 g Sbst.: 10.6 ccm N (23.5°, 759 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N$ . Ber. N 5.0. Gef. N 5.4.

2) Auch der Methyl-ester der Säure, mattgelbe Prismen aus Methylalkohol, Schmp. 131°, ist nicht kr. fl., gibt 2 kr. feste Phasen (Tafeln und Nadeln), die beim Auskühlen der am. Schmelze rasch aufeinander folgen.

3) Dagegen ist die Benzal-*p*-amino-zimtsäure selbst (Schmp. gegen 200° unt. Zers.) enantiotrop, ziemlich beweglich kr. fl., die am. Schmelze ist wegen (↑) zunehmender Zersetzung kaum zu erreichen.

4) *p*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester: Das Kondensprodukt, welches man aus je 1 g *trans-p*-Aminozimtsäure-äthylester<sup>11)</sup> und je 0.7 g *p*-Tolylaldehyd mit 2 ccm absol. Alkohol nach  $\frac{1}{2}$  bis 1-stdg. Stehenlassen bei 15—20° erhält, bildet hellgelbe asbestartig verfilzte Nadeln; diese verwandeln sich nach 1- bis 2-tägigem Stehenlassen der Mischung in harte, dunkler gelbe, bei etwa 85° und 120° schmelzende tafelige Prismen.

Obleich der von R. Wilke beschriebene Vorgang dieser Verwandlung wiederholt beobachtet wurde, so liegen andererseits Angaben vor, daß das nadelige primäre Addukt oder Kondensprodukt bei etwa 83° und 94° schmolz und erst nach vielfachem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol und nach wochenlangem Stehenlassen in die prismatische, höher schmelzende Verbindung übergeht; eine genauere Untersuchung fehlt.

Das bei etwa 85° und 120° schmelzende rohe Kondensprodukt wurde aus kochendem Benzol + Petroläther-Gemisch umkrystallisiert; gelblich weiße prismatische Tafeln oder Platten; mit konz. Schwefelsäure citronengelb.

4.702 mg Sbst.: 13.415 mg CO<sub>2</sub>, 2.780 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2604 g Sbst.: 11.3 ccm N (23°, 738 mm).

$C_{19}H_{19}O_2N$ . Ber. C 77.8, H 6.5, N 4.8. Gef. C 77.7, H 6.6, N 4.8.

Makroskopische Erkenntnisse: Schmp. im Röhrchen<sup>12)</sup> (mit Pt-Draht als Rührer und mit Lupe): (↑) beginnt die Substanz bei 96° zu sintern und gibt weiter (↑) eine zähe trübe, nicht fadenziehende, gallertartige Masse, die sich mit dem Rührer an die Wand des Röhrchens anpressen läßt und bei 105—107° zusammenläuft; bei etwa 117—119° erfolgt eine Zunahme der Beweglichkeit unter Bildung von polyedrischen Gebilden, die bei seitlicher Beleuchtung infolge starker farbiger Lichtreflexe glitzern (Kennzeichen der *Bz*-Phase); nach diesem Übergang erscheint die Masse etwas klarer und heller; bei 120—121° erfolgt Übergang zur vollständig

<sup>11)</sup> Darstellung nach Ztschr. Kristallogr. (A) **97**, 487 [1937]: Schmp. 72°. Nach Herre Schmp. 68—69°, B. **28**, 594 [1895].

<sup>12)</sup> Sämtliche Schmelzpunkts-Angaben sind in dieser Abhandl. „korrigiert“.

klaren, amorphen, gelborangen Schmelze, indem die letzten glitzernden Gebilde vergehen. Eine milchige *Pl*-Phase ist nicht vorhanden; sie könnte hier der Beobachtung nicht entgehen. — (↓) bei 120° fällt das Haufwerk der glitzernden Gebilde ein, anfangs beweglich, dann zäherflüssig werdend; gegen etwa 110° Zunahme der Viscosität; die durchscheinende zähe Flüssigkeit wird harzig, wulstig und trübt sich zwischen 105° und 100° unter Bildung der oben beschriebenen gallertartigen Masse; bis 50° unterkühlt, wird die letztere Masse immer fester, ein mit dem Rührer nicht mehr beweglicher, stark doppelbrechender Lack (*Rs*-Form), der bei 15—20° sehr langsam nach 9—12 Stdn. oder rascher durch Wiederanwärmen auf etwa 60° und durch Impfen zur undurchsichtigen kr. festen Masse erstarrt.

Messung der relativen Zähigkeit mittels der Viscosimeter-Waage<sup>13)</sup>: Abbild. 1 zeigt nach Beobachtungen von Herbert Hempel einen gewaltigen Sprung in der Zähigkeit bei 104—105°, und zwar sowohl (↓) als (↑); dieser Sprung steht in Übereinstimmung mit der im Röhrchen (↑) zu sehenden Erscheinung bei 105—107°.

Dagegen ist der Einfall der polyedrischen Gebilde (↑) bei 117—119° viscosimetrisch nicht gut kenntlich. Die glitzernden Gebilde treten (↓) sofort hinter der am. Schmelze auf und bleiben (↓) bis etwa 106° erhalten; hier bei 105—107° liegt also der Übergangspunkt zwischen den 2 kr. fl. Phasen, I. als *Bz*-Form, II. als *Rs*-Form. Der Textur-Unterschied [(↓) polyedrische Gebilde von 118° an bis 106°, dagegen (↑) keine oder wenige polyedrische Gebilde, sondern Pseudomorphosen zu kr. fl. II (*Rs*-Form) bis 118°] wird in der Zähigkeit an dem Kurvenstück zwischen 107° und 112° kenntlich: die gestrichelte Linie ist (↑), die ausgezogene (↓) ermittelt. Der Übergang zwischen kr. fl. I und am. fl. bei 120° tritt nicht hervor, weil das Verfahren in diesem dünner flüssigen Gebiet zu unempfindlich ist. Der Unterschied in der Zähigkeit zwischen den beiden Messungen mit 0.03 g und 0.08 g Übergewicht ist groß; man kann die Messungen aber nicht ohne weiteres zahlenmäßig aufeinander beziehen. Unterhalb 102°

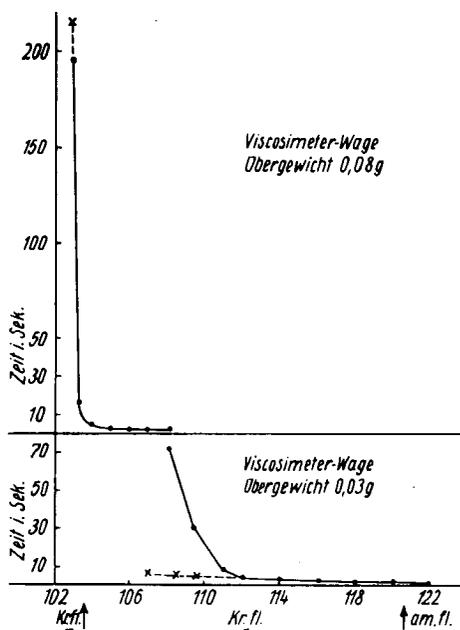


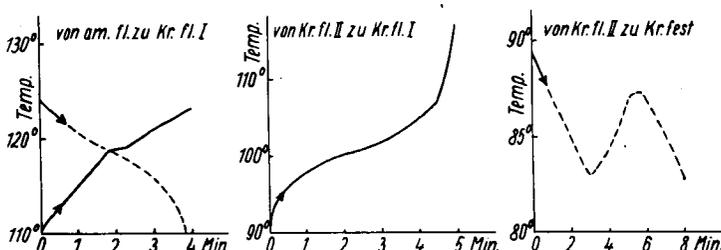
Abbildung 1. Relative Zähigkeit des *p*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylesters.

(↓) läßt sich die Zähigkeit nicht mehr messen, denn selbst mit größerem Übergewicht bis 5 g ist die Masse nicht mehr beweglich genug, obgleich sie anfangs noch plastisch erscheint, bevor sie, (↓) lackartig unterkühlt, fest wird. Wegen der Zersetzlichkeit und Bräunung der Substanz in der Hitze, auch unter CO<sub>2</sub>, muß von Zeit zu Zeit frische Substanz eingesetzt werden.

Aufnahmen von Zeit-Temperaturkurven (Manganin-Konstantan-Thermoelement und Millivoltmeter) durch Georg Kreiss (Abbildung. 2) bringen Haltepunkte für alle 3 Übergänge: von am. fl. zu kr. fl. I; von kr. fl. I zu kr. fl. II; von kr. fl. II zu kr. fest. Ein Vergleich mit *p*-Azoxybenzoesäure-äthylester als dem Vorbild

<sup>13)</sup> Berl, Isler u. Lange, Angew. Chem. 47, 128 [1924]; Anleitung zur Ausführung: Ztschr. Kristallogr. (A) 97, 491 [1937].

der kr. fl. *Bz*-Phasen unter gleichen äußeren Bedingungen ergibt, daß die Wärmetönung zwischen kr. fl. I (*Bz*-Form) und am. fl. beim *p*-Methylbenzal-äthylester ungefähr in derselben Höhe liegt wie bei dem Azoxy-ester mit seiner kr. fl. *Bz*-Phase beim Übergang zu am. fl., während die Übergänge von *Pl*-Phasen zu am. fl. bei *p*-Azoxyl-phenol-äthern einen viel geringeren Wärme-Effekt geben und bei diesem Meßverfahren kaum kenntlich werden<sup>14)</sup>. Kr. fl. I darf auch aus diesem Grunde bei dem von uns untersuchten *p*-Methylbenzal-äthylester keineswegs als *Pl*-Form gelten, sondern als *Bz*-Form.



