

wird auf die Oxycellulosen ausgedehnt werden. Es steht zu hoffen, daß man mit Hilfe der Toluolmethode den Hydratzustand der Cellulose<sup>1)</sup> und damit ihre Eignung für Zwecke der Kunstseiden- und Nitrocellulose-Industrien (Kollodium, Schießbaumwolle, Celluloid) wird erkennen können, ferner daß diese Methode neben der Bestimmung des Reduktionsvermögens eine nähere Charakterisierung der zahlreichen Hemicellulosen des Pflanzenreichs gestatten wird.

Die vorstehende, in ihren Hauptergebnissen mitgeteilte Untersuchung wird ausführlich mit den experimentellen Daten in der »Zeitschrift für angewandte Chemie« veröffentlicht werden. Für eifrige und geschickte Durchführung der zahlreichen erforderlichen Versuche möchte ich Hrn. cand. chem. R. Neubauer auch an dieser Stelle verbindlichen Dank sagen.

Darmstadt, den 3. November 1907, Institut für Organ. Chemie.

#### 654. D. Vorländer: Über Polymorphie der Flüssigkeiten.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 17. Oktober 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Nachdem festgestellt war, daß der krystallinisch-flüssige Zustand von chemisch-konstitutiver Natur ist<sup>2)</sup>, drängte sich die Frage auf, ob die krystallinisch-flüssigen Modifikationen chemisch isomer mit den amorph-flüssigen und den krystallinisch-festen Formen sind. Die nächstliegende Annahme ist, daß die verschiedenen flüssigen Formen stereoisomer sind, weil die meisten krystallinisch-flüssigen Substanzen ungesättigte, Stereoisomerie ermöglichende Gruppen enthalten.

#### Isomerie.

Anfangs schien die Lösung der Aufgabe sehr einfach zu sein; es bedurfte des Nachweises, daß Verbindungen mit C:C oder C:N und mit gleichen Substituenten, welche *cis-trans*-Isomerie ausschließen, trotzdem krystallinisch-flüssig sind. Bei diesen Versuchen ergab sich,

<sup>1)</sup> Die von Vieweg (diese Berichte **40**, 3876—3883 [1907]) angegebenen »Mercerisationszahlen« gestatten anscheinend bis zu gewissen Grenzen ähnliche Schlüsse. Ich werde später Gelegenheit haben, auf die von Vieweg durchgeführten Bestimmungen des Aufnahmevermögens für Alkalien einzugehen.

<sup>2)</sup> Vorländer, diese Berichte **39**, 803 [1906]: **40**, 1415, 1966 u. 1970 [1907].



nicht krystallinisch-flüssig. Schließlich wurden mit Erfolg die Acyl-derivate des Dioxytolans geprüft:



*p*-Dioxytolan-diacetat wurde nach den Angaben von Zincke und Münch<sup>1)</sup> dargestellt. Die bei 198—199° schmelzende Verbindung wird beim Erstarren leicht monotrop krystallinisch-flüssig. Dimethoxy-tolan von Wiechell<sup>2)</sup> war nicht deutlich als krystallinisch-flüssig zu erkennen. Nach früheren Erfahrungen über Wirkung von Acetyl und Benzoyl mußte das Dioxytolan-dibenzoat enantiotrop krystallinisch-flüssig sein. In der Tat ist das Dibenzoat, das man durch Schütteln der alkalischen Lösung des Dioxytolans mit Benzoylchlorid erhält, enantiotrop krystallinisch-flüssig; weiße, prismatische Krystalle aus Benzol-Alkohol:

	Dioxystilben-	Dioxytolan-
Diacetat <sup>3)</sup>	Schmp. 219°, monotrop kryst.-fl., mit konzentriert. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> orangefarbige Lösung	Schmp. 198°, monotrop kryst.-fl., mit konzentriert. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> rote Lösung
Dibenzoat <sup>3)</sup>	I Schmp. 224° II. Schmp. gegen 285° enantiotrop kryst.-fl.	I. Schmp. 214° II. Schmp. 254° enantiotrop kryst.-fl.

