Die Einwirkung vollzieht sich langsam, man muß das Betain mit der 20fachen Menge Alkohol 5—6 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzen. In der Regel ist dann alles in Lösung gegangen. Der Alkohol wird teilweise verdunstet, mit Wasser verdünnt und Salzsäure zugesetzt. Die Ester scheiden sich ab und können durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Der Methyl ester kristallisiert aus Methylalkohol in schönen schwach gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 128°. Der Äthylester wurde in weißlichen Blättchen vom Schmelzp. 97° erhalten.

Beide Ester sind analysiert und genau mit Präparaten verglichen worden, die durch Nitrieren von Salicylsäure-methylester bzw. -äthylester erhalten worden waren. Die Übereinstimmung war eine vollständige.

Marburg, im März 1910.

Molekular-mechanische Theorie der anisotropen Flüssigkeiten oder der sogenannten flüssigen Kristalle;

von

Th. Rotarski.

Inhalt: I. Einleitung. 1—3. Allgemeine Kennzeichen des kristallinen Zustandes. 4. Die Entdeckung der flüssigen Kristalle. 5. Fließende Kristalle. II. Die verschiedenen Theorien der flüssigen Kristalle. 6. Die Theorie von Quincke. 7. Die Theorie von Tammann. 8. Eigene Arbeiten. III. Chemische Eigenschaften der flüssigen Kristalle. 9. Zusammenstellung der betreffenden Literaturangaben. 10. Die Homogenität der flüssigen Kristalle. 11. Resultate eigener Arbeiten. 12. Analogie mit den Nitroverbindungen. 13. Kristallisationsisomerie. 14. Struktur der Nitroverbindungen. 15. Isomerie der anisotropen Flüssigkeiten. 16. Unterschied zwischen anisotropen Flüssigkeiten und

Nitroverbindungen. 17. Der Molekularbau der anisotropen Flüssigkeiten. 18. Polymorphie anisotroper Flüssigkeiten. 19. Schlußbetrachtungen.

1. Früher umfaßte der Begriff „Kristall“ feste homogene Körper¹⁾, der Ausdruck „fest“ ist jedoch sehr dehnbar: es sind sehr harte amorphe Körper (Glas) und sehr weiche Kristalle bekannt, — daher hat man dieses Kennzeichen fallen lassen. Gegenwärtig²⁾ charakterisiert man den kristallinen Zustand durch zwei Eigenschaften: Homogenität und Anisotropie.³⁾

Flüssige Kristalle sind Körper, die eine trübe oder klare doppelbrechende Schmelze geben; bei Temperaturerhöhung geht die Schmelze in eine isotrope Flüssigkeit über und klärt sich, wenn sie vorher trübe war.⁴⁾

2. Dem einen Merkmal des kristallinen Zustandes — der Anisotropie — genügen die flüssigen Kristalle zweifellos. Das zweite Merkmal — die Homogenität — war bei den flüssigen Kristallen längere Zeit strittig; gegenwärtig wird auch sie nicht mehr bezweifelt.

3. Lehmann hat auf Grund seiner Arbeiten eine Reihe von Definitionen des Kristallzustandes vorgeschlagen:⁵⁾ „ein

¹⁾ P. Groth, *Physikalische Kristallographie*, 3. Aufl., S. 245 (1895).

²⁾ „ „ „ 4. Aufl., S. 3 (1905).

³⁾ Die Anisotropie bezieht sich nicht nur auf optische, sondern auch auf andere Eigenschaften: Wärmeleitung, Härte, Dehnbarkeit usw.

⁴⁾ Eine Literaturzusammenstellung findet man in den Monographien: O. Lehmann, „*Flüssige Kristalle*“, Leipzig 1904; R. Schenck, „*Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle*“, Leipzig, 1905; D. Vorländer, „*Kristallinisch-flüssige Substanzen*“, Stuttgart, 1908. Nach Erscheinen der letzteren Abhandlung sind noch folgende Arbeiten veröffentlicht worden: P. Gaubert, *Compt. rend.* 145, 722 (1907); R. Willstätter und M. Benz, *Ber.* 40, 1583 (1907); G. Friedell, *Bull. Soc. franç. Minéralog.* 30, 69 (1907); I. Mauthner, *Mon. Chem.* 28, 1117 (1907); E. Bose, *Physikal. Zeitschr.* 9, 169 (1908); Th. Rotarski, *Ber.* 41, 865, 1994 (1908); O. Lehmann, *Ann. Phys.* (4) 25, 852 (1908); *Ber. der deutsch. phys. Ges.* S. 406 (1908); E. Sommerfeldt, *Physik. Ztschr.* 9, 234 (1908); D. Vorländer, *Ber.* 41, 2033 (1908); A. Bogojawlensky u. Winogradow, *Z. f. physik. Chem.* 64, 229, 251 (1908); R. Reinitzer, *Ann. Phys.* (4) 27, 213 (1908); G. Wulf, *Ztschr. f. Kristallogr.* 45, 209 (1908).