Abbild. 2. Zeit-Temperatur-Kurven (Wärmetönungen);  
*p*-Methylbenzal-*p*-aminozimtsäure-äthylester.

Mikrobeobachtungen zwischen gekreuzten Nikols (M. B.)<sup>15)</sup> in ge-  
eichtem Mikro-Heizofen, ohne Deckglas. An einigen gut entwickelten, nahezu  
farblosen festen Krystallplatten des *p*-Methylbenzal-äthylesters zeigen sich sonderbare  
Zustände: Die vierkantigen, stark doppelbrechenden Tafeln bleiben ( $\uparrow$ ) bis 94°  
unverändert und erleiden bei 94—96° in Übereinstimmung mit den Befunden im Schmelz-  
röhrchen eine Umwandlung, indem sie in der Lage parallel zur Tragglas-  
Fläche grau bis grauschwarz, an dickeren Stücken vollständig schwarz  
werden mit hellen Umrissen an den Kanten. Dabei bleiben die äußeren  
Umrisse der Platten ziemlich scharf, nur wenig gesintert erhalten, und zwei  
übereinander liegende dünne Platten schmelzen nicht immer zusammen. Gleichwohl  
handelt es sich hier nicht um eine kr. feste, etwa isotrop-reguläre Form, sondern um  
eine senkrecht zur Platten-Fläche einachsigt aufgerichtete resinöide  
kr. fl. Form, deren Natur man bei Berührung mit der Nadel als weich,  
plastisch und doppelbrechend erkennt, deren äußere Gestalt aber noch  
vollständig der ursprünglichen kr. festen Platte gleicht. Beim Erkalten  
einer solchen plastischen fl. Platte wächst sehr bald die kr. feste Phase mit ihren Polari-  
sationsfarben über die grau-schwarze fl. Platte hin, und letztere erscheint enantiotrop  
beim Erwärmen wieder. Zwischen 104° und 106° schmelzen ( $\uparrow$ ) jene übereinander  
liegenden 2 dünnen Platten zusammen, doch immer noch unter Bewahrung der Umrisse  
der jetzt allerdings verzerrten, an den Kanten gerundeten früheren Plattenform. Bei  
106—108°, wieder in Übereinstimmung mit den makroskopischen Befunden, zeigen sich die  
ersten anisotropen Tropfen mit Achsenkreuzen und farbigen Ringen, bei 113—115° an  
größeren Tropfen auch einzelne Pocken, die sich bei 117—119° überall unter Bewegung  
vermehrten. Bei 120—121° vergehen Pocken und Achsenkreuze unter Bildung der am.  
isotropen Schmelze. — ( $\downarrow$ ): Bei 120° werden einzelne Stellen der Schmelze leuchtend,  
Kreuze treten auf an isolierten Tropfen, Pocken überall, stellenweise vorübergehend  
auch Kegel und Puppen, neben den Pocken als sichere Anzeichen der *Bz*-Phase (sie ent-  
sprechen den makroskopisch sichtbaren glitzernden Gebilden). Bei 104° werden die  
Kreuze schärfer; einige Schrumpfungswülste ziehen über die pockige Masse hin; diese

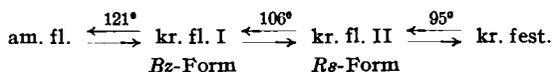
<sup>14)</sup> R. Schenck, „Krist. Flüssigkeiten u. flüss. Kristalle“. Leipzig, Engelmann,  
1905; de Kock, Ztschr. physik. Chem. 48, 156 [1904].

<sup>15)</sup> In dieser Abhandl. M.-B. immer mit gekreuzten Nikols. Übergangspunkte  
nach U. Haberland, B. 58, 2655 [1925]: 96°; 105—107°; 116—117°.

ändert deutlich ihre Struktur, indem die vielen dicht gelagerten Pocken sich zusammenziehen unter Bildung einer geschlossenen, doppelbrechenden, teilweise einachsigen Masse, in der nur einzelne, weit verteilte größere Pocken zumal in der Mitte der kuppigen Masse verbleiben; zugleich wandert ein bei dieser Substanz besonders gut sichtbarer Grenzsaum zwischen eng- und weit gelagerten Pocken über die fleckig wellige Masse hin, die bei Senkung des Objektivs ein etwas verwaschenes Achsenkreuz erkennen läßt. Weiter ( $\downarrow$ ) zwischen 90—100° werden Facetten an einzelnen Tropfen sichtbar, nicht so schön wie bei Anisal- oder Äthoxybenzal-äthylester, neben den Facetten bleiben lackartige Tropfen mit Kreuzen und Ringen bestehen, unterkühlt bis etwa 55—65°. Steigert man nun die Temperatur wieder, so wächst die kr. feste Phase ein und man gelangt von dieser oder auch von dem unterkühlten kr. Lack ( $\uparrow$ ) zu den gut sichtbaren Übergängen zwischen kr. fl. II und kr. fl. I bei 106° und zwischen kr. fl. I und am. fl. bei 120°. Die kr. feste Phase, welche ( $\downarrow$ ) aus dem Lack entsteht, ist demnach wahrscheinlich identisch mit den aus Benzol + Petroläther erhaltenen primären kr. festen Platten.

Unter Deckglas werden ( $\downarrow$ ) statt der Pocken in der I. und II. kr. fl. Phase die marmorierten Schichten (Stäbchen) sichtbar, die sich durch Bewegung des Deckglases einachsig aufrichten und beim sehr gelinden Erwärmen in die marmorierte Textur zurückverwandeln lassen.

Der vorliegende *p*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester bildet 2 kr. fl. Phasen, eine *Rs*- und eine *Bz*-Form, aber keine *Pl*-Form:



5) *p*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-methylester mit seinen 3 kr. fl. und 3 kr. festen Formen, eingehend beschrieben in der „Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten“<sup>16)</sup>, nach Beobachtungen von Ulrich Haberland. Die primäre, bei 15—20° aus Aldehyd und *p*-Aminozimtsäure-methylester<sup>17)</sup> abgeschiedene Verbindung (Addukt oder Kondensprodukt) erleidet beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Wärmeentwicklung eine Änderung. Der Schmp. der stabilen, aus kochendem Methylalkohol krystallisierenden festen Form III (mattgelbe verfilzte Nadeln) wurde zu am. fl. bei 151° (korr.) gefunden (statt früher 148°).

0.1700 g Sbst.: 7.65 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.0. Gef. N 5.3.

Daß die beiden nicht allzu verschiedenen Formen kr. fl. I und II mit ihrer geringen Schmp.-Differenz von 2° zwischen 136° und 138° zu einer *Pl*-Phase zusammengezogen werden müssen, ist möglich, falls die vorhandenen Unterschiede auf Texturen, z. B. Einfluß der Temperatur auf die einachsige Aufrichtung, beruhen; man sieht den fraglichen Übergang zwischen den beiden am besten an größeren, doch nicht zu dicken Tropfen ohne Deckglas. Sicher ist, daß hier beim Methylester die beim Methylbenzal-äthylester nicht vorhandene, vom *p*-Tolyl-Flügel der Molekel stammende *Pl*-Form tatsächlich auftritt<sup>18)</sup>. Sicher sind auch die Übergänge von kr. fl. II (bzw. I + II) zur *Bz*-Form kr. fl. III und von da zur *Rs*-Form kr. fl. IV. Bei Zählung von (I + II) als I würde das Verhalten des Methylesters den Estern mit 3 kr. fl. Phasen gleich sein.

6) *p*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure, in kochender alkoholischer Lösung von *p*-Tolylaldehyd und *p*-Amino-zimtsäure entstanden, schmilzt enantiotrop kr. fl. bei

<sup>16)</sup> Akad. Verlags-Ges. 1924, S. 83; ebenda das wahrscheinliche genetische Schema S. 84.

<sup>17)</sup> Darstellung entsprechend Äthylester, Ztschr. Kristallogr. (A) **97**, 487 [1937]: umkryst. aus Benzol, Schmp. 129°; A. Einhorn u. M. Oppenheimer, A. **311**, 158 [1900].

<sup>18)</sup> Ch. Kr. Bild 9—11: Übergang von kr. fl. I (*Pl*-Form) zu am. fl.

etwa 230° unter beginnender Zersetzung; der Übergang zu am. fl. wird wegen zunehmender Zersetzung gegen 260° noch nicht erreicht.

7) *p*-Methylbenzal-*p*-toluidin<sup>19)</sup>, aus den Komponenten durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 95—100°; umkrystallisiert aus Methylalkohol; Schmp. 93°; nicht kr. fl.

