

## Zur Kenntnis der amorphen und der kristallinen Harze und Lacke.

Von D. VORLÄNDER, Halle a. S.

Chemisches Institut der Universität Halle.

(Eingeg. 13. September 1929.)

Amorphe und kristalline Flüssigkeiten haben beide eine sehr verschiedene Zähigkeit: einige Flüssigkeiten sind äußerst beweglich, andere so zähflüssig, daß sie im gewöhnlichen Sinne kaum mehr flüssig genannt werden können; die letzteren zeigen das Verhalten von Harzen oder Lacken und, wenn sie im unterkühlten Zustande weiter erkalten, von spröden Gläsern. Hierbei bleibt der wesentliche Unterschied zwischen dem amorphen (am.), optisch isotropen Zustande einerseits und dem kristallin-flüssigen (kr. fl.) Zustande andererseits mit der ihm eigenen, mindestens periodisch eindimensionalen Gestaltung und der den festen Kristallen ebenbürtigen, starken Anisotropie erhalten<sup>1)</sup>.

Es gibt demnach:

1. amorphe homogene Harze und Lacke reiner molekular einheitlicher Substanzen;
2. kristalline homogene Harze und Lacke reiner molekular einheitlicher Substanzen.

Für beide gelten bestimmte konstitutive stoffliche Einflüsse, welche die Bildung der amorphen ebenso wie die der kristallinen Harze, Lacke oder Gläser verursachen können:

Harze und Lacke bildensich auf Grund der niederen molekularen Ordnung und der daraus folgenden Unterkühlung der Substanzen im amorphen bzw. im kr. fl. Zustand<sup>2)</sup>.

Jede Dissymmetrie der Moleküle erschwert die kristalline Ordnung im kristallin festen Zustand und kann Ursache werden für die Harz- und Lackbildung, bei organischen Substanzen z. B.

- a) Verzweigung der Ketten (Seitenketten),
- b) ungerade Zahl der Kettenglieder (Winkelbildung der Ketten),
- c) Meta- und Ortho-Substitution.

Diese Beziehungen gelten auch für Gemische, für die zumeist inhomogenen amorphen technischen, natürlichen oder künstlichen Harze, Lacke und Firnisse, bei denen die molekulare Dissymmetrie so groß ist, daß der kr. feste Zustand überhaupt nicht zustande kommt, es sei denn in einem aus amorpher Grundmasse und festen Kristallen bestehenden Gemenge. Feste Kristalle für sich können zwar weich und plastisch sein, geben aber nur unter besonderen Umständen beim Kristallisieren aus unterkühlter amorpher Schmelze kr. feste Lacke<sup>2a)</sup>. Lackbildung durch Polymerisation und Oxydation im amorphen Gebiete beruht, soweit ich die Verhältnisse übersehen kann, ebenfalls auf einer Steigerung der molekularen Dissymmetrie und der daraus sich ergebenden Möglichkeit zur dauernden Unterkühlung oder Erhärtung der amorphen Masse.

<sup>1)</sup> Definition: Kristallin sind alle diejenigen homogenen Formen, welche eine vektorielle, mindestens in einer Richtung sich erstreckende Ordnung der Elementarteile infolge molekularer oder atomarer Energie aufweisen.

<sup>2)</sup> Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 105, 246 [1923]; Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

<sup>2a)</sup> Sym. Tetraphenylacetone, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1127 [1923].

Außerdem wirken noch andere, einstweilen schwer zu definierende Faktoren (Kolloidcharakter) bei den vielfachen Ansprüchen mit, welche Technik und Industrie für besondere Zwecke (Filmbildung u. a.) stellen.

### 1. Amorphe homogene Harze und Lacke.

Wenn auch im Gebiet der Amorphie unter Umständen gewisse Anfänge von räumlicher Ordnung vorhanden sein mögen, so muß doch die Amorphie als besondere Erscheinungsform anerkannt werden: sie ist unter Ausschluß äußeren Zwanges nulldimensional, optisch sowohl wie geometrisch isotrop und pansymmetrisch. Der Chemiker, der den Schmelzpunkt seiner reinen kristallinen Substanzen bestimmt, übersieht gewöhnlich die amorphen Harze und Lacke. Und doch ist für zahllose unzersetzt schmelzende kristalline Substanzen überaus charakteristisch, ob sie beim Erkalten ihrer amorphen Schmelze wieder kr. fest werden oder amorph bleiben, sodann wohl, ob die amorphe unterkühlte harzige oder lackige Masse vielleicht beim Impfen, Reiben, Anwärmen, auch in Berührung mit Lösungsmitteln wieder kr. fest wird (Einfluß von Temperatur, Zeit, Polymorphie), oder ob sie amorph verharrt selbst unter der Reizwirkung (Strichprobe; erzwungene Doppelbrechung). Mit dem Vermerk dieser und ähnlicher Beobachtungen läßt sich zur Kennzeichnung organischer Substanzen viel erreichen.