⁵⁾ O. Lehmann, *Flüssige Kristalle*, S. 137.

Kristall ist ein anisotroper Körper, welcher reversible Löslichkeit besitzt“; oder „ein Kristall ist ein anisotroper Körper, für welchen eine Sättigungskonzentration existiert,“ oder „welcher (in einem Lösungsmittel) ohne Änderung seiner Anisotropie zu wachsen vermag“; oder „welcher beim Übergang in eine andere Phase eine diskontinuierliche Änderung seiner Eigenschaften erfährt“. Alle diese Definitionen sind sehr kompliziert; sie unterscheiden sich von der oben angeführten nicht nur der Form, sondern auch dem Wesen nach, und sind zudem nicht elementarer, sondern müssen noch erläutert werden.

4. Der erste „flüssige Kristall“, das Cholesterylbenzoat, ist von Reinitzer¹⁾ entdeckt worden; er hat als erster beobachtet, daß dieser Körper eine trübe Schmelze gibt. Stoffe, die sich später als flüssige Kristalle erwiesen, sind schon früher dargestellt worden, z. B. im Jahre 1877 von Perkin die Methoxyzimtsäure²⁾; jedoch hat weder Perkin, noch andere Forscher, die sich mit dem Studium dieses Körpers befaßten, die eigenartigen Erscheinungen des kristallinisch-flüssigen Zustandes beobachtet.³⁾

5. Außer den „festen“ und „flüssigen“ Kristallen sind noch „fließende“⁴⁾ bekannt. Die fließenden Kristalle unterscheiden sich⁵⁾ von den flüssigen durch kleinere Oberflächenspannung: sie sind bloß an den Ecken und Kanten abgerundet, oder haben eine zylindrische bzw. ellipsoidale Form; jedoch vereinigen sich zwei Individuen, wenn sie in Berührung gebracht werden. Flüssige Kristalle haben, wie gewöhnliche Flüssigkeiten, keine Eigenform; gleich diesen nehmen sie nur in einem Medium gleicher Dichte Kugelform an. Es besteht also kein wesentlicher Unterschied zwischen flüssigen und fließenden Kristallen; ich werde daher bei meinen Betrachtungen zwischen diesen beiden Kategorien keinen Unterschied

¹⁾ F. Reinitzer, Mon. Chem. 9, 421 (1888); Ann. d. Phys. (4) 27, 213 (1908); O. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) 25, 852 (1908).

²⁾ W. Perkin, Journ. chem. Soc. 31, I, 408 (1877).

³⁾ Th. Rotarski, Ber. 41, 1994 (1908).

⁴⁾ O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 24—51; R. Schenck, Kristallin. Flüssigk., S. 127—135.

⁵⁾ O. Lehmann, a. a. O. S. 32.

machen. Ich bemerke bloß, daß aus der Zahl der fließenden Kristalle wohl die ölsäuren Salze auszuscheiden wären. Bei Einwirkung minimaler Mengen von Wasser zerfallen sie in freie Ölsäure und Alkali, worauf wohl das „Fließen“ zurückzuführen ist.

II. Die verschiedenen Theorien der flüssigen Kristalle.

6. Zwei Forscher, Quincke und Tammann, haben versucht, die Doppelbrechung in flüssigen Kristallen vom Standpunkt der älteren Anschauungen über den kristallinen Zustand zu erklären.