8) *m*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester, hellgelbe Blättchen aus verd. Alkohol, Schmp. 74° und

9) *o*-Methylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester, hellgelbe Prismen, Schmp. 61—63°, sind beide nicht kr. fl. und geben unterkühlbare am. Schmelzen, besonders die *meta*-Verbindung.

10) Cinnamyliden-*p*-amino-zimtsäure-äthylester krystallisiert aus Ligroin in gelben Prismen; mit konz. Schwefelsäure dunkelrotgelb; Schmp. 101°; nicht kr. fl.<sup>20)</sup>.

0.2219 g Sbst.: 9.3 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$ . Ber. N 4.6. Gef. N 4.8.

11) Der entsprechende Methylester schmilzt bei 164° und ist ebenfalls nicht kr. fl.;

12) Die freie Säure, aus frisch dargestellter *p*-Amino-zimtsäure und Zimtaldehyd in kochender alkoholischer Lösung, umkrystallisiert aus Aceton, bildet gelbe feine Blättchen und schmilzt bei etwa 185° unter starker Zersetzung nach vorangehendem Sintern bei 165°; kr. fl. fraglich.

13) *p*-Phenylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester, zuerst dargestellt von Ernst Wolferts und Viktor Bertleff durch 2-stdg. Erhitzen von molekularen Mengen *p*-Phenyl-benzaldehyd und Amino-zimtsäure-äthylester auf 90—95° (ohne Lösungsmittel), ist in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich, läßt sich aus einem Gemisch beider (5:1) umkrystallisieren und bildet hellgelbe büschelförmige Aggregate oder schmale Blättchen und Schuppen; mit konz. Schwefelsäure rotgelb.

0.1766 g Sbst.: 0.5245 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 4.888, 5.751 mg Sbst.: 14.44, 17.02 mg CO<sub>2</sub>, 2.61, 3.07 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1810 g Sbst.: 6.25 ccm N (17°, 756 mm). — 6.140, 8.542 mg Sbst.: 0.232 ccm N (20°, 731 mm), 0.335 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{24}H_{21}O_2N$ . Ber. C 81.1,

H 5.9, N 3.9.

Gef. „ 81.0, 80.6, 80.7, „ 6.2, 6.0, 6.1, „ 4.0, 4.2, 4.4.

Im Schmelzröhrchen mit Platindraht-Rührer und mit Lupe erkennt man an dem umkrystallisierten primären Präparat 5 Übergangspunkte<sup>21)</sup> (↑): bei 145°, 180°, 208—209°, 212°, 220° (am. fl.) nach Vorländer u. Wolferts, und diesen entsprechen etwa die Beobachtungen von U. Haberland im geeichten Mikroheizofen: bei 143°, 182°, 200°, 209°, 218° (am. fl.); ferner nach Jos. Fischer 4 Übergangspunkte bei: 148°, 178°, 211°, 219° (am. fl.); und die Ergebnisse von Carl Sultze durch Messung der Dielektrizitätskonstanten bei: 183°, 205°, 214—216°, 222° (am. fl.). Eine ausführliche Beschreibung der Mikrobeobachtungen beim Phenylbenzal-äthylester steht in der „Chemischen Kristallographie der Flüssigkeiten“<sup>22)</sup> und Einzelheiten der Erscheinungen verschiedener Formen<sup>23)</sup> (↑) und (↓) entsprechen weitgehend der ausführlichen Beschreibung des Anisal-äthylesters. Die Deutung der Erscheinungen bedarf indessen einer neueren Kritik:

<sup>19)</sup> C. 1912 I, 1213.

<sup>20)</sup> *p*-Methoxy-cinnamyliden-*p*-amino-zimtsäure-äthylester (Journ. prakt. Chem. N. F. 121, 240 [1929]) gibt enantiotrop eine kr. fl. *Pl*-Phase und monotrop an kleinen Tropfen eine kr. fl. *Bz*-Phase. — Kr. fl. Abkömmlinge des 5-Phenyl-pentadienals und 7-Phenyl-heptatrienals zeigen eine bedeutende Steigerung der kr. fl. Wirkung bei Vergleich mit den entspr. Verbindungen des Zimtaldehyds (B. 58, 1286 [1925]).

<sup>21)</sup> Vorländer, B. 41, 2045 [1908]; U. Haberland, B. 58, 2655 [1925]; Dissertat. Halle, 1924. <sup>22)</sup> Ch. Kr., S. 82. <sup>23)</sup> Ch. Kr., Bild 32—35.

α) Der Übergang bei 145° führt (↑) von den festen Krystallen zu einer *Rs*-Phase, einer sehr zähen, wulstigen oder gerinnseligen doppelbrechenden Masse, die auch auf Grund der Röntgenuntersuchungen<sup>24)</sup> unzweifelhaft nicht mehr kr. fest, sondern kr. fl. (harz- oder gallert-artig) ist, und die (↓) beim Erkalten nach Unterkühlung bis auf etwa 110° wieder kr. fest erstarrt. 2—3 g der geschmolzenen kr. fl. zähen Masse im Rohr und Heizbad lassen sich mit einem Glasstab noch bewegen (unter dem Mikroskop auch mit der Nadel wulstig verschoben), während der Glasstab in der kr. festen Masse unbeweglich steckt und sich nicht herausziehen läßt (unter dem Mikroskop von Sprüngen durchsetzt, mit Nadel spröde zerbrechlich). Auch in der Krystallstruktur sind charakteristische Unterschiede zwischen der *Rs*-Phase und der kr. festen Phase vorhanden: bei einachsiger Aufrichtung der *Rs*-Phase wird konoskopisch positives Achsenbild sichtbar, das beim Übergang zur kr. festen Phase verschwindet). Die *Rs*-Phase (einstweilen kr. fl. IV genannt), kann je nach ihrer Bildung (↓) aus den vorangehenden kr. Ölen ohne oder mit Deckglas verschieden aussehen, einachsig ohne besondere Texturen, mit mehr oder weniger Pocken durchsetzt oder marmoriert. Die dann weiter (↓) einwachsende kr. feste Phase ist ihrerseits in der Textur abhängig von der Form der vorangehenden kr. fl. Phase IV. So bildet z. B. die kr. feste Masse nach den Beobachtungen auf dem Mikroheiztisch entweder faserige gekrümmte Wachstumsformen, wenn sie (↓) aus der kr. fl. marmorierten Form unter Deckglas, oder strahlig tafelige Krystalle von oberflächlichem Seidenglanz, wenn sie aus einer einachsig aufgerichteten *Rs*-Phase ohne Deckglas einwächst. Beide kr. festen Formen, hier als Texturen gedeutet, können nebeneinander entstehen und gehen (↑) beide anscheinend bei derselben Temperatur in die entsprechenden kr. fl. Texturen zurück.

Etwas abweichend hiervon werden die Erscheinungen ohne Deckglas im geheizten Mikro-Heizofen von Josef Fischer gedeutet: (↓) „bei etwa 112° wächst über alle Tropfen [von kr. fl. IV] als Schleier eine I. kr. feste Phase hin in Form von fast senkrecht zueinander geordneten Speißen mit Polarisationsfarben nach Art der festen Krystalle<sup>25)</sup>, wobei die Achsenkreuze der kr. fl. Tropfen verschwinden. Bei etwa 92° erscheint eine II. kr. feste Phase von tafeligem Aussehen. Geht man von letzterer Phase wieder aufwärts, so bietet sich (↑) mit dem Umwandlungspunkt bei 148° das gleiche Bild von der kr. fl. Harzphase, wie man sie (↓) an Tropfen ohne Deckglas erreicht (Facettenstruktur mit Achsenkreuzen)“. Es scheinen also außer den mannigfachen Texturen der kr. fl. und der kr. festen Formen auch noch 2 kr. feste Phasen zu existieren.

β) Der Übergang bei 180° führt (↑) von kr. fl. IV zu kr. fl. III. Der Übergangspunkt ist vorhanden, aber der Unterschied zwischen kr. fl. III und dem dann (↑) folgenden kr. fl. II ist so gering und fragwürdig, daß Jos. Fischer diese beiden zusammenzieht zu einer kr. fl. Phase II, und damit die kr. fl. Phase IV zu III in der Zählung erniedrigt.