Es ist somit bewiesen, daß Dioxytolan- und Dioxystilbenderivate in ziemlich gleicher Weise krystallinisch-flüssig sind, und daß der Übergang von der zweifachen zur dreifachen Bindung am krystallinisch-flüssigen Zustand nicht bemerkbar wird. Stereoisomerie nach Art der Fumarsäure und Maleinsäure ist auch bei der *p*-Nitrobenzoesäure, die in Mischung mit Cinnamylacrylsäure krystallinisch-flüssig wird, und bei den krystallinisch-flüssigen Alkyl- und Acylderivaten der *p*-Oxybenzoesäure unmöglich; sie kann für die Erklärung der krystallinisch-flüssigen Modifikationen nicht in Frage kommen.

### Dielektrizitätskonstanten.

Mit Hilfe physikalischer Methoden gelangt man zu dem nämlichen Resultat. Abegg und Seitz<sup>4)</sup>, sowie Schenck<sup>5)</sup> und Bühner<sup>6)</sup> haben die Dielektrizitätskonstanten mehrerer Substanzen im amorph-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **335**, 185 [1904]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **279**, 338 [1894].

<sup>3)</sup> Schmelzpunkte unkorrigiert.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. **29**, 491 [1899].

<sup>5)</sup> Krystallinische Flüssigkeiten, Leipzig 1905, S. 113.

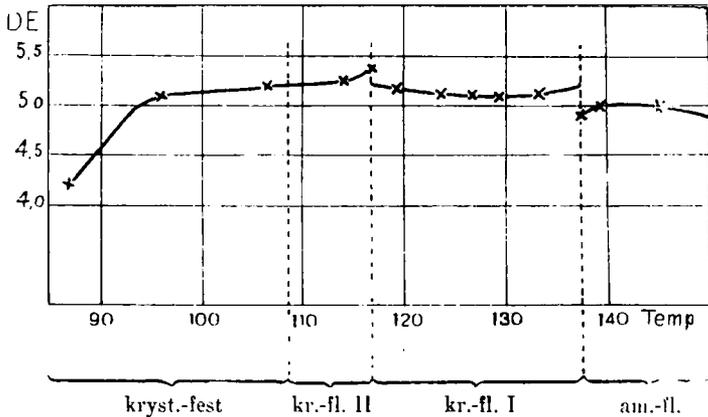
<sup>6)</sup> Dissertation, Marburg 1906.

flüssigen, im krystallinisch-flüssigen und im krystallinisch-festen Zustand bestimmt. Die Zahlen für die beiden flüssigen Phasen sind fast von derselben Größe.

Im hiesigen physikalischen Laboratorium von Prof. Dorn hat B. Specht die Dielektrizitätskonstanten des Anisal-aminozimsäure-äthylesters von Vorländer und Wilke gemessen. Die Zahlen sind deswegen von Interesse, weil der Ester drei flüssige Phasen hat, amorph-flüssig, krystallinisch-flüssig I und krystallinisch-flüssig II, welche mit einander enantiotrop verknüpft sind<sup>1)</sup>.

Anisal-aminozimsäure-äthylester.

amorph-fl.		kryst.-fl. I		kryst.-fl. II		kryst.-fest	
Temp. °	D. E.	Temp. °	D. E.	Temp. °	D. E.	Temp. °	D. E.
145.3	5.00	133.4	5.12	116.7	5.40	107.5	5.20
139.5	5.04	129.7	5.11	113.9	5.28	95.4	5.17
137.5	4.97	126.3	5.11			86.3	4.29
		123.5	5.19				
		119.1	5.21				