Quincke nimmt zur Erklärung der in den Flüssigkeiten Lehmanns auftretenden Erscheinungen an, daß die Doppelbrechung durch sehr kleine, von Flüssigkeitshäutchen umgebene Kristalle hervorgerufen ist. Diese Voraussetzung hat nicht die Probe bestanden. Wäre die Doppelbrechung auf kleine Kristalle zurückzuführen, so müßte sie nach dem Filtrieren des untersuchten Stoffes durch ein bakteriendichtes Pukallsches Kaolinfilter verschwinden. Tammann hat jedoch gefunden, daß das Filtrat dieselben Eigenschaften, wie das unfiltrierte Präparat besaß, d. h. auch anisotrop war.

7. Nachdem Tammann gezeigt hatte, daß die Hypothese von Quincke auf einer irrthümlichen Auffassung beruht, schlug er eine andere Hypothese zur Erklärung der Anisotropie flüssig-kristallinischer Stoffe vor. Nach Tammann stammt die Doppelbrechung von der Bildung einer Emulsion beim Schmelzen. Die Emulsionen sind den flüssigen Kristallen ähnlich und besitzen eine, übrigens sehr schwache, Doppelbrechung. Da jedoch Emulsionen beim Mischen zweier Flüssigkeiten entstehen und in homogenen Systemen, soweit bis jetzt bekannt, nicht auftreten, so müßten vom Standpunkte der Emulsionstheorie die flüssigen Kristalle inhomogen bzw. ein Gemisch sein. Versuche, die ich zwecks Isolierung der Komponenten einiger flüssiger Kristalle angestellt habe, waren erfolglos und boten keine Anhaltspunkte für die vermutete Inhomogenität. Später präzisirte Tammann seine Hypothese: die flüssigen Kristalle zerfallen beim Schmelzen in zwei flüssige Komponenten, deren jede flüssig-isotrop ist; werden

sie vermischt, so entsteht eine Emulsion, ähnlich wie beim Mischen von Phenol und Wasser. Einige wenige Beispiele eines analogen reversiblen Zerfalls beim Schmelzpunkt sind bekannt.¹⁾

8. Zu ähnlichen Anschauungen gelangte ich bei der Untersuchung von Azoxyverbindungen.²⁾ Es erwies sich, daß die anisotrop-flüssigen Azoxyverbindungen in ihren Eigenschaften sich wesentlich von den gewöhnlichen Azoxyverbindungen unterscheiden und in einiger Hinsicht den Bisnitrosilen, in anderer den Azoverbindungen näher stehen; daraus schloß ich, daß die flüssig-kristallinen Azoxyverbindungen aus diesen beiden Komponenten zusammengesetzt sein könnten:

Um diese Vermutung an einem Beispiele zu prüfen, wäre ein Bisnitrosil mit der entsprechenden Azoverbindung zusammenzuschmelzen: das Produkt müßte eine kristallinisch-flüssige Azoxyverbindung sein.

Trotz aller Bemühungen ist es mir nicht gelungen, das noch unbekannte Bisnitrosoanisol herzustellen: immer erhielt ich statt seiner Azoxyanisol. Ebenso erfolglos waren meine Versuche, durch Zusammenschmelzen verschiedener Verbindungen eine kristallinisch-flüssige Methoxyzimtsäure zu erhalten. Die Hypothese, daß beim Schmelzen die flüssigen Kristalle in zwei Stoffe zerfallen, die miteinander eine Emulsion geben, konnte also nicht durch synthetische Versuche gestützt werden.

III. Chemische Eigenschaften der flüssigen Kristalle.

9. Die physikalischen Eigenschaften der anisotropen Flüssigkeiten sind eingehend von Lehmann und Schenck studiert worden; die chemischen Eigenschaften sind am ergiebigsten von Vorländer untersucht, der viele neue und interessante Einzelheiten mitgeteilt hat, jedoch keine definitive Erklärung gibt. Vorländer hat unter anderem gefunden³⁾, daß durch

¹⁾ R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten, S. 23.

²⁾ Th. Rotarski, Ber. 41, 865 (1908).

³⁾ D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen, S. 40.

Mischung isotrop-flüssiger Komponenten flüssig-kristallinische Körper erhalten werden können; dieser Umstand spräche zugunsten der Emulsionstheorie Tammanns (in ihrer ursprünglichen Fassung), die jedoch, beiläufig bemerkt, von Tammann selbst aufgegeben ist. In den Arbeiten, die sich mit der chemischen Deutung der flüssig-kristallinen Erscheinungen befassen, fehlen leider jegliche Analogien mit anderen, näher studierten Erscheinungen.