Den von mir früher zusammengestellten Beispielen<sup>3)</sup> zum Beweis der konstitutiven Einflüsse auf die Unterkühlung im amorphen Gebiet können die von Ley und Kirchner<sup>4)</sup> studierten, sehr interessanten Abkömmlinge des Stilbens hinzugefügt werden. Der Kohlenwasserstoff selbst hat einen weitgehend axial-symmetrischen molekularen Bau  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Indessen ist die Länge des Moleküls nicht ausreichend zur Erzeugung kr. fl. Eigenschaften<sup>5)</sup>. Der Kohlenwasserstoff selbst ist demnach nicht kr. fl., und er erstarrt ohne wesentliche Unterkühlungserscheinung der amorphen Schmelze zu festen Kristallen. Durch  $\alpha$ -Methylierung wird die Symmetrie in geringem Maße gestört,  $C_6H_5CH : C(CH_3)C_6H_5$ , und dem entspricht eine stärkere Unterkühlungsmöglichkeit im amorphen Gebiet beim  $\alpha$ -Methylstilben. Durch weitere Verlängerung und Ausbreitung der  $\alpha$ -Seitenkette im  $\alpha$ -Phenylstilben  $C_6H_5CH : C(C_6H_5)_2$  läßt sich die amorphe Schmelze der gut kristallisierenden Verbindung „auf jede beliebige Temperatur unterkühlen“ und im  $\alpha$ -(p-Methoxyphenyl)-stilben  $C_6H_5CH : C(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$   $C_6H_5$  liegt bei gewöhnlicher Temperatur eine amorphe, zähe farblose Flüssigkeit vor, die in der Kälte spröde und glasartig erstarrt; alle Versuche, die Verbindung im kristallisierten Zustande zu erhalten, mißlingen. Sobald indessen das Molekül im Tetraphenyläthylen  $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2$  wieder symmetrisch gestaltet ist, verschwinden die starken Unterkühlungserscheinungen fast vollständig, und der Kohlenwasserstoff erstarrt aus der amorphen Schmelze ebenso leicht kr. fest wie das Stilben. Die Bedeutung des Methyls als Seitenkette im Isopren für die Natur des Kautschuks wird er-

<sup>3)</sup> A. a. O. <sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173, 395 [1927].

<sup>5)</sup> Bei para-substituierten Stilbenderivaten, also bei stärkerer Verlängerung der Achse, entstehen zahlreiche kr. fl. Substanzen, Franz Jancke, Diss., Halle 1910.

sichtlich. Bemerkenswert sind auch amorphe, anti-septisch wirkende Filme aus weitgehend verzweigten Derivaten des Aminoazobenzols nach Patenten der I. G. Farbenindustrie. Auf allen Wegen der organischen Chemie finden sich Belege für die Entstehung unterkühlter Schmelzen bei molekularer Dissymmetrie.

Gemeinsam mit Erich Fischer<sup>6)</sup> und Hans Wille<sup>7)</sup> habe ich vor mehreren Jahren das symmetrische Triphenylbenzol zur experimentellen Stütze für die oben begründete Theorie herangezogen. Aus der Strukturformel mit ihrer symmetrischen Verzweigung und ihrem Symmetriezentrum kann man entnehmen, daß nicht nur der Kohlenwasserstoff selbst, sondern auch dessen Abkömmlinge keinesfalls in kr. fl. Formen auftreten werden. Die Erfahrung hat diese Voraussage bestätigt. In Richtung auf die Bildung unterkühlter amorpher Schmelzen läßt sich ferner voraussagen, daß der Kohlenwasserstoff selbst nicht die geringste Neigung haben wird zur Harz- oder Lackbildung. Auch dies trifft zu. Es gibt kaum eine glatter, ohne jegliche Unterkühlung kr. fest erstarrende amorphe Schmelze als die des schön kristallisierenden Triphenylbenzols. Sobald man aber Substituenten (Br, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NHCOCH<sub>3</sub>) in den Kohlenwasserstoff einführt, stößt man auf amorphe Harze.