Die Werte für die Dielektrizitätskonstanten (D. E.) sind innerhalb der verschiedenen amorph- und krystallinisch-flüssigen Gebiete nahezu von derselben Größenordnung, doch treten 2 Übergangspunkte bzw. Schmelzpunkte bei 117° und 138° hervor, welche auf anderem Wege, durch Beobachtung der zwischen Deckgläschen schmelzenden Substanz im durchfallenden Licht<sup>2)</sup>, ermittelt sind. Der dritte Übergangs-

<sup>1)</sup> Vorländer, Ztschr. f. physikal. Chem. 57, 361 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. Kuhara und Chikashigé, Chem. Zentralblatt 1900. I. 241.

punkt bei  $108^{\circ}$  ist in der Kurve der Dielektrizitätskonstanten nicht ersichtlich; es ist das derjenige Punkt, der von den sehr zähflüssigen Stäbchen zu der krystallinisch-festen Phase führt, und der sich leicht durch Unterkühlung verzögert.

Da durch Untersuchungen von Landolt und Jahn<sup>1)</sup>, Jahn und Moeller<sup>2)</sup> und besonders von Drude<sup>3)</sup> gezeigt worden ist, daß chemisch-konstitutive Änderungen bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten in stärkstem Maße ersichtlich werden, so darf man aus den gleich bleibenden Werten auf die gleiche chemische Konstitution in amorph-flüssigen und krystallinisch-flüssigen Zustände schließen. Zur Berechnung der molekularen Konstanten fehlen einstweilen noch Dichtebestimmungen.

### **Isomorphie, Isodimorphie und Morphotropie krystallinisch-flüssiger Substanzen.**

Die Gestalt der flüssigen Krystalle läßt sich zwar in ihren Einzelheiten nicht messend bestimmen, wie bei festen Krystallen, doch ergeben sich mehrere Anhaltspunkte zur Systembestimmung<sup>4)</sup>:

1. Doppelbrechung; sie ist so stark, wie bei festen Krystallen.
2. Krystalltropfen, steile Doppelpyramiden und
3. flüssige Krystallstäbchen und Blättchen mit abgerundeten Ecken und Kanten haben Ähnlichkeit mit tetragonalen oder hexagonalen, festen Krystallen<sup>5)</sup>;
4. flüssige Krystalle mit geraden Kanten und Winkeln<sup>6)</sup> gehören dem tetragonalen System an;
5. gerade Auslöschung und
6. Pseudoisotropie deuten übereinstimmend mit den übrigen Kennzeichen auf Einachsigkeit (tetragonal und hexagonal);
7. die von mir gefundenen Achsenbilder im konvergenten, polarisierten Licht bestätigen, daß die krystallinischen Flüssigkeiten optisch-einachsigt sind oder dem sehr nahe stehen.

Da diese Beobachtungen an vielen, sehr verschieden zusammengesetzten Verbindungen gemacht wurden, so sind die anisotrop-flüssigen Krystalle höchstwahrscheinlich alle annähernd optisch-einachsigt. Sie haben einen höheren Grad von Symmetrie als dieselben

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. **10**, 289 [1892].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. **18**, 385 [1893].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. **23**, 308; diese Berichte **30**, 940 [1897].

<sup>4)</sup> Vergl. Vorländer, Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Krystalle, Ztschr. f. physikal. Chem. **1907**.

<sup>5)</sup> O. Lehmann, Flüssige Krystalle, Leipzig 1904, S. 33.

<sup>6)</sup> Vorländer, Ztschr. f. physikal. Chem. **57**, 363 [1906].

Verbindungen im krystallinisch-festen Zustande, der meist monoklin oder rhombisch ist. Andererseits hat auch die molekulare Gestalt, die chemische Konstitution der krystallinisch-flüssigen Substanzen eine gemeinsame Eigenschaft, die lineare Struktur<sup>1)</sup>. Man könnte sagen, daß alle krystallinisch-flüssigen Substanzen im weiteren Sinne mit einander isomorph sind.

