

1959. Prinsen Geerligs, H. C. Handbook ten Dienste van de Suikerriet-Cultuur en die Rietsuiker-Fabricage op Java. Derde Deel: De Fabricatie van Suiker uit Suikerriet op Java. Amsterdam 1907.
1960. Wölbling, H. Die Reaktionen der Lösungen. Jena 1908.
1961. Hygienic Laboratory Washington. Milk and its relation to the public health. Washington 1908.
1962. Teubner, B. G. Verzeichnis der auf dem Gebiete der Mathematik, Naturwissenschaften, Technik nebst Grenzwissenschaften in dem Verlage von . . . erschienenen Werke. Leipzig 1908.

Der Vorsitzende:
W. Nernst.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mitteilungen.

342. Th. Rotarski: Übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle.

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

In vorliegender Arbeit werden einige flüssig-krystallinische Verbindungen, die bis jetzt in der Literatur der flüssigen Krystalle nicht als solche aufgeführt sind, kurz beschrieben.

1. Dianisyl-tetrylen, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH})_2$.

Bei Durchsicht der Literatur der Methoxyzimtsäure stieß ich auf eine interessante Notiz, welche die weitere Erforschung der Gründe des Auftretens einer krystallinisch-flüssigen Phase wesentlich vereinfachte. Fittig und Politis¹⁾ haben nämlich 1889 gefunden, daß Dianisyl-tetrylen bei 225° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt und bei 235—238° klar wird. Über die Doppelbrechung erwähnen sie nichts mir erschien sie jedoch fraglos und wurde tatsächlich an dem von mir Hrn. Prof. Dr. O. Lehmann übersandten Präparate gefunden. Fittig, und Politis verweisen darauf, daß durch Umkrystallisieren das Präparat nicht in einem Zustand erhalten werden kann, bei welchem es ohne Trübung schmilzt.

Der Umstand, daß Dianisyl-tetrylen eine flüssig-krystallinische Phase besitzt, die — wie auch ich mich überzeugt habe — beim Um-

¹⁾ Ann. d. Chem. **255**, 307 [1889].

krystallisieren nicht verschwindet, erleichterte wesentlich das Studium der Gründe, welche das Auftreten einer flüssig-krystallinischen Phase der Methoxyzimtsäure bedingen. Das Beispiel des Dianisyl-tetrylens zeigt nämlich, daß auch bei der Methoxyzimtsäure die anisotrop-flüssige Phase nicht auf Carboxyl- oder Hydroxylgruppen zurückzuführen ist, sondern durch die den beiden Verbindungen gemeinsame Gruppe $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot$ existenzfähig wird.

Fittig und Politis haben Dianisyl-tetrylen als Nebenprodukt erhalten; ich mußte daher zur Steigerung der Ausbeute die Reaktionsbedingungen ändern. Die reagierenden Stoffe wurden genau nach den Vorschriften der erwähnten Autoren entwässert, darauf 50 Stunden bei $115-130^\circ$ erhitzt. Das Produkt wurde mit Alkali behandelt, der Überschuß ausgewaschen; hierauf wurde der Niederschlag nicht mit Wasser, sondern mit heißem Alkohol extrahiert; die verbleibenden weißen Schuppen werden zweimal aus heißem Benzol umkrystallisiert, wobei glänzende Blättchen mit violetter Fluorescenz resultieren, welche bei 225° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 238° klar wird. Ausbeute 10%.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 81.20, H 6.76.

Gef. » 80.88, » 6.75.

Nach 3 Schmelzungen tritt eine Zersetzung des Präparats ein, doch werden nach Umkrystallisieren aus Benzol die ursprünglichen Schmelz- und Klärungstemperaturen erhalten. Die Benzollösung hat eine schöne violette Fluorescenz. Beim Abkühlen der Benzollösung scheiden sich lange Prismen ab, die so dünn sind, daß sie durch Konvektionsströmungen in undulierende Bewegungen versetzt werden. Ähnliche Bewegungen habe ich, jedoch in viel geringerem Maße, am *p*-Dimethoxystilben bemerkt, das — beiläufig gesagt — keine krystallinisch-flüssige Phase besitzt.

2. Methoxy-zimtsäure.

Dieses Präparat ist von vielen Autoren¹⁾ nach verschiedenen Methoden dargestellt worden, jedoch bei keinem findet man eine Angabe darüber, daß die *p*-Methoxyzimtsäure nicht zu einer klaren, sondern zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt.