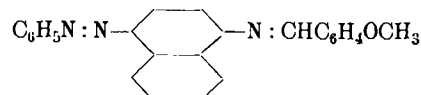
Das bisher unbekannte Mononitrotriphenylbenzol kristallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln (Schmp. 143°) und gibt beim Unterkühlen der amorphen Schmelze, wie erwartet, einen amorphen spröden Lack. Ebenso gut kommt die Lackbildung bei dem Monoaminotriphenylbenzol<sup>8)</sup> (Schmp. 138–139°) und dem Acetylamino-triphenylbenzol (Schmp. 244°) zutage: Man kühlt die amorphe Schmelze durch Aufblasen von kalter Luft oder durch Aufpressen der Unterlage auf eine kalte Metallplatte ab, um einen farblosen, wasserklaren Lack zu gewinnen, der bei Zimmertemperatur stundenlang haltbar ist, sogar bei Gegenwart der kr. festen Phase; doch bei gelindem Anwärmen erstarrt er rasch kr. fest. Für die Theorie der Lackbildung erschien mir die Ermittlung der Stellung der Nitro- und Aminogruppe von einiger Bedeutung. Es ergab sich aus dem Abbau zu p-Nitrobenzoesäure die Formel als p-Nitroprodukt. Nitro- und Aminogruppe sitzen nicht in dem zentralen Benzolkern, sondern an einem der drei äußeren Phenyle, und sie können dadurch die Dissymmetrie des Moleküls besonders kräftig wirksam machen.

## 2. Kristalline homogene Harze und Lacke

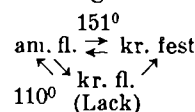
sind bis jetzt nicht so bekannt wie die älteren amorphen Geschwister. Substanzen, deren molekulare Struktur vorwiegend linear und einachsig entwickelt ist, können nach dem Schmelzen oder beim Erkalten der amorphen Schmelze kristalline Flüssigkeiten geben, und wenn diese Flüssigkeiten sich unterkühlen lassen, so werden sie nach meinen Untersuchungen genau so wie die amorphen Schmelzen beim Erkalten harzig und mehr oder weniger klebrig; dann erstarrten sie auch zu harten spröden Lacken oder Gläsern. Diese neuen Harze und Lacke sind bei der Betrachtung im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nikols im Gegensatz zu den amorphen Harzen und Gläsern ebenso stark doppelbrechend wie die festen Kristalle, aber nicht mit den möglicherweise auch vorhandenen festen Kristallen identisch. Die kr. Harze und Lacke bilden im scharfen Unterschied mit den festen Kristallen die bestimmten Formen der kr. Flüssigkeiten und lassen sich mit Hilfe der nämlichen, oben für die amorphen Lacke skizzierten

Methodik weiter charakterisieren durch differente Neigung zum Übergang in die gewöhnlichen festen Kristalle<sup>9)</sup>.

Etwas ausführlicher beschreibe ich als Beispiel das  $\alpha$ -Benzolazo-(anisal- $\alpha'$ -naphthylamin), welches man leicht in großer Menge gewinnen kann. Man kuppelt Diazobenzolchlorid mit  $\alpha$ -Naphthylamin und kondensiert das  $\alpha$ -Aminonaphthyl- $\alpha'$ -azobenzol in methylalkoholischer Lösung mit der molekularen Menge Anisaldehyd im Wasserbad:



Die Verbindung kristallisiert aus Aceton-Wasser in orangeroten (auch wohl braunroten) Nadeln, gibt bei 151° eine amorphe Schmelze und bei deren Unterkühlung ein zähes, stark doppelbrechendes kr. Harz von roter Farbe, schlieriger und grieslicher Struktur (in dünnster Schicht, 0,001 mm, einachsig aufgerichtet) mit eigenartig glänzender Oberfläche. Das kr. Harz bildet bei 20–30° eine knetbare, fadenziehende Masse, hält sich bei 10–15° tagelang und bei der Temperatur der flüssigen Luft stundenlang als spröder Lack, ohne kr. fest zu erstarren. Die Dauer der Haltbarkeit ist, abgesehen von der Temperatur, auch von der Menge der Substanz und von der Größe der Oberfläche der anliegenden Glasfläche abhängig. Beim Anwärmen auf 40–60° geht das kr. Harz sehr rasch in die kr. feste Phase, eine strahlige Masse, über, die wieder bei 150–151° amorph schmilzt. Der Schmelzpunkt, kr. fl.  $\rightarrow$  am. fl. liegt bei 109–110°:



Bei der Röntgenanalyse gab die feste Kristallmasse die Beugungseffekte der festen Kristalle, der kr. Lack aber unter denselben Bedingungen keinen anderen Effekt als den der amorphen Schmelze. Auch aus dem mikroskopischen Bilde beim Übergang kr. fl.  $\rightarrow$  kr. fest ergibt sich, daß der kr. Lack nicht etwa aus festen, in einer amorphen Grundmasse eingebetteten Kristallen besteht.