Bei aromatischen Verbindungen begegnet man zwei Hauptformen: den Krystalltropfen und den flüssigen Stäbchen bzw. Blättchen. Die krystallinisch-flüssigen Carbonsäureester

Azoxybenzoesäure-äthylester,  
Aoxyzimtsäure-methylester,  
Aoxyzimtsäure-äthylester,  
Aoxyzimtsäure-propylester,  
Aoxybromzimtsäureester,  
Aozimtsäureester,

Anisalaminozimtsäureester,  
Piperonalaminozimtsäureester,  
Phenylbenzalamino-zimtsäureester,  
Zimtsäureester-azoanisol,  
Zimtsäureester-azophenolacetat

bilden im Gegensatz zu den anderen Substanzen einachsige, flüssige Stäbchen und Blättchen und sind in diesem engeren Sinne bei analoger, chemischer Zusammensetzung mit einander isomorph. Die Zimtsäureesterderivate übertreffen alle übrigen Verbindungen durch ihr Krystallisationsvermögen, und dabei ist unwesentlich, ob sie ein oder zwei Zimtsäureestergruppen enthalten. Sie krystallisieren infolge der großen Neigung der Krystalle, nach einer Richtung zu wachsen, mit Öl und anderen Lösungsmitteln in Fäden und Würmern. Der Azoxybenzoesäureester erleidet dagegen durch die Abwesenheit der Kohlenstoffdoppelbindung eine morphotrope Änderung; seine flüssigen Krystalle haben eine geringere Länge und Richtkraft und geben keine Fäden und Würmer.

Anisalaminozimtsäure-äthylester<sup>2)</sup>, Phenylbenzalaminozimtsäure-äthylester<sup>3)</sup>, Zimtsäureester-azo-anisol und -phenolacetat<sup>2)</sup> zeigen die Erscheinung der Isodimorphie im krystallinisch-flüssigen Zustande. Jede dieser Verbindungen bildet zwei enantiotrop krystallinisch-flüssige Modifikationen, von denen die eine zähflüssigere in hellanisotropen Stäbchen, die andere dünnflüssigere in Tropfen krystallisiert; letztere werden leicht pseudoisotrop (zwischen gekreuzten Nicols anisotrop und dunkel aussehend). Die Bilder dieser verschiedenen flüssigen Krystallformen sind einander paarweise so ähnlich, daß man das eine ohne weiteres für das andere setzen kann. Auch im krystallinisch-festen Zustande sind die Verbindungen sich sehr ähnlich.

<sup>1)</sup> Vorländer, diese Berichte 40, 1970 [1907].

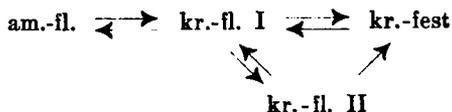
<sup>2)</sup> Vorländer und Wilke.    <sup>3)</sup> Vorländer und Bertleff.

Am Benzoat des Oxybenzalaminozimtsäure-äthylesters<sup>1)</sup> besteht eine Abweichung, indem beim Aufschmelzen drei krystallinisch-flüssige Phasen auftreten: die erste ist pseudoisotrop, die zweite bildet helle Stäbchen, die dritte ist wieder pseudoisotrop; da aber beim Erstarren nur die beiden letzteren erscheinen, so ist die Verschiedenheit der beiden ersteren noch nicht sicher.

Bei Ersatz des Äthyls durch Methyl verwandeln sich die rein enantiotropen Formen des Äthylesters



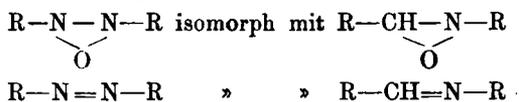
in folgende, teils enantiotrope und teils monotrope Formen des Anisalaminozimtsäure-methylesters<sup>1)</sup>:



Methyl wirkt in vielen anderen Fällen schwächer als Äthyl<sup>2)</sup>.