Andere Beobachter sprechen von 2 kr. fl. Harzphasen, weil unsere beiden Phasen kr. fl. IV und III — wir behalten die Zählung bei — wenigstens beim Übergang 180° sehr nahe sind, oder auch von einer *Bz*-Phase kr. fl. III und einer *Rs*-Phase kr. fl. IV, wodurch die Annahme von zwei *Bz*-Phasen nötig wird, nämlich kr. fl. III und kr. fl. II;

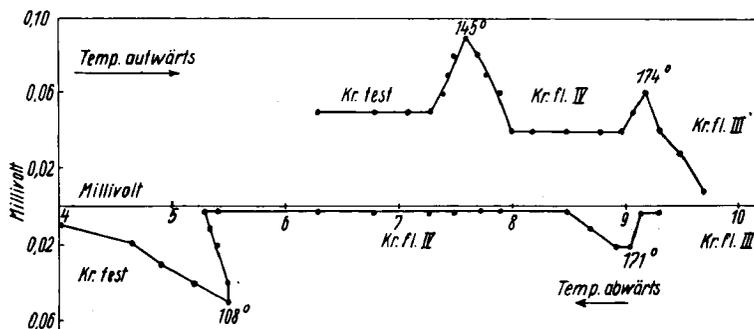
<sup>24)</sup> Röntgeninterferenzen: Karl Herrmann u. A. H. Krummacher, Ztschr. Kristallogr. 81, 324 [1932]; K. Herrmann, ebenda (A) 92, 60 [1935]; letzterer beobachtet mikroskopisch von kr. fest zu kr. fl. III 146.5°; von kr. fl. III zu kr. fl. II 177—178°; von kr. fl. II zu kr. fl. I 201°; von kr. fl. I zu am. fl. 214° (?). Die Differenzen zwischen den verschiedenen Angaben haben ihren Grund z. Tl. in der verschiedenen Schnelligkeit des Erhitzens (Zersetzung des Präparats), z. Tl. in der Methodik der Eichung der Mikroheizöfen und in deren Konstruktion. Jos. Fischer u. K. Herrmann erkennen die eine kr. fl. Phasen-Grenze als solche nicht an (Textur kann Phase vortäuschen) bei 208—209°; Carl Sultze hat diesen Punkt mit den oberen Übergängen (↓) bei 205° gefunden und Haberland ebenfalls (↓) infolge von Unterkühlung bei 200°.

<sup>25)</sup> ungefähr wie in Ch. Kr., Bild 35, doch ohne Pocken.

das letztere existiert gewiß und ist *Bz*-artig. Mikroskopisch hat der Übergang von IV zu III viel Ähnlichkeit mit dem Übergang zwischen kr. fl. III und II beim Anisälthylester.

Konoskopisch erscheinen beim langsamen Erkalten einer am. fl. aufgeschmolzenen Schicht des Phenylbenzal-äthylesters unter Deckglas bei fortwährender Bewegung des Deckglases (um die dünner flüssigen Schichten einachsrig aufzurichten<sup>26)</sup>) zunächst die schnell vorübergehende Interferenzfigur des schlierigen kr. fl. I, dann der Übergang zu einer Schicht ohne Figur, gleichmäßig hell (kr. fl. II), ferner wieder eine Figur mit Achsenkreuz (kr. fl. III) und nach einer Weile plötzlich eine dritte Figur mit verwaschenem Achsenkreuz (kr. fl. IV), bis beim Einwachsen der kr. festen Phase alle Interferenzen vergehen. Die 3 Interferenz-Figuren sind optisch positiv, wie all $\xi$ , was auf diesem Gebiet der opt. inaktiven, einachsrig aufgerichteten kr. fl. Substanzen konoskopisch sichtbar wird<sup>27)</sup>.

Ich habe, da die Messung der Zähigkeit von hochviscosen harzigen Massen schwierig ist, gemeinsam mit Kurt Thinius die relative Wärmetönung bei den Umwandelungspunkten 146° (148°) und 180° nach der sehr empfindlichen Roberts-Austenschen Differentialmethode<sup>28)</sup> gemessen, um wenigstens festzustellen, daß hier wirklich Übergänge zwischen verschiedenen Phasen vorliegen. Man erkennt aus der Abbild. 3 die Wärmetönungen ( $\uparrow$ ) an dem stufenweisen Ansteigen der Kurve (Millivolt; Spiegelgalvanometer) bis zu bestimmten Höhen und ( $\downarrow$ ) an dem Abfall der Kurve, ferner ( $\downarrow$ ) die beträchtliche, auch mikroskopisch sichtbare Unterkühlung von kr. fl. IV.



Abbild. 3. *p*-Phenylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester; relative Wärmetönungen von kr. fl. III zu kr. fl. IV zu kr. fest.

<sup>26)</sup> Zwei Beobachter sind hierbei tätig: einer, der das Deckglas auf dem Präparat bewegt, ein anderer, der die Achsenbilder beobachtet.

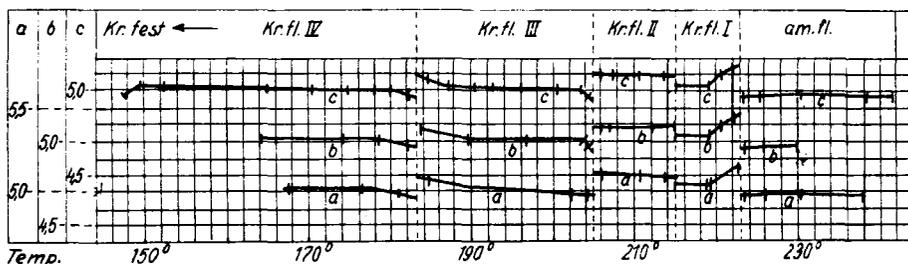
<sup>27)</sup> Es ist uns unter Hunderten von Beobachtungen an Präparaten jeglicher Zusammensetzung, aber nur von optisch inaktiver, nicht zirkular polarisierender Herkunft, keine Ausnahme von dieser Regel begegnet; sie bildet eine wesentliche Grundlage für die kristalline Natur der beschriebenen flüssigen Phasen und eine willkommene Bestätigung der chemischen Ergebnisse von der stäbchenartigen Beschaffenheit der kr. fl. wirksamen Molekeln. H. Zocher, der glaubte, Ausnahmen gefunden zu haben, arbeitete nicht konoskopisch mit einachsrig aufgerichteten Schichten, sondern er beobachtete an beliebigen orientierten kr. fl. Massen die Reihenfolge der Polarisationsfarben, wobei eine bestimmte Bezugsrichtung fehlte. Vorländer, Ztschr. physik. Chem. **61**, 169 [1907]; **75**, 641 [1911]; **105**, 212 [1923]; Physik. Ztschr. **15**, 141 [1914]; **31**, 428 [1930]; B. **41**, 2048 [1908]; Nova Acta Leopoldina, Halle, **90**, 107 [1909].

<sup>28)</sup> Wir haben die Methode der Mineralogie entnommen: Fenner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **85**, 169 [1914]; Dittler, „Mineralsynthetisches Praktikum“, Dresden, Steinkopf, 1914; Kurt Thinius, Dissertat. Halle, 1928 (ausführlich); kurze Beschreibung, Physik. Ztschr. **31**, 434 [1930].

γ) Der Übergang bei 208—209° führt (↑) von dem zähflüssigen, vornehmlich einachsigen kr. fl. III zu dem beweglicheren kr. fl. II mit verstärkter Pockenbildung (ohne Deckglas) oder mit marmorierten Strukturen (mit Deckglas). (↓) wird der Übergang unter dem Mikroskop sichtbar, wenn man während des Erkalten die marmorierte Schicht kr. fl. II durch Bewegung des Deckglases einachsigt aufrichtet und dadurch an dünneren Schichten klärt; man sieht dann besonders an diesen letzteren Schichten (↓) beim Übergang von kr. fl. II zu kr. fl. III unter Zunahme der Zähigkeit über das Feld einen Schatten hingehen, und erst nach diesem folgt kr. fl. IV.

δ) Die Übergänge bei 212° von kr. fl. II zu I und bei 220° von kr. fl. I zu am. fl. gleichen in ihren Formwandlungen vollständig dem Verhalten des Anisal-äthylesters; an ihrer Deutung als Phasen besteht kein Zweifel.

Das i. Kurvenbild zu 4 kr. fl. Phasen-Übergängen an geschmolzenem Phenylbenzal-äthylester bringt die Dielektrizitäts-Konstanten nach Messungen von



Abbild. 4. *p*-Phenylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester Dielektrizitäts-Konstanten (3 Messungsreihen).

Carl Sultze<sup>29)</sup> (unter Leitung des verstorbenen Prof. Dr. E. Dorn). Ich halte dem noch für möglich, daß der Phenylbenzal-äthylester nicht nur 3, sondern 4 kr. fl. Formen gibt. Das 4. Kurvenbild zeigt 3 (↓) aufgenommene Beobachtungsreihen a, b, c, die vortrefflich übereinstimmen. Die Tabelle enthält nur die Messungen der Reihe c.

Temperatur <sup>o</sup>	Dielekt.-Konst.	Phase	Temperatur <sup>o</sup>	Dielekt.-Konst.	Phase
241.7	4.967	am. fl.	204.6	4.972	kr. fl. III
238.3	4.971		203.6	5.012	
230.3	4.983		200.3	5.023	
225.9	4.990		196.0	5.024	
223.4	4.956		192.6	5.026	
222.0	5.136	kr. fl. I	190.6	5.030	kr. fl. IV
220.8	5.103		187.1	5.040	
219.1	5.040		184.5	5.058	
216.0	5.035	kr. fl. II	182.5	4.990	kr. fest
213.6	5.098		180.0	5.008	
210.7	5.102		177.9	5.008	
207.3	5.102		174.9	5.012	
206.1	5.104		170.5	5.015	
			165.2	5.019	
			152.5	5.025	
			147.5	4.990 ↓	

<sup>29)</sup> Dissertat. Halle, 1908. Sultze hebt hervor, daß ihm vor und bei der Durchführung der Messungen die Existenz der angeblich 4 kr. fl. Phasen bei dem Phenylbenzal-äthylester nicht bekannt war.