¹⁾ Perkin, Körner und Menzoni, Eigel, Vorländer und Knötzch Reychler, Knövenagel. — M. Richters Lexikon, I, 814. — Will, diese Berichte 20, 300 [1887]. — Einhorn und Grabfield, Ann. d. Chem. 243, 363 [1888] (in Richters Lexikon irrtümlich 242).

Als erster erwähnt van Romburgh¹⁾ die Anisotropie der flüssigen Phase bei einer Methoxyzimtsäure, die er durch Verseifen des natürlich vorkommenden Äthylesters erhalten hat. Die gleichen Eigenschaften zeigen Präparate, die nach Perkin und den anderen Verfahren hergestellt sind.

Ich habe mein Präparat nach der von Perkin beschriebenen Methode bereitet, jedoch nicht im zugeschmolzenen Rohr, sondern in einem offenen Kolben. Schmp. 170°, Klärungstemperatur 185°. Die Ausbeute hängt hauptsächlich von guter Trocknung der Ausgangsstoffe ab. Wurde anstatt des Anisaldehyds der kondensierte Aldehyd — Anisoin — verwandt, so fand keine Bildung von Methoxyzimtsäure statt.

Methoxyzimtsäure hatte bei ebullioskopischer Untersuchung in Nitrobenzol $M = 226, 248$ statt 178, d. h. das einfache Molekulargewicht²⁾; dieses ist insofern von Interesse, als für die analoge Zimtsäure außer zwei isomeren monomolekularen noch vier isomere bimolekulare Verbindungen, die sogenannten Truxillsäuren, bekannt sind.

Eigenschaften der Methoxyzimtsäure. Durch Umkrystallisieren der Säure aus verschiedenen Lösungsmitteln, unter anderem auch aus Nitrobenzol, wurden Schmelz- und Klärungstemperatur nicht verschoben. Durch Destillation des Calciumsalzes wird ein bei Zimmertemperatur nicht krystallisierendes Harz erhalten. Eine mehrfach (ca. 10-mal) bis 200° erhitzte Methoxyzimtsäure scheidet beim Erstarren keine Gasblasen aus und schmilzt bei 158° zu einer klaren Flüssigkeit; wird sie jedoch von den bei vielfachen Schmelzungen sich bildenden Beimengungen befreit, so schmilzt sie wieder bei 169° und wird bei 186° klar, wobei beim Erstarren — nicht beim Schmelzen — wieder eine reichliche Gasausscheidung stattfindet. Wird Methoxyzimtsäure in kalter, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser gefällt, so zeigt sie die ursprünglichen Schmelz- und Klärungstemperaturen. Bei der Zimtsäure verursacht konzentrierte Schwefelsäure einen Übergang der Alloform in die gewöhnliche; da nun die Methoxyzimtsäure durch konzentrierte Schwefelsäure nicht verändert wird, so ist sie als die gewöhnliche Form anzusehen, resp. sind bei ihr die stabile, gewöhnliche und die labile, Alloform identisch.

¹⁾ Van Romburgh, Verhandlingen de Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam, 26. Mai 1900.

²⁾ Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß im festen oder anisotrop-flüssigen Zustand das Molekül einfach sei.

Für *p*-Azoxyanisol wurde M in siedendem Nitrobenzol zu 332 resp. 225 gefunden, statt der von der Theorie erforderten Zahl 258.

Wird die Methoxyzimtsäure unter Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so tritt zuerst eine hellgelbe, dann purpurrote Färbung ein, ähnlich wie beim Anisoin, für welches diese Reaktion charakteristisch ist¹⁾.

Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Methoxyzimtsäure in Benzol schied bei zweiwöchentlichem Stehen im Sonnenlicht große hellgelbe Krystalle mit dem Schmelzpunkt der Methoxyzimtsäure aus. Bei Temperatursteigerung werden die Krystalle bei 160° zusehends trübe. Aus der Zimtsäure entsteht bei solcher Behandlungsweise ein Polymeres, die sogenannte α -Truxillsäure²⁾.

Destilliert man unter Atmosphärendruck die Methoxyzimtsäure und wäscht das Destillat mit Benzol oder krystallisiert es aus Alkohol, so erhält man ein Produkt mit derselben Schmelz- und Klärungstemperatur, wie das Ausgangsprodukt. Aus den α - und β -Truxillsäuren bildet sich unter diesen Bedingungen die Zimtsäure zurück. Eine 6-stündige Erhitzung der Methoxyzimtsäure mit Wasser oder 20 % Natronlauge bei 175—180° äußert keine Wirkung.