Im Laufe einiger Jahre habe ich mich mit der chemischen Charakterisierung der anisotropen Flüssigkeiten beschäftigt und darauf hingewiesen, daß die Erscheinung des flüssig-kristallinen Zustandes eher durch chemische Eigenschaften (z. B. Struktur), als durch physikalische bedingt sein dürfte.

10. In der Frage, ob die flüssigen Kristalle homogen sind oder nicht, habe ich meine ursprüngliche Ansicht geändert. Früher nahm ich an¹⁾, daß die Trübung der Schmelze auf Beimengungen zurückzuführen sei, die sich bei Darstellung der betreffenden Substanzen bilden; zu dieser Anschauung gelangte ich durch Versuche, in denen es mir glückte, den Schmelz- und Klärungspunkt eines Präparates zur Koinzidenz zu bringen. Das Azoxyanisol gibt bei 115° eine trübe doppelbrechende Schmelze, die bei 137° klar wird; erwärmt man eine ätherige Lösung des Präparates mit Salzsäure, die ja gewöhnlich Azoxyverbindungen nicht angreift, so entsteht ein Niederschlag, der erst bei 137°, aber dann ganz klar schmilzt;²⁾ diesen Stoff hielt ich für eine Komponente des Azoxyaniols, jedoch erwies sich später, daß er Chlor enthält, also durch Einwirkung von Salzsäure auf Azoxyanisol entstanden ist. Gegenwärtig habe ich mich überzeugt³⁾, daß mit wenigen Ausnahmen⁴⁾ die anisotropen Flüssigkeiten homogene Stoffe sind, deren Eigenschaften sich nach Umkristallisieren bzw. Destillieren nicht ändern.

11. Folgende Untersuchungen und Überlegungen führten mich zu neuen Anschauungen über das Wesen des flüssig-

¹⁾ Ann. Phys. (4) 4, 527 (1901); 8, 105 (1902); Ber. 36, 3158 (1903).

²⁾ Ann. de l'Inst. Polytechn. Pétersbourg, 7, 128 (1907).

³⁾ Ber. 41, 865, 1994 (1908).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 353 (1906); Journ. russ. chem. Ges. 38, 782 (1906).

kristallinen Zustandes. Der Übergang einer anisotropen Flüssigkeit in eine isotrope kann nicht, wie ich schon früher nachgewiesen habe, mit gewöhnlicher Schmelzung¹⁾ verglichen werden; beim Studium der Versuchsbedingungen, unter denen Azoxyverbindungen erhalten werden²⁾, habe ich parallel Azoxyverbindungen, die eine anisotrope Schmelze geben und Azoxyverbindungen, die isotrop schmelzen, untersucht.³⁾ Es erwies sich, daß diese beiden Klassen von Verbindungen sich in vielen Eigenschaften bedeutend unterscheiden. Die anisotrop-flüssigen Azoxyverbindungen schließen sich näher den tertiären Bisnitrosilen Baeyers⁴⁾ an, die, wie Gundlach⁵⁾ nachgewiesen hat, mit den entsprechenden Nitrosoverbindungen identisch sind. Diese Ähnlichkeit bewog mich zur Annahme, daß zwischen den rätselhaften Erscheinungen des anisotrop-flüssigen Zustandes und den eigentümlichen Eigenschaften der farblosen Nitrosoverbindungen, die eine grüne bzw. blaue Schmelze geben, ein enger Zusammenhang besteht.

12. Zur Klärung der strittigen Frage über die Natur der flüssigen Kristalle mußte die Ursache der erwähnten Eigentümlichkeit der Nitrosoverbindungen aufgeklärt werden. Diese beiden, auf den ersten Blick grundverschiedenen Erscheinungen können erklärt werden, wenn man folgendes Postulat annimmt: „die Attraktion der Bestandteile des Moleküls zum Zentrum wächst bei Erniedrigung und vermindert sich bei Erhöhung der Temperatur.“

13. Beide Klassen von Verbindungen, die Nitrosoverbindungen und die anisotropen Flüssigkeiten, erleiden bei Temperaturänderungen isomere Umlagerungen, die auf Änderungen der Zentralanziehungskraft hinauslaufen. Für diese Art Isomerie scheint mir der Name „Kristallisationsisomerie“ am treffendsten, da die Umwandlung hier durch Kräfte hervorgerufen wird, die am deutlichsten bei der Kristallisation auftreten und beim Schmelzen verschwinden. Die alte Bezeich-

¹⁾ Ann. Phys. (4) 17, 185 (1905).