14) *p*-Phenylbenzal-*p*-amino-zimtsäure-methylester, ebenso aus *p*-Amino-zimtsäure-methylester und *p*-Phenyl-benzaldehyd dargestellt wie der Äthylester, kristallisiert aus Benzol in hellgelben dünnen Blättchen; mit konz. Schwefelsäure rotgelb. Schmp. im Röhrchen: bei 208° zu durchscheinender zäher Flüssigkeit; bei 220° zu stark milchig trüber, leicht beweglicher und bei 256° am. klarer Flüssigkeit.

Von hier aus (↓) treten auf: eine kr. fl. *Pl*-Phase, die unter dem Mikroskop szintilliert und eine Wandlung zwischen hell schlieriger und dunkel einachsiger Form durchläuft; dann eine kr. fl. *Bz*-Phase mit ihren glitzernden Gebilden (unter Mikroskop und Deckglas marmorierte Schichten, ohne Deckglas vorübergehend „große“ Stäbchen, Kegel, Puppen usw. im Übergang zu Pocken), zuletzt die mikrokrystalline feste Phase. Eine *R<sub>s</sub>*-Phase ist nicht deutlich sichtbar, so daß mit Sicherheit nur 2 enantiotrop kr. fl. Phasen, je eine in *Pl*-Form und *Bz*-Form, nachweisbar sind.

3.167 mg Sbst.: 0.122 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N$ . Ber. N 4.1. Gef. N 4.4.

15) *p*-Phenylbenzal-*p*-amino-biphenyl, aus den Komponenten in heißer alkohol. Lösung darstellbar, kristallisiert aus Benzol in Tafeln, schmilzt bei 243—245° kr. fl. (*Pl*-Form), leicht beweglich, teils schlierig, teils einachsig (unter Mikroskop ohne Stäbchen oder Pocken, also keine *Bz*-Form), und bei 254° am. fl.; aus dem kr. fl. wie am. fl. Zustand unzersetzt verdampfend. Eine 2. kr. fl. oder feste Form ist nicht nachweisbar, auch nicht an Krystallisationen aus der Benzol-Mutterlauge.

6.860, 7.001 mg Sbst.: 22.55, 23.05 mg CO<sub>2</sub>, 3.53, 3.61 mg H<sub>2</sub>O. — 8.237, 8.478 mg Sbst.: 0.318, 0.330 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{26}H_{19}N$ . Ber. C 90.1, H 5.8, N 4.2,  
Gef. „ 89.7, 89.8, „ 5.8, 5.8, „ 4.3, 4.4.

16) *p*-Oxybenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester, aus einer Lösung von 3 g Amino-ester und 1.8 g *p*-Oxy-benzaldehyd in 30 ccm absol. Alkohol während 2—3-tägig. Stehenlassens bei 15—20°; umkrystallisiert aus verd. Alkohol oder aus Ligroin + Alkohol (1:1); gelb-bräunliche kleine Krystalle; Schmp. 188—190°; nicht kr. fl.; mit konz. Schwefelsäure hell bräunlich gelb.

17) Benzoyl-*p*-oxybenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester aus 2 g *p*-Oxybenzal-äthylester in 50 ccm verd. Kalilauge (mit 0.6 g KOH) bei 10—15° unter Kühlung mit 2 g Benzoylchlorid  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. geschüttelt; abgeschiedener hellgelber Ester mit Kaliumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen; kristallisiert aus Weingeist in schwach gelblichen Schuppen oder Blättchen; sintert im Röhrchen bei 129°, schmilzt gegen 191° zu durchscheinend trüber Masse, fließt gegen 198° milchig trübe zusammen und klärt sich zur am. Schmelze bei 223°; mit konz. Schwefelsäure rotgelb.

0.2320 g Sbst.: 7.6 ccm N (22.5°, 753 mm).

$C_{25}H_{21}O_4N$ . Ber. N 3.5. Gef. N 3.7.

M. B.: 2 enantiotrop kr. fl. Phasen werden (↑) und (↓) sichtbar: Kr. fl. I in *Pl*-Form (schlierig, beweglich) und kr. fl. II in *Bz*-Form (Pocken bzw. Stäbchen), in welche nach einiger Unterkühlung die festen Krystalle einwachsen; der Übergang zu einer *R<sub>s</sub>*-Form wird abgesehen von starker Zunahme der Zähigkeit (↓) nicht kenntlich.

18) Äthylcarbonat des *p*-Oxybenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylesters, entsprechend dargestellt mittels Chlorkohlensäure-äthylesters wie das Benzoat, kristallisiert aus Ligroin + Alkohol (2:1) in hellgelben Prismen; mit konz. Schwefelsäure dunkelgelb; beginnt im Röhrchen bei 80° zu sintern,

erweicht bei 90—92° zu gestaltloser Masse, fließt zähe zusammen bei etwa 119°, schmilzt bei 133° zu trüber Flüssigkeit, am. klar bei 153°.

0.2494 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 759 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N Ber. N 3.8. Gef. N 4.0.

M. B.: Der ersten Sinterung entspricht (↑) der Übergang zu einem zähen kr. fl. Harz (*Rs*-Form), das allmählich erweicht; das dann folgende Auftreten von marmorierten Stäbchen (bzw. Pocken ohne Deckglas) macht die Bildung einer neuen Phase von *Bz*-Form kenntlich; danach erscheint eine schlierenförmige kr. Flüssigkeit von *Pl*-Form, die, weiter erhitzt, eine fragwürdige Umwandlung unter einachsiger Aufrichtung erleidet, bevor sie am. schmilzt. — (↓) können diese letzteren Differenzen unsichtbar bleiben, so daß wahrscheinlich nicht mehr als 3 kr. fl. Phasen vorhanden sind.

19) Anisal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester: Da bei der Darstellung der Aryliden-ester einige Beobachtungen auf die Möglichkeit der Existenz isomerer Kondensprodukte<sup>30)</sup> hinwiesen, so wurde der Anisal-äthylester einer genaueren fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen, wobei zwar der Verbleib von Isomeren in den letzten Mutterlaugen nicht ganz ausgeschlossen ist, doch die Einheitlichkeit des in größerer Menge abgeschiedenen Kondensproduktes gewährleistet wird.

Konoskopisch kann man an Schichten geschmolzenen Anisal-äthylesters unter Deckglas bei Bewegung des letzteren zum Zwecke der einachsigen Aufrichtung der Schmelze (↓) 3 sprunghaft ineinander übergehende Interferenzfiguren von optisch positivem Charakter sehen.

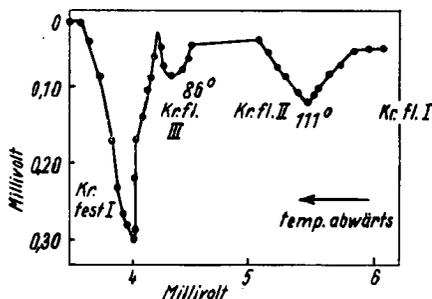
Die Zeit-Temperatur-Kurven, aufgenommen von Georg Kreiss mit Manganin-Konstantan-Thermoelement und Millivoltmeter, zeigen, daß die verschiedenen Übergänge zwischen kr. fl. I (*Pl*-Form), II (*Bz*-Form), III (*Rs*-Form) und kr. fest hinsichtlich der Wärmetönung in Übereinstimmung mit anderen Messungen als normale, echte Phasen-Übergänge zu gelten haben. Die Kurvenbilder entsprechen auffallend den oben (Nr. 4) für den *p*-Methylbenzal-äthylester gefundenen, doch war die Übergangswärme von kr. fl. I (*Pl*-Form) zu am. fl. beim Anisalester zu schwach, um gut in der Kurve aufzutreten.

Dem *p*-Methylbenzal-äthylester: am. fl. zu *Bz*—*Bz* zu *Rs*—*Rs* zu kr. fest; entspricht beim Anisal-äthylester: *Pl* zu *Bz*—*Bz* zu *Rs*—*Rs* zu kr. fest. Somit können die am. fl. und die *Pl*-Formen wie bei der Lichtabsorption auch thermisch mit Bezug auf die *Bz*-Form einander nahestehen. Sämtliche Wärmetönungen kommen deutlich heraus bei Anwendung der Roberts-Austenschen Differentialmethode mittels Eisen-Konstantan-Thermoelements und Spiegelgalvanometers nach Messungen von Kurt Thinius. Auf den bereits veröffentlichten Kurvenbildern<sup>31)</sup> sieht man, wie die Wärmetönung (↑) in der Reihenfolge von kr. fest II zu kr. fl. II (*Bz*), zu kr. fl. I (*Pl*) und zu am. fl. fällt, oder umgekehrt (↓) gemessen steigt von am. fl. über *Pl* bis zu *Bz*, dann aber weiter (↓) zu kr. fl. III (*Rs*) sinkt und schließlich beim Übergang von kr. fl. III (*Rs*) zu kr. fest (wahrscheinlich kr. fest I) gewaltig anwächst. Dieser letztere Übergang ist nach einer besonderen Aufnahme von Thinius genauer in umstehender Abbild. 5 wiedergegeben. Die geringe Wärme-Ent-

<sup>30)</sup> vergl. Präparat Nr. 4 und Nr. 20.