Während bei den Zimtsäureesterderivaten die Gruppen N:N, CH:N und  $\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  einander isomorph vertreten können, findet man bei Phe-

nolderivaten Unterschiede, die als Isomorphie zwischen Azoverbindungen und Arylidenaminen einerseits und zwischen Azoxyverbindungen und Arylidenhydroxylaminen andererseits aufzufassen sind:



Die krystallinisch-flüssigen Phasen sind bei Anisol- und Phenetolderivaten in der Reihe der Azoverbindungen und Arylidenamine nur schwach monotrop, in der Reihe der Azoxyverbindungen und Arylidenhydroxylamine dagegen enantiotrop oder stärker monotrop entwickelt. Bei den krystallinisch-flüssigen Substanzen zeigt sich die Morphotropie darin, daß die Moleküle eine geringere oder größere Tendenz haben, in den krystallinisch-flüssigen Zustand überzugehen und darin zu verbleiben. Mit der chemischen Zusammensetzung ändert sich das Existenzgebiet der krystallinischen Flüssigkeit. Die Abschwächung, welche Piperonalderivate im Vergleich mit Anisalverbindungen erleiden, zeigt folgende Tabelle, welche ich aus einer großen Zahl ähnlicher Zusammenstellungen von Arylidenaminen und Azoverbindungen herausgreife:

<sup>1)</sup> Vergl. Fußnote 2 auf S. 4532.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 804 [1906]; 40, 1424 [1907].

	Anisal-	Piperonal-
Aminozimtsäureester	enantiotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Phenylendiamin	enantiotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Anisidin	monotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Aminoacetophenon	monotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.

Die Enantiotropie der Anisalderivate wird zur Monotropie bei Piperonalderivaten, und die Monotropie der ersteren zum amorph-flüssigen Zustand der letzteren herabgedrückt. Theoretisch kann man dies Verhältnis aus der Verzweigung oder Winkelbildung der Benzol-substituenten ableiten.

Bei analog zusammengesetzten Verbindungen ist die Übereinstimmung im krystallinisch-flüssigen Zustand eine sehr weitgehende, aber doch keine vollständige; die Abweichungen sind gesperrt gedruckt (Vorländer und Bertleff):

#### Vergleich von Anisyl- und Biphenyl-Derivaten.

	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Benzaldehyd	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Benzoessäure	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Zimtsäure	doch in Mischungen kr.-fl.	in Mischungen kr.-fl.
Zimtsäureester	enantiotrop kr.-fl. nicht kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl. nicht kr.-fl.
Dibenzalacetone	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Dibenzalcylohexanon	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Acetophenon	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Benzalazin	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Acetophenonazin	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Benzalanisidin	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Benzalphenetidin	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Benzalaminooacetophenon	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Benzalaminooazobenzol	Tropfen, pseudoisotrop	Tropfen, pseudoisotrop
Benzalaminoozimtsäure-äthylester	enantiotrop kr.-fl. enantiotrop 2-kr.-fl. Stäbchen und pseudoisotrope Tropfen	enantiotrop kr.-fl. enantiotrop 2-kr.-fl. Stäbchen und pseudoisotrope Tropfen
Azoxybenzol	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Azobenzol	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.

Auch bei festen Krystallen besteht niemals absolute Übereinstimmung der Form. Bei Flüssigkeiten sind die Verhältnisse bezüglich der Isomorphie und Morphotropie ähnlich wie bei festen Körpern.

### Ortsbestimmung auf Grund liquokrystalliner Eigenschaften.

Liquokrystalline Eigenschaften sind an so zahlreichen Parasubstitutionsprodukten nachgewiesen worden — ich habe etwa 160 aufgefunden und geprüft —, daß man ohne Bedenken umgekehrt aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand eines Benzolderivates auf die Parasubstitution schließen darf.

1) Bei der Nitrierung von  $\beta$ -Methylzimtsäure hat G. Schroeter<sup>1)</sup> eine Nitro- $\beta$ -methylzimtsäure erhalten, welche auf Grund der Analogie mit nicht methylierten Zimtsäurederivaten für die *p*-Säure angesprochen wird. In Übereinstimmung damit wird die Säure in Mischung<sup>2)</sup> mit Cinnamylacrylsäure krystallinisch-flüssig; die angenommene Stellung der Nitrogruppe findet Bestätigung.