²⁾ Journ. russ. chem. Ges. 37, 569 (1905).

³⁾ Ber. 41, 865 (1908).

⁴⁾ A. Baeyer, Ber. 28, 650 (1895).

⁵⁾ Gundlach, Über die konstitutionelle Identität von Nitroso- und Bisnitrosylverbindungen. Dissertation, Erlangen 1895.

nung „Kristallisomerie“ bleibt dann für die Arten der Isomerie erhalten, die an Körpern im kristallinen Zustande zur Erklärung der verschiedenen Modifikationen angenommen wird.

14. Versuchen wir nun, mittels unseres Postulates das Schmelzen farbloser Nitrosoverbindungen zu gefärbten Flüssigkeiten zu erklären.

Gegenwärtig sind verschiedene Gründe dieser abnormen Schmelzerscheinung angegeben worden. Es ist die Ansicht ausgesprochen worden¹⁾, daß die Nitrosoverbindungen im kristallinen Zustande aus doppelten, im flüssigen aus einfachen Molekülen bestehen.

Nach anderen Autoren ist der Farbwechsel beim Schmelzen von Nitrosoverbindungen auf Änderungen der Bindung der Gruppe $-\text{NO}-$ zurückzuführen. Je nachdem, wo die Doppelbindung sich befindet, ob man es mit $=\text{N}-\text{O}-$ oder $-\text{N}=\text{O}$ zu tun hat, ist die Verbindung farblos oder gefärbt, denn nur die Gruppe $-\text{N}=\text{O}$ ist ein Chromophor. Nach dieser Theorie erhalten wir folgende Schaubilder für kristallisiertes und flüssiges Nitrosobenzol:

kristallisiertes, weißes $\longleftrightarrow$ flüssiges, grünes Nitrosobenzol.

Eine derartige Isomerie wird jetzt schon für viele Verbindungen angenommen; so für p-Nitrosophenol die Formel $\text{O}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ und die Formel des Chinonoxims²⁾ $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}-\text{OH}$; beide Formeln stellen einen Spezialfall der beschriebenen Umgruppierung vor, denn, vorausgesetzt, daß Nitrosophenol, analog dem Nitrosobenzol, in zwei Formen existieren kann, erhält man:

¹⁾ J. Schmidt, Samml. chem. u. chem.-techn. Votr. Bd. 8, H. 11, S. 419 (1903).

²⁾ V. Meyer u. Jacobsen, Lehrb. d. org. Chem. II, 1, 386, 456 (1902).

Über die Gründe einer derartigen Umgruppierung sind bis jetzt keine Angaben gemacht worden. Meines Erachtens wird durch die Temperaturänderung eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Attraktion hervorgerufen, die, nach meinem Postulat, einen Stellungswechsel der Gruppe —NO— nach sich zieht.

In ähnlicher Weise läßt sich auch das Schmelzen der farblosen Pseudonitrile der Fettreihe¹⁾ zu gefärbten Flüssigkeiten erklären. So hätte man für Isopropylpseudonitrol:

Statt der Formel (1) scheint mir zweckentsprechender die Formel (2):

da dann das Molekül nicht, bei Umlagerung in (3), in zwei Teile zerfallen muß, wie es bei Formel (1) der Fall ist. Wir haben eine volle Analogie mit den aromatischen Nitrosoverbindungen, wenn wir das Sauerstoffatom innerhalb des beim Schmelzen zerfallenden Kernes:

uns denken.

Statt Formel (3) könnte eine andere Formel gewählt werden:

der Kern zerfällt nicht beim Schmelzen und die Ursache der Färbung im flüssigen Zustande tritt deutlicher hervor. Bei solcher Schreibweise erhält Trimethyläthylennitrosit²⁾ die Formel:

¹⁾ V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. I, 1, 411 (1906).

²⁾ J. Schmidt, a. a. O., S. 419.

