

395. Conrad Weygand und Rudolf Gabler: Über die thermische Persistenz von krystallin-flüssigen Phasen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1938.)

Bekanntlich bildet *p*-Azoxy-anisol eine der am leichtesten zugänglichen und daher am besten untersuchten krystallin-flüssigen (kr. fl.) Phasen; zwischen dem Schmelzpunkt von 116° und dem Klärpunkt von 134° besitzt die kr. fl. Form einen stabilen Existenzbereich von 18°. *p*-Azo-anisol dagegen schmilzt bei 165° amorph-flüssig und bildet erst im unterkühlten Gebiet¹⁾ eine un bequem zu handhabende kr. fl. Phase. In der Terminologie von O. Lehmann²⁾ ist also Azoxyanisol enantiotrop, Azoanisol dagegen nur monotrop krystallin-flüssig.

Auch die nächsthöheren Homologen, Azoxy- und Azo-phenetol zeigen beide kr. fl. Phasen, wieder mit dem Unterschied, daß die der Azoxyverbindung einen stabilen Existenzbereich von 34° besitzt, während die der Azoverbindung nur im unterkühlten Gebiet beobachtet werden kann.

Beim folgenden Paar, Azoxy- und Azo-phen-*n*-propol, ist die Azoxyverbindung enantiotrop kr. fl. mit einem Existenzbereich von 6°, die Azoverbindung aber konnte bisher in reinem Zustand überhaupt noch nicht kr. fl. erhalten werden.

Es fragt sich nun, ob man deshalb, weil in der Azoxy-Reihe nur enantiotrope, in der Azoreihe weniger und nur monotrope kr. fl. Phasen zu finden sind, annehmen soll, daß die Azoxygruppe am Zustandekommen der kr. fl. Phasen spezifisch mitwirkt. Vergleicht man den Gang der Klärpunkte in beiden Reihen, ohne sich durch die Lage der Schmelzpunkte beirren zu lassen, so ist der Unterschied bei den Homologenpaaren nicht eigentlich erheblich, die thermische Persistenz der kr. fl. Phasen weicht nicht wesentlich voneinander ab. Was die Nichtrealisierbarkeit der kr. fl. Phase beim Azophen-*n*-propol betrifft, so läßt sie sich nach folgender Überlegung leicht verstehen:

Die Klärpunkte (Klp.) der Azoxyhomologen alternieren absteigend mit erheblicher Amplitude; findet das gleiche auch bei den Azohomologen statt, so sollten die Klpp. des Azoanisols und des Azophen-*n*-propols bei etwa 115° liegen, also in dem durch Unterkühlung der Schmelzen praktisch wegen der hohen Krystallisationsbereitschaft dieser Substanzen schwierig oder überhaupt nicht mehr zugänglichen Temperaturgebiet. Die experimentell gefundenen Klpp. des zweiten und vierten Glieds der Reihe aber liegen eben wegen des Alternations-Phänomens so nahe an den Schmelzpunkten, daß sie durch Unterkühlung erreichbar sind. Der Klp. des Azoanisols ist übrigens bereits von A. Bogojawlenski u. N. Winogradow³⁾ aus der Schmelzpunktsdepression von Mischungen mit Azophenetol zu 108°, von D. Vorländer¹⁾ zu 110° extrapoliert worden, was mit der obigen Annahme hinreichend übereinstimmt.

Bei dieser Betrachtungsweise entfällt aber jeder zwingende Grund, der Azoxygruppe eine besondere Rolle zuzuschreiben. Die Beziehung der Schmelzpunkte zu den Klärpunkten von kr. fl. Substanzen ist von vielen Zufälligkeiten abhängig; Enantiotropie und Monotropie wechseln in homologen

¹⁾ D. Vorländer, B. 71, 1692 [1938].

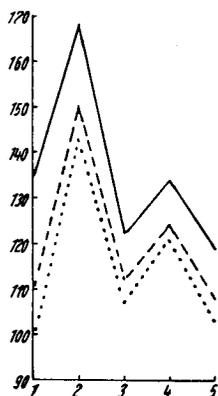
²⁾ „Molekülphysik“, Bd. I, 119, Leipzig 1888.