<sup>31)</sup> Thinius, Dissertat. Halle, 1928; Physik. Ztschr. **31**, 434 [1930], 2. Bild. In dieser Abhandl. ist die Bezeichnung IIIa und IIIb durch III zu ersetzen. Auf dem 2. Bild hat (↑) kr. fest II vorgelegen, da in Übereinstimmung mit späteren Befunden kr. fl. III (*Rs*) hier nicht auftritt; vergl. nächste Anm. 32.

wicklung beim Übergang zwischen *Bz*- und *Rs*-Form gestattet den Schluß, daß beide Formen in ihrem Kristallbau nicht allzu verschieden sind.



Abbild. 5. Anisal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester; relative Wärmetönungen; kr. fl. I; kr. fl. II; kr. fl. III; kr. fest.

Bedeutung ist der Anisal-äthylester durch das Verhalten der beiden kr. festen Formen, von denen I enantiotrop über die *Rs*-Form zur *Bz*- und *Pl*-Form, II unmittelbar zur *Bz*- und *Pl*-Form übergeht unter Auslassung der *Rs*-Form<sup>32)</sup>.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten durch Bernhard Specht<sup>33)</sup> ergab bei späteren Messungen ein Kurvenbild, das nicht wie anfangs 2, sondern (↓) 3 kr. fl. Phasen anzeigte<sup>34)</sup>.

20) Anisal-*p*-amino-zimtsäure-methylester: Die Lösung von 6 g Amino-zimtsäure-methylester in 90 ccm Methanol ergab beim Vermischen und Schütteln mit 4.5 g Anisaldehyd unter Wärmeentwicklung nach 1½-stdg. Stehenlassen ein gelbes Kondensprodukt, das sich durch Umkrystallisieren aus einem kochenden Gemisch von 90 ccm Methanol und 30—40 ccm Benzol nach Versuchen von Kurt Thinius in zwei verschiedene Fraktionen zerlegen ließ, welche den Eindruck machten, als ob sie etwa verschiedene isomere Anisalmethylester oder deren Gemische enthalten könnten.

Aus einer heiß filtrierte Lösung, die einen Rückstand ungelösten Esters hinterläßt, kristallisiert ein Ester, Schmp. 149° und 194° als 1. Fraktion, die beim nochmaligen Umkrystallisieren ihren Schmp. behält (gewonnen 2.8 g); durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes gewinnt man dagegen einen Ester mit dem ziemlich konstanten Schmp. 156° und 184° als 2. Fraktion; hellgelbe Blättchen oder Platten; erhalten 1.9 g. Eine Mischung beider ergab den Schmp. 152° und 187°. Der von Richard Wilke analysierte, nicht fraktionierte Ester schmolz nach Beobachtungen von Franz Janecke bei 161° und 183°. Die Schmp. sind nicht sehr scharf und besagen lediglich die Übergänge von kr. fest zu kr. fl. und von kr. fl. zu am. fl., denn im Röhren sieht man keine weiteren Phasen-Unterschiede; mit konz. Schwefelsäure dunkelgelb.

0.2693 g Sbst. (Mischung): 11.4 ccm N (19.5°, 762 mm). — 0.1072 g Sbst. (1. Fraktion): 0.0557 g H<sub>2</sub>O, 0.2900 g CO<sub>2</sub>. — 0.1455 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 73.2, H 5.7, N 4.7.

Gef. „ 73.8, „ 5.8, „ 4.8, 4.9.

M. B.: Beide Fraktionen, deren Einheitlichkeit noch fraglich ist, verhalten sich auffallend gleich (ohne Deckglas): Sbst. schmilzt (↑) zu einachsiger Masse bei 149° bzw. 156°; dieser folgt eine *Pl*-Phase, beweglich schlierig, auch einachsig, und schließlich am. fl. — Von hier aus (↓) kommen kr. fl. I (*Pl*) und kr. fl. II (*Bz*) in Pocken ohne Deck-

<sup>32)</sup> Ztschr. Kristallogr. (A) **97**, 485 [1937].

<sup>33)</sup> Dissertat. Halle, 1908; B. **40**, 4530 [1907].

<sup>34)</sup> Röntgen-Interferenzen: K. Herrmann, Ztschr. Kristallogr. (A) **92**, 65 [1935]. Lichtabsorption: Josef Fischer, Ztschr. physik. Chem. (A) **160**, 105 [1932]. Zähigkeit: A. H. Krummacher, Dissertat. Halle, 1929. Dichte, Capillarität: F. Dickenschied, Dissertat. Halle, 1908.

glas (oder in marmorierten Stäbchen, auch einachsig mit Deckglas), dann kr. fest in hellen Tafeln; ein Übergang von kr. fl. II zu einer *R**s*-Phase ist nicht wahrnehmbar. Der Methyl ester gibt somit enantiotrop zur kr. festen Form I *Bz*-Phase und I *Pl*-Phase. Durch Aufnahme der Wärmetönungs-Differentialkurven von Kurt Thinius wird dieses Ergebnis für beide Fraktionen bestätigt, deren genauere Untersuchung im übrigen unterbleiben mußte.

21) Anisal-*p*-amino-zimtsäure, dargestellt durch 1-stdg. Kochen einer Lösung von Aldehyd und Aminosäure in Methylalkohol; umkrystallisiert aus Methylalkohol oder Benzol; gelbliche gekrümmte und verästelte Nadeln; mit konz. Schwefelsäure rotgelb; schmilzt bei etwa 210° enantiotrop zur kr. Flüssigkeit (Tropfen, ziemlich beweglich); beginnt bereits hierbei sich zu zersetzen und schäumt gegen 260° unter Gasentwicklung auf.

0.1442 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$ . Ber. N 5.0. Gef. N 5.1.

Äquiv.-Gew. ber. 281, gef. 274 (Titration).

22) Anisal-*p*-anisidin, Blättchen aus Methylalkohol, Schmp. von kr. fest zu am. fl. 146°; monomorph und schwach monotrop kr. fl. in *Pl*-Form; Schmp. von kr. fl. zu am. fl. 95°.

23) *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester. Aldehyd und Amino-ester wurden ohne Lösungsmittel 1 Stde. auf 90—95° erhitzt; umkrystallisiert aus Weingeist: gelbe Blättchen mit der Mutterlauge stehend, wandeln sich nach Beobachtungen von Richard Wilke während einiger Tage in durchsichtige Nadeln um; mit konz. Schwefelsäure goldgelb.

0.2627 g Sbst.: 10.4 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{20}H_{21}O_3N$ . Ber. N 4.3. Gef. N 4.6.

Die Umwandlung von einer zur anderen kr. festen Form kann man auch mikroskopisch an dem auf Tragglas einmal aufgeschmolzenen und (↓) rasch erstarrten Präparat (kr. fest I) sehen, wenn es wieder erwärmt wird (Übergang zu kr. fest II). Schmp. im Röhrchen (kr. fest II): Sintern bei 78—80°; Erweichen zu zähflüssiger Masse bei 112—114°, die bei 153° trübe durchscheinend zusammenfließt und bei 159° klar am. schmilzt (Franz Janecke; Richard Wilke).

M. B.: im geeichten Mikro-Heizofen ohne Deckglas: Sbst. (kr. fest II) erweicht (↑) unter Aufhellung, nach Josef Fischer bei 76—78°, zu einem Harz (kr. fl. III, *R**s*-Form; weiter (↑) erfolgt bei 112° eine Bewegung (Haberland 113°), einige Pocken treten auf (kr. fl. II, *Bz*-Form), die sich gegen 140° vermehren, bis bei 153° (Haberland 151°) die bewegliche Schlierenphase (kr. fl. I, *Pl*-Form) meist einachsig einfällt, welche bei 157° (Haberland 158°) am. fl. schmilzt. — (↓) folgt nach kr. fl. I (*Pl*-Form) unter Erfüllung der ganzen Schicht mit dicht gelagerten Pocken kr. fl. II (*Bz*-Form), die bei 110° sprunghaft in die weit gelagerten Pocken von kr. fl. III (*R**s*-Form) übergehen unter deutlicher Kontraktion und unter starker Zunahme der Zähigkeit. Bei sehr langsamer Abkühlung verschwinden die Pocken bei diesem Phasen-Übergang vollständig, und die Facetten-Struktur von kr. fl. III erscheint. Geht man von kr. fl. II (↓) und erwärmt unter Vermeidung weitgehender Unterkühlung sofort wieder nach beginnendem Einwachsen von kr. fl. III, so treten zuweilen wie in einem spröden Lack plötzlich Risse und Sprünge auf<sup>35)</sup>, die sowohl (↑) beim Übergang zu kr. fl. II als auch (↓) ausheilen. In das unterkühlte Harz von kr. fl. III wächst bei etwa 60° die kr. feste Phase strahlig sphärolithisch ein. — Mit Deckglas: (↑) wird an