In ähnlicher Weise kann auch die Farbe des flüssigen Stickstoffdioxyds gedeutet werden:

kristallin., weiß $\longleftrightarrow$ flüssig, gelb, versch. Nuancen $\longleftrightarrow$ Gas, dunkelbraun.

Leider läßt sich die angeführte Erklärung der Farbänderung durch Übergang der Gruppe —N—O— in die chromophore Gruppe —N=O nicht ohne weiteres auf alle Nitrosoverbindungen ausdehnen; in einigen Fällen kann man sich den Vorgang nicht ohne Polymerisation vorstellen, z. B. beim Trimethyläthylennitrosochlorid ¹⁾:

15. Wenden wir uns nun zu den anisotropen Flüssigkeiten. Die chemischen Vorgänge, die sich in ihnen abspielen, müssen so gedeutet werden, daß dabei: 1. der Grund der Erscheinungen mit anderen, näher studierten Erscheinungen in Zusammenhang steht, und für alle flüssigen Kristalle derselbe ist, und 2. die Erklärung dieses Phänomens Hinweise darüber enthält, warum einige Verbindungen anisotrope Schmelzen geben, andere dagegen zu isotropen Flüssigkeiten schmelzen.

Der ersten Bedingung genügt die Analogie zwischen der Anisotropie einiger Verbindungen und der Färbung einiger Nitrosoderivate. Das abnorme Schmelzen der flüssigen Kristalle kann ebenso erklärt werden, wie die Farbänderung beim Kristallisieren einiger Nitrosoverbindungen, nämlich durch Eintritt eines außerhalb des Benzolkerns befindlichen Atomkomplexes in den Kern, bei Vergrößerung der Attraktion zum Zentrum:

¹⁾ J. Schmidt, a. a. O., S. 420.

Ein Beispiel dafür, daß unter dem Einfluß der Anziehung zu denjenigen Atomkomplexen, welche die größere Masse besitzen, die Atome in dem Molekül sich umlagern und dabei die bestehenden Bindungen gelöst werden können, haben wir im Azophenyläthyl, das in kalter konzentrierter Schwefelsäure in Acetaldehydphenylhydrazon übergeht:

Ähnliche Umlagerungen sind für eine Reihe Verbindungen bekannt, so die Umwandlung der Azoxy- in Oxyazoverbindungen, wobei ein Sauerstoffatom in den Benzolkern eintritt:

Schenck²⁾ hat gezeigt, daß die anisotropen Flüssigkeiten im aniso- sowie isotropen Zustande die gleiche Molekulargröße haben, d. h. bei der Phasenänderung keine Polymerisation vor sich geht. Das Molekulargewicht der beiden flüssigen Phasen wurde nach der Methode der kapillaren Steighöhen (Ramsay-Eötvös) bestimmt.

16. Wenn wir die Anschauungen, die wir uns von dem Schmelzprozeß einiger Nitrosoverbindungen gebildet haben, auf anisotrope Flüssigkeiten ausdehnen wollen, so hätten wir uns zuerst zu orientieren, welche Verbindungen anisotrope Schmelzen geben, und warum nur diese und nicht auch andere Verbindungen die genannte Anomalie zeigen.

Vor Beantwortung dieser Fragen betrachten wir die Vorgänge, unter welchen, unseres Erachtens, die anisotrop-flüssige Phase auftritt. Jeder Kristall hat einen für alle Moleküle des Kristalles gemeinsamen Attraktionspunkt, den Schwerpunkt des Kristalles: bevor diese Attraktion eintritt, d. h. vor der Kristallisation, vergrößert sich dank der Temperaturerniedrigung die Attraktion eines jeden Moleküls zum Schwerpunkt

¹⁾ Ber. 29, 793 (1896).