³⁾ Ztschr. physik. Chem. 60, 438 [1907]; 64, 229 [1908].

Reihen^{3a)} ständig, ja es kann vorkommen, daß aus Zufallsgründen die kr. fl. Phase einer und derselben Substanz zeitlich zunächst als enantiotrop, später aber als monotrop zu bezeichnen ist. Wir erhielten z. B. bei der erstmaligen Darstellung des Benzolazo- α -naphthylamino-*p*-*n*-hexoxy-benzals die Substanz mit einem Schmp. von 99° und einem Kl. von 102°, also mit einem stabilen Existenzbereich von 3°. Aus Analogiegründen wurde vermutet, es handele sich bei der aufgetretenen krystallin-festen Phase wie so oft um eine metastabile, tieferschmelzende Modifikation, und in der Tat ließ sich durch Animpfen mit der stabilen Form des *n*-Pentoxy-Homologen sofort eine neue, bis jetzt stabile Modifikation vom Schmp. 112° erzeugen, in bezug auf welche die kr. fl. Phase nun als monotrop zu gelten hat.

Es würde unpraktisch sein, deshalb die eingeführten Bezeichnungen monotrop und enantiotrop zu verwerfen, man gebraucht sie auch im Gebiet der Morphologie kr. fester Phasen, ohne sich daran zu stoßen, daß sie immer nur die Stabilitätsverhältnisse zwischen je zwei von u. U. vielen polymorphen Modifikationen ausdrücken, mit Vorteil weiter.

Die bisherigen Ergebnisse erlaubten für die Verhältnisse beim noch unbekanntem Azo-phen-*n*-pentol eine recht genaue Prognose. Es war erstens nicht zu erwarten, daß der Schmelzpunkt dieser Substanz höher sein würde als der des Azo-phen-*n*-butols, eher war ein weiteres Absinken wahrscheinlich. Zweitens war auch ein Abnehmen der Alternationsamplitude bei den Klärpunkten vorauszusehen, und damit war zu hoffen, daß die kr. fl. Phase des Azo-phen-*n*-pentols durch Unterkühlung erreichbar sein würde. Diese Prognose ist vollkommen erfüllt; die Substanz schmilzt bei 112—113° und hat einen Kl. von 108°. Es mag späteren genaueren Mitteilungen vorausgreifend bemerkt werden, daß bei weiterer Kettenverlängerung schließlich auch die kr. fl. Phasen der Azophenoläther wie die der Azoxyäther enantiotrop werden, weil die Schmelzpunkte stärker fallen als die Klärpunkte, was sich auch bei



Schmp.	116	134	116	107	82	Azoxy
Klp. ..	134	168	122	134	119	(Klpp.)
Schmp.	165	159	146	135	113	Azo
Klp. ..	(110)	150	(112)	124	108	(Klpp.)
Schmp.	146	149	133	125	113	Azomethin
Klp. ..	99	143	(107)	121	103	(Klpp.)

Schmelz- und Klärpunkte der homologen Azoxy-, Azo- und Azomethinäther.

1, 2, 3, 4, 5 = Dimethyl-, Diäthyl-, Di-*n*-propyl- u. s. f. Derivat.

(Errechnete Temperaturen in Klammern)

dem noch unbekanntem Azoxy-phen-*n*-pentol zeigte, dessen Schmp. bei 81—82° liegt; vergl. die Tabelle.

Wenn die etwas größere Persistenz der kr. fl. Azoxy-Phasen dennoch mit einer besonderen Natur der Azoxygruppe, etwa ihrer Unsymmetrie und den sich daraus ergebenden Eigenschaften, zusammenhängen sollte, so wäre zu erwarten, daß, beim Ersatz der Azogruppe —N:N— durch die unsymmetrische Azomethingruppe —CH:N—, in der auf diese Weise entstehenden Reihe der

^{3a)} vergl. dazu C. Weygand u. R. Gabler, Journ. prakt. Chem. **151**, 215 [1938]; C. Weygand u. W. Lanzendorf, ebenda 222.