Somit wird die Methoxyzimtsäure bei vielen Reaktionen nicht angegriffen, bei denen die Zimtsäure in ihre Isomeren übergeht.

3. Methylamidobenzal-phenylhydrazin, $\text{CH}_3\text{.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH:N.NH.C}_6\text{H}_5$ (*para*).

Schmilzt bei 170° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 190° klärt. Die entsprechende Äthylverbindung hat die Schmelztemperatur 160° und wird bei 182° klar³⁾.

4. Diäthyl-benzidin, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH.C}_6\text{H}_4\text{—})_2$.

Hofman⁴⁾ bezeichnete mit diesem Namen eine bei 65° schmelzende Verbindung; jedoch hat Tichwinski⁵⁾ nachgewiesen, daß diese eine Mischung von Diäthyl- und Tetraäthylbenzidin (15 %) war. Das von Beimengungen befreite Diäthylbenzidin schmilzt bei 115.5° zu einer trüben, milchweißen Flüssigkeit, die bei 120.5° klar wird.

5. Bis-diphenylmethylol-Biphenyl $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C(OH).C}_6\text{H}_4\text{—}]_2$.

Schmilzt bei 160°⁶⁾ zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 186° klar wird. Das Chlorid hat den Schmp. 219° und Klärungspunkt 223°.

¹⁾ Diese Berichte **14**, 327 [1881]; **22**, 377 [1889]; Ann. d. Chem. **151**, 33 [1869].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2908, 4128 [1903]. -

³⁾ Chem. Zentralbl. **1900**, I, 1114. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **115**, 365 [1860].

⁵⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 677 [1903]; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1271.

⁶⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 931 [1907]. — Diese Berichte **40**, 1812 [1907].

Da mir diese beiden schwer darstellbaren Verbindungen nicht zu Gebote standen, so muß ich die Frage offen lassen, ob es sich in diesem Falle um flüssige Krystalle handelt. Hr. A. Tschitschibabin, der diese Verbindungen als erster dargestellt hat, konnte mir in dieser Hinsicht keine bestimmte Antwort geben.

6. Methoxy-zimtaldazin, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{N}-)_2$.

Dieses Präparat wurde nach den Vorschriften für die Bereitung des Anisaldazins¹⁾ aus Methoxyzimtaldehyd und Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung dargestellt. Krystallisiert aus Benzol in gelben Krystallen mit dem Schmp. 210° und Klärungspunkt 218° und hat eine krystallinisch-flüssige Phase. Beim ersten Schmelzen zersetzt es sich und erstarrt dann schon, ohne trübe zu werden. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine purpurrote Färbung.

343. Friedrich Herschmann: Über das 9.10-Phenanthrochinolin.

(Eingegangen am 6. Juni 1908.)

Prud'homme²⁾ fand im Jahre 1877, daß Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff liefere. Gräbe³⁾ klärte die Konstitution dieses Alizarinblaus auf, indem er feststellte, daß es in denselben Beziehungen zum Alizarin stehe wie das Chinolin zum Benzol. Die Entdeckung des Alizarinblaus und die Aufklärung seiner Konstitution gaben bekanntlich Skraup⁴⁾ die Veranlassung zur Synthese des Chinolins aus Glycerin, Nitrobenzol und Anilin. Ähnliche Kondensationen wie Anilin und seine Homologen in den Chinolinsynthesen geben auch die höheren aromatischen Amine wie Naphthylamin, Anthramin, ferner die Amidochinoline, Phenylendiaminen u. a. Dagegen findet man in der Literatur keine Angaben über Anwendung der sogenannten Skraup'schen Synthese bei den Aminen des Phenanthrens.

Im Folgenden ist der erste Vertreter der Reihe der Phenanthrochinoline beschrieben, welcher durch Kondensation von 9-Amidophenanthren mit Glycerin und Schwefelsäure unter Anwendung von

¹⁾ C. Bühner, Beiträge zur Kenntnis krystallinischer Flüssigkeiten. Marburger Dissertation 1906, S. 14.

²⁾ Bullet. de la Soc. de Mulhouse 28, 62.

³⁾ Ann. d. Chem. 201, 333. ⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 141.