<sup>35)</sup> Dieser nicht recht zu deutende, doppelbrechende, rissige Lack tritt auch beim Anisal-äthylester (Nr. 19) auf und gab Anlaß zur Annahme von 2 *R**s*-Phasen IIIa und IIIb, doch ließ sich diese Erklärung nicht aufrechterhalten. Ztschr. Kristallogr. (A) 97, 497 [1937].

der einmal geschmolzenen und wieder erstarrten Schicht der Übergang zur Harzphase kr. fl. III bei 78° sichtbar, die hier die Struktur der kr. festen Schicht fast beibehält. Bei 112° folgen im deutlichen Übergang von der *Rs*- zur *Bz*-Form die marmorierten Stäbchen von kr. fl. II, bei 152—153° die einachsige aufgerichtete *Pl*-Form kr. fl. I und bei 157° die am. Schmelze. — (↓) entsteht bei 157° kr. fl. I und dann bei 153° die marmorierte Stäbchenphase von kr. fl. II, welche bis zum Übergang zur kr. festen Phase kaum eine Änderung erleidet; kr. fl. III kann hier unter Deckglas nicht sichtbar werden<sup>36</sup>). Der Äthoxybenzaläthylester bildet 3 kr. fl. Formen (*Pl*, *Bz* und *Rs*) und 2 kr. feste Formen. Das genetische Schema dürfte von dem des Anisaläthylesters nur in Beziehung der kr. fl. zu den kr. festen Formen verschieden sein.

24) *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino-zimtsäure-methylester, isomer mit Nr. 19, ebenso dargestellt wie der Äthylester; kristallisiert aus Benzol in gelben Blättchen, die sich während einiger Stunden beim Stehenlassen in gelbe klare Prismen umformen. Schmp. im Röhrchen: Sbst. schmilzt zu trüben, dickflüssigen Tropfen bei etwa 135°, fließt bei 157—159° durchscheinend milchig zusammen und schmilzt klar am. bei 194°.

0.2516 g Sbst.: 10.4 ccm N (23.5°, 759 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N$ . Ber. N 4.6. Gef. N 4.7.

Viel deutlicher als beim Äthoxybenzaläthylester sieht man hier die beiden kr. festen Phasen I und II bei der Mikrobeobachtung aus der zähen kr. Flüssigkeit (↓) hervorstechen, kr. fest I in Tafeln, II in dichter strahliger Form. Vielleicht gehen beide (↑) zum Unterschied von dem Anisaläthylester nicht in eine resinoide Form über.

Mehr als 3 kr. fl. Formen sind hier mit Sicherheit nicht zu unterscheiden<sup>37</sup>): *Pl*- und *Bz*-Form gut kenntlich, *Rs*-Form sehr undeutlich und fragwürdig (Gemisch?). Eine früher für eine besondere Form gehaltene Erscheinung (↑), nämlich eine Zone der völligen Aufhellung zwischen der dunklen einachsigen aufgerichteten, beweglichen kr. Flüssigkeit I, der *Pl*-Form, und der am. Schmelze kurz vor dem Übergang zu letzterer darf als besondere Phase nicht angesehen werden. Die Erscheinung beruht auf einer gebietweise begrenzten Umlegung der senkrecht zum Tragglas stehenden Krystalschicht in die horizontale Richtung. Auch innerhalb der einachsigen Schicht einer *Bz*-Form (ohne Deckglas) kann bei seitlichem Heizen eine ziemlich scharfe Grenze sichtbar werden, welche sich mit fallender und steigender Temperatur verschieben läßt, und eine Grenze zwischen zwei kr. fl. Phasen vortäuscht, die nach anderen Kennzeichen dort nicht vorhanden sein können. Solche Erscheinungen beruhen auf einer Textur; die Schmelze läßt sich mit einem Kornfeld vergleichen, in welchem sich die Halme durch einfallenden Wind gebietweise zur Seite oder horizontal legen und biegen, dann beim Nachlassen des Windes wieder aufrichten.

25) *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino-zimtsäure gleicht der Anisalaminosäure; un- deutlich fest kristallin aus kochendem Alkohol; enantiotrop kr. fl., sintert gegen 200° und zersetzt sich oberhalb 215°.

26) *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin, dünne, fast farblose Tafeln und Blättchen aus Alkohol; Schmp. von kr. fest zu am. fl. 148°; monomorph und monotrop kr. fl. in *Pl*-Form (stärker als Anisalanisidin); Schmp. von kr. fl. zu am. fl. 143°; mit konz. Schwefelsäure gelb.

27) Kondensprodukt aus *o*-Kresolmethyläther-aldehyd<sup>38</sup>) ( $CH_3:OCH_3$ : CHO wie 1:2:5) und *p*-Aminozimtsäure-äthylester; längliche, mattgelbe, 6-seitige

<sup>36</sup>) Ztschr. Kristallogr. (A) **97**, 502 [1937].

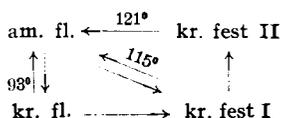
<sup>37</sup>) Röntgen-Interferenzen: K. Herrmann, Ztschr. Physik **73**, 427 [1931]; Ztschr. Kristallogr. **81**, 323 [1932].

<sup>38</sup>) Gattermann, B. **31**, 1150 [1898]; Ernst Wolferts, Dissertat., 1909.

Blättchen aus Alkohol; Schmp. von kr. fest zu am. fl. 120°; monomorph und monotrop kr. fl. (wahrscheinlich *Bz*-Form) nur bei hinreichender Unterkühlung der am. Schmelze; 3 kr. feste Phasen, die sämtlich direkt am. schmelzen; mit konz. Schwefelsäure goldgelb.

28) Kondensprodukt aus *m*-Kresolmethyläther-aldehyd<sup>38)</sup> (CH<sub>3</sub>:OCH<sub>2</sub>:CHO wie 1:3:6) und *p*-Amino-zimtsäure-äthylester, fast farblose Nadeln aus Alkohol; Schmp. 123°; nicht kr. fl.; mit konz. Schwefelsäure gelb.

29) Piperonal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Aldehyd und Aminoäthylester unter Wärme-Entwicklung; kristallisiert aus Gemisch von Alkohol und Ligroin (1:9) in langen hellgelben Prismen; Schmp. von kr. fest zu am. fl. 119—121° (im Röhrchen); monomorph und monotrop kr. fl. (*Bz*-Form); 2 kr. feste Formen, die beide direkt am. schmelzen; mit konz. Schwefelsäure rotgelb.



0.2038 g Sbst.: 8.1 ccm N (24°, 762 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 4.3. Gef. N 4.5.

30) Piperonal-*p*-amino-zimtsäure-methylester, in Methanol-Lösung hergestellt; aus Benzol-Methanol-Gemisch lange hellgelbe Nadeln; Schmp. (im Röhrchen) von kr. fest zu am. fl. 160—161°; mit konz. Schwefelsäure rotgelb; monomorph und monotrop kr. fl. (*Bz*-Form); 2 kr. feste Formen, die beide am. schmelzen. Schmp. (Mikroheizofen) von kr. fest II zu am. fl. 159°; von kr. fl. zu am. fl. 117°. *Rs*-Form und *Pl*-Form sind hier wie beim Piperonal-äthylester nicht vorhanden.

31) *p*-Nitrobenzal-aminozimtsäure-äthylester. Aldehyd und Aminoester wurden in kochender Benzollösung (2 Stdn.) kondensiert; feine gelbe Nadeln aus Benzol; Schmp. 174—176°; nicht kr. fl.

32) Der *p*-Nitrobenzal-methylester, Schmp. 215°, ist monotrop oder enantiotrop kr. fl. mit 1—2° Existenzgebiet; monomorph.

33) Die *p*-Nitrobenzalsäure selbst; enantiotrop kr. fl.; Schmp. und beginnende Zersetzung bei 240—245°; am. Schmelze unerreichbar.

34) *p*-Nitrobenzal-*p*-nitranilin; aus heißem Alkohol mattgelbe, büschelförmige Nadeln; mit konz. Schwefelsäure wenig geändert; Schmp. 206°; nicht kr. fl.; sublimiert aus der kr. festen Phase.

35) *p*-Dimethylamino-benzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester kristallisiert aus Alkohol in glänzenden gelben Flittern, die sich an der Luft dunkelgelb färben; mit konz. Schwefelsäure grünlich gelb; Schmp. 139°; monotrop kr. fl.; beim Erhitzen der am. fl. Phase Beginn der Zersetzung; nur eine kr. fl. Phase, die beim Abkühlen harzartig zähe wird.

36) Cyanbenzal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester: Gelbe feine Nadeln aus verd. Alkohol; mit konz. Schwefelsäure gelb; Schmp. 154° und 182°; enantiotrop kr. fl., *Bz*- oder *Rs*-Form.