²⁾ R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten, S. 112.

des Moleküls. Während beim Nitrosobenzol beim Schmelzen die Gruppe NO aus dem Benzolkern tritt, entfernt sich bei den Verbindungen, die eine anisotrope Phase besitzen, die entsprechende „wandelnde“ Gruppe allmählich (im ganzen Zustandsgebiet der flüssig-kristallinen Phase) vom Zentrum des Moleküls, um beim Übergang der Anisotropie in Isotropie ganz aus dem Benzolkern zu treten. Bei den Nitrosoverbindungen wird die Gruppe NO nur schwach vom Schwerpunkt des Moleküls angezogen, da das Molekül klein ist; gleichzeitig mit dem Schmelzen hört die Attraktion auf. Bei den sogen. flüssigen Kristallen, die ein großes Molekulargewicht besitzen, dauert die Anziehung des Atomkomplexes zum Zentrum des Moleküls auch nach dem Schmelzen an, wenigstens teilweise; wir haben z. B. für Diäthylbenzidin:

und

17. Nur Para-Verbindungen sind anisotrop-flüssig; in der Parareihe liegen die Attraktionslinien der Substituenten R_1 und R_4 zum Zentrum des Kernes in der Ebene, in welcher die Kohlenstoffatome 1 und 4 undulieren können, ohne daß eine Lösung der Bindungen stattfindet, wie folgende Zeichnung zeigt; für die Para-Verbindung wurde die Chinonformel gewählt:

Die Wechselwirkung der Gruppen R_1 und R_4 äußert sich darin, daß die Gruppen bestrebt sind, eine stabile Lage einzunehmen und der eine Substituent bzw. ein Teil des Substituenten sich zum anderen hinbewegen kann, wie folgende Beispiele zeigen:

Diese Umlagerung tritt sehr deutlich beim Nitrotoluol zu Tage, welches bei der Reduktion Amidobenzaldehyd¹⁾ gibt:

Durch ähnliche Umgruppierungen könnte die Änderung der Molekularstruktur einiger flüssiger Kristalle erklärt werden, z. B. des Diäthylbenzidins:

Zwanglos läßt sich aber diese Erklärung der Änderung der Struktur flüssiger Kristalle nicht in allen Fällen anwenden: ich ziehe daher eine andere einfachere Erklärung vor.

Einige Para-Verbindungen sind anisotrop-flüssig, andere nicht; so ist Diäthylbenzidin anisotrop-flüssig, Dimethylbenzidin aber nicht. Es scheint, daß die beim Abkühlen auftretende Zentralattraktion nicht nur von der Größe des Moleküls, sondern auch von der Größe der angezogenen Gruppe abhängt; nimmt man an, daß die Anziehung mit der Masse in einem gewissen Zusammenhang steht, so wird es verständlich, warum bei Substitution von H durch $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ aus normal schmelzendem Oxybenzalazin und Oxyzimtsäure anisotrop-flüssige Derivate²⁾ erhalten werden: die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ wird stärker vom Zentrum angezogen, als das Wasserstoffatom. Damit aber die Möglichkeit des Auftretens einer anisotrop-flüssigen Phase vorliegt, genügt es nicht, einen genügend großen Substituenten in der Para-Stellung zu haben: der Substituent muß außerdem eine bestimmte Struktur haben.

¹⁾ Geigy, Patentschrift 86874 (1805).

²⁾ D. Vorländer u. J. Hulme, Ber. 39, 807 (1906).

18. Drücken wir die verschiedenen Zustände eines flüssigen Kristalls wie folgt aus:

so erscheint das Schmelzen zu einer anisotropen Flüssigkeit als Übergang des Komplexes A aus der syn-Stellung (3) in die anti-Stellung (1), vom Schwerpunkt des Moleküls C gerechnet. Diese Umlagerung ist dem Eintritt der außerhalb des Benzolkernes befindlichen Nitrosogruppe in den Kern analog.

Bei anisotrop-flüssigen Verbindungen, deren Benzolkerne durch verschiedene Radikale substituiert sind, z. B.:

kann der Übergang aus der syn- in die anti-Stellung allmählich sich vollziehen, je nach der Größe der Komplexe und der Temperaturänderung. Wird die Temperatur erniedrigt, so nähert sich dem Zentrum, d. h. geht aus der Anti- in die syn-Stellung über, zuerst der Komplex mit größerer Masse. Schematisch läßt sich das, wie folgt, ausdrücken:

Auf diese Weise könnte die Polymorphie anisotroper Flüssigkeiten¹⁾ erklärt werden.

In einigen Fällen könnte der nicht gleichzeitige Übergang beider substituierenden Gruppen (A und A₁) aus der syn- in die anti-Stellung auch darauf zurückgeführt werden, daß A oder A₁ an und für sich in der syn- und anti-Form

¹⁾ D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen, S. 35.