p,p'-Dialkoxy-benzalaniline die Klärpunkte jeweils oberhalb der für die Azoäther bestimmten Temperaturen gelegen wären. Das ist aber, wie wir fanden, keineswegs der Fall: sie liegen in vollkommener Regelmäßigkeit deutlich unterhalb, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

Es zeigt sich also, daß die Azoxy-, die Azo- und die Azomethin-Gruppe in ihrer Wirksamkeit für das Zustandekommen kr. fl. Phasen nur recht geringe Unterschiede aufweisen, wenn man bei Abschätzung der Stärke von kr. fl. Eigenschaften ganz von den kr. festen Phasen absieht, was aus den oben erläuterten und in früheren Abhandlungen^{3a)} gleichfalls erhärteten Gründen unbedingt geschehen muß. Damit soll keineswegs behauptet werden, daß diese Gruppen an sich für das Auftreten von kr. fl. Phasen gänzlich bedeutungslos wären, vielmehr ist ohne Frage ihr Gemeinsames, die doppelte Bindung, von ausschlaggebender Wichtigkeit. Ihre Wirksamkeit kann aber nicht für die Unterschiede im kr. fl. Gesamtverhalten der drei Reihen in Anspruch genommen werden, denn wenn dies zuträfe, wäre zum mindesten eine andere Reihenfolge in der Persistenz zu erwarten als die von uns gefundene.

Die tatsächliche Persistenz-Reihenfolge ist aber keine andere als die der Molekulargewichte, nicht nur qualitativ, sondern sogar anscheinend quantitativ: denn die Klpp. der Azoxyreihe differieren stärker von denen der Azoreihe als die letzteren von den Klpp. der Azomethinreihe, völlig entsprechend den Differenzen von 16 Mol.-Gew.-Einheiten im einen, von nur einer Einheit im anderen Falle. Die Persistenzunterschiede der drei Reihen können also ohne jeden Zwang auf die genau gleiche Ursache zurückgeführt werden wie die Schmelzpunktdifferenzen morphologisch vergleichbarer homologer Reihen, etwa der Chloride, Bromide und Jodide höhermolekularer Alkohole, nämlich — in erster Näherung — auf die Trägheit der verschieden schweren Einzelmoleküle.

Wegen des primitiveren Ordnungszustands der kr. fl. Phasen findet man, was durch unsere Untersuchungen über homologe Reihen vollkommen deutlich wird, derartig klare und einfache Verhältnisse schon bei viel niedrigeren Gliedern als im kr. festen Gebiet, wo die Gittertypen, wie aus den Untersuchungen von C. Weygand⁴⁾ hervorgeht, anfänglich viel stärker wechseln. Das heißt, echter Isomorphismus ist im kr. festen Gebiet an den Anfangsgliedern homologer Reihen mit verwickelt gebautem Molekülumpf selten und oft nur an ausgesuchten polymorphen Modifikationen zu finden; im kr. fl. Gebiet aber, wo die Zahl der Modifikationen geringer und die Ordnung monotoner ist, wird der echte Isomorphismus zur Regel, und damit die Regelmäßigkeit der Übergangstemperaturen solcher Phasen zur Gewohnheit. Hiermit wird eine von D. Vorländer⁵⁾ geäußerte Auffassung bestätigt, wonach im kr. fl. Gebiet, eben wegen seiner vergleichswisen Einfachheit, das Wesen der chemischen Morphologie leichter zu fassen sein sollte als im Bereich der dreidimensionalen Gitter.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung höherer Azoxy- und Azo-phenoläther.

Die noch unbekannteren höheren Azoxyphenoläther (bis zur *n*-Nonoxy-Verbindung) lassen sich nach K. Elbs⁶⁾ bequem durch elektrolytische Re-

⁴⁾ vergl. insbes. die Literaturzusammenstellung in *Angew. Chem.* **49**, 243 [1936].

⁵⁾ *Ztschr. physik. Chem.* **105**, 212, 233 [1923]; *B.* **70**, 1202 [1937]; **71**, 1688 [1938].

⁶⁾ *Ztschr. Elektrochem.* **7**, 146 [1900].

duktion der Nitroäther gewinnen, wenn man die Versuchsbedingungen entsprechend abwandelt.