37) Furfural-*p*-amino-zimtsäure-methylester: Gelbe Prismen aus Methanol + Ligroin; mit konz. Schwefelsäure goldgelb; Schmp. 108°; nicht kr. fl.; 2 kr. feste Formen: I in breiten Tafeln, II in büschelförmig gelagerten Prismen.

38) Das Kondensprodukt aus *p*-Aldehydo-zimtsäure-äthylester<sup>39)</sup> und *p*-Amino-zimtsäure-äthylester, der eingangs genannte

<sup>39)</sup> *p*-Aldehydo-zimtsäure ist nicht kr. fl., gibt aber mit Cinnamenyl-acrylsäure ein kr. fl. Gemisch. Esterifizierung mit absol. Alkohol + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Löw, A. 231, 375 [1885]; F. Ephraim, B. 34, 2784 [1901]; M. E. Huth, Dissertat. Halle, 1909.

2. Elter zu den in vorliegender Abhandlung beschriebenen Äthylestern, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches der Lösungen von je 1.5 g der beiden Elter in je 10 ccm absol. Alkohol während 4—5 Stdn. in siedendem Wasser. Beim Erkalten kommt das Kondensprodukt in hellgelben Krystallen; tafelige Prismen, auch Nadeln und gefiederte Wachstumsformen; erhalten 0.4 g; eine zweite weniger reine Krystallisation gewinnt man beim Eindunsten der Mutterlauge. Es wird mit eisgekühltem Alkohol und mit Petroläther gewaschen, dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert; im Vak. getrocknet. Schmp. im Röhrchen: kriecht bei 130° zu zäher Masse zusammen; wird dünnerflüssig bei 192—194° und schmilzt am. fl. bei 206°; mit konz. Schwefelsäure rotgelb, in Lösung dunkelgelb.

3.753, 7.215 mg Sbst.: 2.10, 3.99 mg H<sub>2</sub>O, 9.98, 19.29 mg CO<sub>2</sub>. — 5.477, 7.609 mg Sbst.: 0.204 ccm N (20°, 724 mm), 0.295 ccm N (20°, 730 mm).

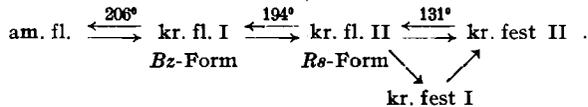
C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 73.2, H 6.2, N 3.7.  
Gef. „, 72.9, 72.5, „, 6.2, 6.3, „, 4.1, 4.3.

M. B.: auf offenem Heiztisch ohne Deckglas lassen sich (↑) 2 kr. fl. Phasen von *Rs*- und *Bz*-Form (enantiotrop zu kr. fest), dann nicht weit vor dem Übergang zur Amorphie eine fragwürdige 3. kr. fl. Form erkennen, die auffallend beweglich, schlierig ist, vielleicht *Pl*-artig sein könnte. Bei hinreichender Unterkühlung der (↓) bleibenden kr. harzigen Masse wächst kr. fest I sehr rasch in stark doppelbrechenden Tafeln ein, und darüber zieht kr. fest II langsam hin als strahlige dunkle Masse; kr. fest I schmilzt niedriger als kr. fest II; beim Erhitzen geht aus ersterem eine ziemlich strukturlose *Bz*-artige Form, aus letzterem, wie aus dem primären, aus Alkohol krystallisierten Präparat, ein gerinnseliges oder schuppiges kr. fl. Harz hervor, das (↑) *Bz*-artige Formen annimmt.

Im geschlossenen Mikroheizofen ohne Deckglas bei langsamer Temperatursteigerung (1° in 30—50 Sek.) sieht man (↑) aus dem primären kr. festen Präparat (lange gelbe Prismen, auch prismatische Tafeln) bei 130—131° eine wulstig gerinnselige Masse hervorgehen, die sehr zähflüssig, in dünneren Schichten einachsigt aufgerichtet ist. Gegen 155° treten stellenweise Achsenkreuze, gegen 170° einige Pocken und Stäbchen auf. Weiter (↑) wird die zähe Masse kaum merklich beweglicher, doch vergrößern sich die einachsigen Felder, die Wulste treten zurück und machen gegen 185° allmählich den Pocken Platz. Erst bei 194—196° (wie im Röhrchen) wird eine plötzliche starke Zunahme der Beweglichkeit sichtbar: die Masse fließt infolge gesteigerter Adhäsion zum Glase weit auseinander, ist größtenteils einachsigt, teils mit vielen dichten Pocken besetzt; einzelne faserige, marmorierte, sehr dünne Häutchen bleiben inselartig, unbeweglich am Glase kleben. Gegen 198° treten die Pocken zurück unter Bildung beweglicher flächiger Felder mit kleinen Kreuzen und Tröpfchen. Unter lebhafter Verdampfung beginnt bei etwa 200° die Szintillierung, während die inselartigen, am Tragglas haftenden und horizontal zur Unterlage orientierten hellen Felder nicht szintillieren (Schichtdicken- und Adhäsionsdifferenzen). Bei 204—206° schmelzen die hellen Inseln mit den beweglichen, dunkleren Feldern zugleich am. fl., nachdem eine allgemeine Aufhellung (wie oft sichtbar und leicht erklärlich) der Amorphie vorgegangen ist. — (↓) wird sofort an das amorphe Feld anschließend bei 203—204° ein von sehr kleinen Pocken dicht besetztes, im übrigen einachsigt sichtbar neben marmorierten Inseln und Stäbchen oder Puppen, die von den üblichen Stäbchen der anderen Zimtester infolge größerer Beweglichkeit etwas verschieden, aber keinesfalls *Pl*-förmig sind. Beim Übergang zur *Rs*-Phase wird (↓) die pockige *Bz*-Phase plötzlich runzelig und zähe; einige Schrumpfungswülste ziehen kurvenförmig vorüber unter Bildung von Pockenschnüren<sup>40)</sup>.

<sup>40)</sup> Ch. Kr., Bild 33 (Pockenschnüre); 38 (ovaloider Übergang zur marmorierten Phase); 47 u. 48 (marmoriert).

Die Masse sieht, nachdem sie schließlich kr. fest (I und II) erstarrt ist, unzersetzt aus. Unter Deckglas werden ( $\uparrow$ ) nach den beiden kr. festen Phasen zunächst deren kr. fl. Pseudomorphosen sichtbar, die dann allmählich ovaloid<sup>38)</sup> und stäbchenförmig marmoriert erscheinen (kr. fl. II); kr. fl. I ist stellenweise schlierig, auch einachsiger, doch vornehmlich marmoriert, *Bz*-artig. Das Kondensprodukt bildet eine *Rs*- und eine *Bz*-Phase, die enantiotrop aus der II. kr. festen Phase bzw. dem primären, aus Alkohol kryst. Präparat hervorgehen; wahrscheinlich existiert keine *Pl*-Phase:



Die *Bz*-Phase (kr. fl. I) sieht aus, als ob sie durch innere Struktur oder durch Mischung *Pl*-artig auftreten könne.

### Rückblick.

Die verschiedenen kr. fl. Formen der Aryliden-*p*-amino-zimtester haben mit denen der früher beschriebenen *p*-Azo-zimtester-Mischlinge<sup>41)</sup> eine weitgehende Ähnlichkeit. Chemische Strukturänderungen an einzelnen Teilen der Molekeln können von der optimalen Dreizahl der kr. fl. Phasen die *Pl*-Phasen hauptsächlich vom Aryliden-Flügel und die *Rs*-Phasen vom Zimtester-Flügel ausgehend an der Entwicklung hindern, und stärkere Verzweigungen und Winkelbildungen können die kr. fl. Phasen völlig zum Verschwinden bringen. Hier herrscht das „Baugesetz“ für kr. fl. Substanzen (Vergleich von Präparat Nr. 4 mit Nr. 8 und 9; von Nr. 19 und 23 mit Nr. 27 bis 29, 31 und 35). Wenn man unsere experimentellen Ergebnisse über das stufenweise Kommen und Gehen der verschiedenen kr. fl. Formen bei ein und derselben Substanz in Zusammenhang bringt mit bestimmten krystallin-assoziativ bevorzugten Bindegebieten der Molekeln, so wird man die für die kr. fl. Ordnung ermittelten Bindegebiete auch in den zugehörigen festen Krystallen als wirkend voraussetzen müssen; selbst dann, wenn die Binde-Verhältnisse im festen Raumgitter wesentlich verwickelter sein mögen als im kr. fl. Raumgitter. Für den Anisal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester z. B., dessen I. kr. feste Phase direkt zu einer kr. fl. *Rs*-Phase mit ihrem maximalen Bindefeld über der C:C-Doppelbindung, dessen II. kr. feste Phase aber zu einer kr. fl. *Bz*-Phase mit stärkstem Bindefeld über dem Säureester-Flügel aufschmilzt, würde zu folgern sein, daß solche verschiedenen, kr. fl. festgestellten Bindegebiete auch in der Anlage der Raumgitter der beiden kr. festen Phasen I und II bereits vor dem Schmelzen vorhanden sind.

<sup>41)</sup> B. 70, 2096 [1937].