2) Durch Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Biphenyl hat Adam ein Acetyl-biphenyl gewonnen, welches in Beilsteins Handbuch<sup>3)</sup> als Metaderivat bezeichnet ist, da es durch Oxydation aus *m*-Äthylbiphenyl entstehen und in *m*-Phenylbenzoesäure übergehen soll. Das Azin dieses Acetylbiphenyls ist jedoch krystallinisch-flüssig; es kann also nur ein Paradisubstitutionsprodukt sein. Für das analoge Chloracetylbiphenyl ist durch Oxydation zu *p*-Phenylbenzoesäure bereits nachgewiesen<sup>4)</sup>, daß das Acyl in die Parastellung zum Phenyl tritt. Die Angaben von Adam beruhen auf Irrtum.

3) Durch Destillation von essigsaurem Natrium haben Doebner und John<sup>5)</sup> ein Xylenol gewonnen, dessen Konstitution noch unsicher war. Durch Kupplung mit diazotiertem Phenetid in entsteht nach Versuchen von Wolferts ein Oxyazofarbstoff, dessen Benzoylderivat krystallinisch-flüssig ist; das Xylenol muß also eine unbesetzte Parastellung enthalten. Der Vergleich mit symmetrischem 1.3.5-Xylenol hat die Identität des fraglichen mit diesem Xylenol ergeben.

4. In der Dissertation von Lungwitz<sup>6)</sup> wird ein durch Einwirkung von Zimtaldehyd auf *p*-Phenyldiamin bei 200—220° entstehendes Kondensationsprodukt beschrieben als »Tetrahydrodiphenylpseudophenantrolin« auf Grund der Beobachtung, daß die Verbindung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1090 [1904]; 40, 1589 [1907]. Hr. Prof. Schroeter hatte die Freundlichkeit, mir eine Anzahl seiner Präparate zuzusenden, wofür ich auch hier meinen Dank aussprechen möchte.

<sup>2)</sup> Vorländer und Gahren, diese Berichte 40, 1966 [1907].

<sup>3)</sup> Beilsteins Handbuch III, 217.

<sup>4)</sup> Ebenda, Ergänzungsband 165.

<sup>5)</sup> Dissertation, Halle 1906.

<sup>6)</sup> Halle, 1905.

sich durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure nicht wieder in Zimtaldehyd und Phenylendiamin spalten läßt. Das Präparat befand sich im Nachlaß von O. Doebner. Es ist krystallinisch-flüssig und demnach kein Orthokondensationsprodukt.

Die Untersuchung ergab, daß Dicinnamyliden-*p*-phenylen-diamin vorliegt, welches schon bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung entsteht und beim Erwärmen mit stark verdünnter, wäßriger Salzsäure quantitativ in die Komponenten zerfällt; goldgelbe Nadeln oder Blättchen aus Benzol oder Alkohol, Schmp. 220—221°, monotrop krystallinisch-flüssig; zwei feste Formen; gegen heiße, konzentrierte Salzsäure sehr beständig. Beim Übergießen mit verdünnter, wäßriger Salzsäure färbt es sich scharlachrot unter Bildung eines Monohydrochlorids, welches beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder auch mit warmer konzentrierter, wäßriger Salzsäure in ein orangegefärbtes Bishydrochlorid übergeht. Letzteres zerfällt mit wenig Wasser und auch durch trocknen Chlorwasserstoff in Suspension von Benzol oder Chloroform zu dem roten Monohydrochlorid.