Dagegen gelingt es nicht mehr, die Reduktion zur Azostufe auf dem gleichen Wege durchzuführen, auch wenn die kräftigsten Bedingungen herrschen. Bereits *p-n*-Butyl-nitrophenyläther liefert nur noch ein Gemisch von Azo- mit viel Azoxy-äther; die Trennung mit Salzsäure⁷⁾ versagt wegen zu geringer Löslichkeit des Azo-phen-*n*-butols. Wir stellten daher die Azo-äther aus Azophenol durch Verätherung mit den entsprechenden Alkyljodiden in methylalkoholischem Kali her, wobei man sicher ist, keine Azoxyverbindungen als Verunreinigung zu erhalten. Die Bequemlichkeiten des Verfahrens läßt die mäßigen Ausbeuten von etwa 10% in Kauf nehmen.

Die Nitrophenyläther wurden anfänglich aus Nitrophenol-kalium und den Alkylbromiden durch Erhitzen im Bombenrohr gewonnen, vergl. dazu unten, Ziffer 1. Bequemer lassen sie sich aus den betreffenden Jodiden durch einfaches Kochen mit *p*-Nitro-phenol in methylalkohol. Kali gewinnen. Wegen der Differenz der Siedepunkte des Nitroanisols und der höheren Äther ist keine Verunreinigung zu befürchten. Hierfür dient die unter 2) beschriebene Vorschrift für die Darstellung von *p*-Nitrophenyl-*n*-amyläther als Beispiel.

1) *p*-Nitrophenol-*n*-butyläther: 17.7 g ($1/10$ Mol) bei 130° getrocknetes *p*-Nitrophenol-kalium erhitzt man im Bombenrohr (Durobagglas) mit 20 g *n*-Butylbromid und 10 ccm absol. Alkohol 3 Stdn. auf 170—190°. Nach dem Öffnen nimmt man die über dem ausgeschiedenen Kaliumbromid stehende, klare rotbraune Flüssigkeit mit Äther auf und wäscht mehrfach mit Wasser. Dann trocknet man mit Calciumchlorid; durch Destillieren bei 160—163°/7 mm erhält man 18 g Äther als bald erstarrendes gelbes Öl. Die säulenförmigen Krystalle schmelzen bei 31—32°; Ausb. 92% der Theorie.

3.598 mg Sbst.: 0.223 ccm N₂.

C₁₀H₁₈O₃N. Ber. N 7.2. Gef. N 7.0.

2) *p*-Nitrophenol-*n*-amyläther: 14 g ($1/10$ Mol) *p*-Nitro-phenol und 22 g *n*-Amyl-jodid werden mit einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methanol 40 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich das reichlich ausgeschiedene Kaliumjodid um die Siedesteine zu erbsengroßen Kugeln zusammenballt. Nach dem Erkalten versetzt man den Kolbeninhalt im Scheidetrichter mit viel Wasser, nimmt mit reichlich Äther auf und schüttelt zur Entfernung von etwas unverändertem *p*-Nitro-phenol mit verd. Natronlauge so lange aus, bis die Lauge farblos bleibt. Dann wäscht man nacheinander mit Wasser, verd. Salzsäure, mit Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert im Vakuum. Dabei gehen unter 5 mm von 162—163° 14.8 g eines gelben Öls über (71% d. Th.).

3.071 mg Sbst.: 0.180 ccm N₂.

C₁₁H₁₈O₃N. Ber. N 6.7. Gef. N 6.7.

3) *p*-Azoxy-phen-*n*-butol, C₄H₉O.C₆H₄.N: $\overset{\text{O}}{\parallel}$ N.C₆H₄.OC₄H₉: Eine 200 ccm fassende Tonzelle enthält im Innern die cylindrische Bleikathode von etwa 70 qcm Oberfläche, außen ist sie mit der Anode von Nickeldrahtnetz umwickelt. Sie steht in einem Glasstutzen, der als Anolyt gesättigte Soda-lösung aufnimmt. In die Zelle bringt man die Lösung von 10 g *p*-Nitrophenol-*n*-butyläther in 150 ccm 96-proz., mit Natriumacetat gesättigtem Alkohol und beginnt die Elektrolyse bei einer Netzspannung von 36 Volt mit

⁷⁾ A. Rising, B. 37, 46 [1904].

2 Ampère, wodurch bei geringer Stromdichte die Bildung von Azoäther praktisch vermieden wird. Im Laufe der etwa 6 Stdn. dauernden Reduktion steigert man die Stromstärke bis auf 3—3.5 Ampère. Im ganzen werden 12 Ampèrestunden gebraucht.

Man saugt die ausgeschiedenen gelben Krystalle ab, konzentriert die Mutterlauge und erhält insgesamt etwa 4 g Azoxy-phenbutol (45 % d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbe Nadelchen; Schmp. 107^o, die trübe Schmelze klärt sich bei 134^o.

5.143 mg Sbst.: 0.373 ccm N₂.

C₂₀H₂₆O₃N₂. Ber. N 8.2. Gef. N 8.4.

4) *p*-Azoxy-phen-*n*-pentol, C₅H₁₁O.C₆H₄.N:N.C₆H₄.OC₅H₁₁: Ganz entsprechend wird das *p*-Azoxy-phen-*n*-pentol aus 11.8 g *p*-Nitrophenol-*n*-amyläther in 150 ccm alkohol. Natriumacetatlösung erhalten. Bei einer Dauer der Elektrolyse von 5 Stdn. und bei einer Stromstärke von 2 Ampère beträgt die Rohausbeute 7.4 g (71 % d. Th.).

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äthanol bis zur Schmelzpunktskonstanz erhält man gelbe Blättchen, die bei 81—82^o zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, deren Kl. bei 119^o liegt. Außer der bei 81—82^o schmelzenden beobachtet man eine metastabile kr. feste Form.

3.720 mg Sbst.: 0.253 ccm N₂.

C₂₈H₃₀O₃N₂. Ber. N 7.6. Gef. N 7.7.

5) *p*-Azo-phen-*n*-butol, C₄H₉O.C₆H₄.N:N.C₆H₄.OC₄H₉: Man erhitzt die Lösung von 0.5 g Azophenol, 2 g *n*-Butyljodid und 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methanol 24 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden, wobei sich ein Gemenge von farblosem Kaliumjodid und gelbem Azo-phenbutol ausscheidet. Nach dem Abkühlen saugt man ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisiert aus Methanol um. Man erhält dabei dunkelgelbe Blättchen vom Schmp. 135^o. Die Schmelze läßt sich schlecht unterkühlen, so daß man die kr. fl. Phase nur an kleinen Tröpfchen unter dem Mikroskop beobachten kann; den Klärpunkt ermittelt man im Heiztisch von C. Weygand⁹⁾ zu 124^o.

3.418 mg Sbst.: 0.257 ccm N₂.

C₂₀H₂₆O₂N₂. Ber. N 8.6. Gef. N 8.6.

6) *p*-Azo-phen-*n*-pentol, C₅H₁₁O.C₆H₄.N:N.C₆H₄.OC₅H₁₁: 0.5 g *p*-Azophenol, 2 g *n*-Amyljodid und 1 g Kaliumhydroxyd werden mit 10 ccm Methanol 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die Aufarbeitung geschieht ganz wie oben.

Beim Umkrystallisieren aus Methanol erhält man dunkelgelbe Blättchen vom Schmp. 112^o, es tritt außerdem noch eine metastabile Modifikation auf, über die später berichtet wird.

Wegen der schlechten Unterkühlbarkeit auch dieser Schmelze wurde der Klärpunkt wie oben zu 106^o bestimmt.

3.800, 4.063 mg Sbst.: 0.260, 0.275 ccm N₂.

C₂₂H₃₀O₃N₂. Ber. N 7.9. Gef. N 7.9, 7.8.

Über die

Darstellung der Azomethinverbindungen soll hier nur auf die bei C. Weygand und R. Gabler⁹⁾ zu findenden Angaben, die Präparation von *p-n*-Nonoxybenzal-phenetidin betreffend, verwiesen werden, welche als Muster gelten kann. Einzelheiten werden bei späterer Gelegenheit mitgeteilt werden.

⁹⁾ Angew. Chem. 49, 245 [1936].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. 151, 219 [1938].