5. Trotz der optischen Aktivität und des asymmetrischen Kohlenstoffs müßte das Cholesterin sich mit einer geradlinigen Aneinanderfolge von hydrierten Ringen oder durch eine offene Kette nach Art der Ölsäure den bei anderen Verbindungen bestehenden Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und liquokrystallinen Eigenschaften anpassen. Das Hydroxyl des für sich nicht krystallinisch-flüssigen Cholesterins hat in den krystallinisch-flüssigen Acetyl- und Benzoylverbindungen Ähnlichkeit mit einem Phenolhydroxyl:

	Acetyl	Benzoyl
Cholesterin . . . . .	monotrop	enantiotrop
Azophenol . . . . .	»	»
Acetophenonazophenol . . . . .	»	»
Dioxystilben . . . . .	»	»
Dioxytolan . . . . .	»	»

### Sublimieren und Verdampfen im krystallinisch-flüssigen Zustande.

R. Schenck<sup>1)</sup> hat den Versuch gemacht, *p*-Methoxyzimsäure unter weniger als 1 mm Druck zu destillieren. Die Säure blieb dabei im anisotropen, trübflüssigen Zustand. Es war zu erwarten, daß auch solche Substanzen existieren würden, welche bei gewöhnlichem Druck aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand verdampfen und in denselben übergehen, ohne zur amorphen Flüssigkeit zu schmelzen.

<sup>1)</sup> Krystallinische Flüssigkeiten, Leipzig 1905, S. 15.

In jüngster Zeit sind mir mehrere Substanzen begegnet, welche in der Hitze bei Atmosphärendruck einen zweiten Schmelzpunkt nicht haben, weil sie vor dem völligen zweiten Schmelzen im krystallinisch-flüssigen Zustand sublimieren:

Dinitrodibenzal-*p*-phenylendiamin, Äthylcarbonat und Benzoat des Phenolazo-zimtsäure-äthylesters.

Verreibt man einige Krystalle des Nitrobenzalphenylendiamins zwischen zwei Deckgläschen und erhitzt über dem Gebläse, so entsteht die enantiotrop krystallinisch-flüssige Phase, und diese sublimiert dann von dem unteren heißeren nach dem oberen kühleren Deckglase, ohne selbst bei raschem und starkem Erhitzen amorph-flüssig zu werden. Nur Zersetzung und Bräunung tritt ein. Man kann zeigen, daß der gesuchte Klärungspunkt erreicht wird, wenn man die Substanz unter erhöhtem Druck erhitzt. Man füllt zu diesem Zweck die Schicht zwischen den Deckgläschen ganz mit geschmolzener und wiedererstarteter Substanz an und erhitzt einen in der Mitte liegenden Teil, der nun leicht vom krystallinisch-flüssigen in den amorph-flüssigen Zustand übergeht, weil er sich gleichsam im geschlossenen Gefäß unter dem Druck des eigenen Dampfes befindet. Andere Verbindungen, wie Bis-*p*-methylbenzal-phenylendiamin, Dianisalphenylendiamin und *p*-Nitrobenzal-*p*-aminobenzoesäure sublimieren aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand und schmelzen ohne Druckerhöhung bei stärkerem Erhitzen zur amorphen Flüssigkeit. Bei *p*-Methylbenzal-*p*-aminobenzoesäure läßt sich das Sublimieren sowohl aus dem krystallinisch-festen, als auch aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand demonstrieren.

Auf diesem Gebiete besteht, wie auf allen anderen, kein wesentlicher Unterschied zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand.

### 655. H. Rupe und E. Busolt: $\beta$ -Phenyl-zimtsäure ( $\beta,\beta$ -Diphenylacrylsäure).

(Eingegangen am 4. November 1907.)

$\beta$ -Phenyl-zimtsäure ist bisher nur von Kohler und Johnstin <sup>1)</sup> dargestellt worden auf einem Wege, der zwar theoretisch recht interessant, praktisch aber wenig bequem und ausgiebig ist, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf  $\alpha$ -Bromzimtsäureester (daneben bildet sich noch Diphenylbrompropiophenon und Benzoesäure).

<sup>1)</sup> Kohler und Johnstin, Amer. Chem. Journ. **33**, 35; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 525.