Gemeinsam mit Adolf-Henrich Krummacher<sup>10)</sup> wurde mittels eines verkleinerten und etwas abgeänderten Lawaczek-Viscosimeters die Zähigkeit des geschmolzenen Anisalazokörpers gemessen ( $\eta$  in Poisen; für Wasser bei 20,2° ist  $\eta = 0,01$  Poise).

### $\alpha$ -Benzolazo-(anisal- $\alpha'$ -naphthylamin).

Temp.	Dichte	Zähigkeit in Poisen	
132,6	1,118	0,31	am. fl.
128,3	1,121	0,37	"
124,0	1,124	0,42	"
119,3	1,127	0,48	"
116,0	1,129	0,50	"
109,1	1,134	0,64	"
103,4	1,138	0,73	"
97,7	1,142	1,16	kr. fl.
89,8	1,147	2,1	"
87,7	1,149	2,5	"
84,4	1,151	3,1	"
81,0	1,152	4,4	"
78	1,155	5,6	"
70	1,161	8,8	"
64	1,166	16,7	"

<sup>6)</sup> Diss., Halle 1922.

<sup>7)</sup> Diss., Halle 1927.

<sup>8)</sup> Die Angabe des Schmelzpunktes 121° für das Amin in Erich Fischers Diss. und in Ztschr. physikal. Chem. 105, 245 [1923] beruht auf einem Irrtum.

<sup>9)</sup> Inhomogene, doppelbrechende Gallerten oder Aufschlammungen von Kolloiden und festen Kristallen in Wasser bzw. in Lösungsmitteln sind keine kristalline Flüssigkeiten.

<sup>10)</sup> Diss., Halle 1929.

$\alpha$ -Benzolazo-(anisal- $\alpha'$ -naphthylamin).

Temp.	Dichte	Zähigkeit in Poisen	
60	1,168	33	kr. fl.
57,5	1,170	70	"
56	1,171	147	"
43	1,180	$1,8 \cdot 10^3$	"
35,5	1,185	$1,5 \cdot 10^4$	"

Beim Übergang der am. fl. Phase in die kr. fl. Phase findet ein Sprung in der Zähigkeit kaum statt; diese nimmt jedoch mit sinkender Temperatur stark zu. Die Dichtebestimmungen konnten zwischen 154° und 129° ausgeführt werden. Die übrigen Werte sind graphisch extrapoliert. Beim Übergang von der am. fl. und auch von der kr. fl. Schmelze zur kr. festen Form erfolgt eine sehr große plötzliche Volumverminderung.

Durch Einschaltung von p-Diazobenzolsulfosäure an Stelle des Diazobenzolchlorids bei der Darstellung der beschriebenen Anisalverbindung erhält man aus Wasser schleimig kristallisierende, doppelbrechende Alkalisalze, deren nähere Untersuchung noch vielerlei Ausichten eröffnen könnte.

Zur Deutung der Existenz der kr. Harze und Lacke muß man von der auf dem Gesamtgebiet der organischen Chemie erwiesenen Tatsache ausgehen, daß der kr. fl. Zustand von der linearen, länglichen Gestalt der Moleküle mehr oder weniger abhängt<sup>11)</sup>. Bei jeder Störung dieser Ordnung in der einachsigen Symmetrie durch Anbringung von Seitenketten im Molekül wird die Kristallinität geschwächt und der Amorphie genähert, doch hiermit die Unterkühlung der kr. fl. oder der amorphen Schmelze begünstigt. Ist die Seitenkette kurz im Verhältnis zur Länge des Moleküls, so ist die Störung der Ordnung zu schwach, und dann läßt sich eine weitgehend unterkühlbare kr. Flüssigkeit oft nicht gewinnen.

Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn man in dem oben gegebenen Beispiel des Anisal-azokörpers, in welchem der nicht substituierte seitlich stehende Benzolkern im Naphthalin die Rolle der Seitenkette übernimmt, die molekulare Achse verlängert, an die Stelle des Benzolazorestes den p-Äthoxybenzol-azorest und statt des Anisals das p-Äthoxybenzal bringt, p-Phenetolazo-(äthoxybenzal- $\alpha$ -naphthylamin); die amorphe Schmelze ist hier nur bei plötzlicher, starker Unterkühlung kleiner Tropfen in ein kr. Harz von sehr geringer Haltbarkeit zu verwandeln. Macht man anderseits die Seitenkette länger, oder den axialen, linearen Teil des Moleküls kürzer oder winkliger, so kann man erleben, daß die kr. fl. Phase ganz verschwindet, die Ordnung im flüssigen Gebiet unmöglich wird und das amorphe Harz allein übrigbleibt. Dieser Fall tritt ein, wenn man in demselben oben gegebenen Beispiel an Stelle des Anisal- den Benzalrest setzt; die bei 117° schmelzende Verbindung  $\alpha$ -Benzolazo-(benzal- $\alpha'$ -naphthylamin) ist nicht mehr kr. fl., und ihre amorphe Schmelze gibt ein amorphes Harz. Oder man nimmt statt des  $\alpha$ -Naphthylamins das  $\beta$ -Naphthylamin (ebenso verhalten sich die beiden Naphthole), dann fehlt bei den  $\beta$ -Derivaten die lineare Wirkung, und alle Derivate treten nach dem Schmelzen als dauerhafte amorphe Harze und Lacke auf.

Hieraus ergibt sich ohne weiteres eine Vorschrift zur Synthese beliebiger kr. Harze und Lacke: man muß bei Einsatz der entgegenwirkenden Faktoren eine kräftige Längenwirkung mit gemäßigter Störung durch Seitenketten in einem Molekül kombinieren.

Leicht zugänglich sind folgende von Johannes Bremer<sup>12)</sup>, Kurt Schaefer<sup>13)</sup> und Charlotte Kuhrmann<sup>14)</sup> untersuchte Verbindungen, die entweder direkt beim Erkalten der

amorphen Schmelze oder bei passender rascher Unterkühlung (Abschreckung) kr. Lacke geben:

p-Phenetolazo- $\alpha$ -naphtholanisoat, aus Benzol + Alkohol ziegelrote prismatische Tafelchen; enantiotrop kr. fl. Schlieren; Schmp. I 245°, II 158°. Der rote kr. Lack ist bei 15° spröde und ziemlich glasartig, etwa 12 Stunden haltbar.

p-Anisolazo-benzal- $\alpha$ -naphthylamin; rote prismatische Tafeln aus Benzol + Alkohol; Schmp. kr. fest  $\rightarrow$  am. fl. 141°; monotr. kr. fl.; der kr. Lack ähnelt im Verhalten dem der isomeren oben beschriebenen Benzolazo-Anisal-Verbindung; Schmp. kr. fl.  $\rightarrow$  am. fl. 90° (im Röhrchen), 93° (mikroskopisch).

p-Phenetolazo-o-chlorbenzal- $\alpha$ -naphthylamin; bräunlich gelbe Nadeln aus Benzol + Alkohol; monotr. kr. fl.; feine griefliche Struktur des harten spröden Lacks, der beim Anwärmen sphärolithisch kr. fest erstarrt; Schmp. kr. fest  $\rightarrow$  am. fl. 164°; kr. fl.  $\rightarrow$  am. fl. 48–50°.

p-Phenetolazo-guajacol-anisoat, dargestellt durch Kuppeln von Diazophenetolchlorid mit Guajacol<sup>15)</sup> und durch Anisoylierung der Oxyazoverbindung mit Anissäurechlorid; hellgelbe Blättchen aus Aceton + Benzol; enantiotrop kr. fl. Schlieren; Schmp. I 212°, II 175°; bei Zimmertemperatur ziemlich weiches kr. Harz, das beim Anwärmen sofort kr. fest, sphärolithisch erstarrt; an kleinen isolierten kr. Tropfen bei 15° 1 bis 2 Tage haltbar.

p-Phenetolazo-resorcin-monomethyläther-anisoat (aus Resorcin-monomethyläther); orangegelbe Kristalle aus Aceton + Wasser; enantiotrop kr. fl. Schmp. I 205°, II 165°; zäher kr. Lack; bei 16° 3 bis 4 Tage haltbar; erstarrt kr. fest sphärolithisch. Der entsprechende Äthyläther ist schwächer en. kr. fl.; Schmp. I 161°, II 154°, läßt sich nur durch rasches Abkühlen in einen vergänglichen kr. Lack verwandeln. Die Verlängerung von Methyl zu Äthyl wirkt anti-kr.-fl., da sie in der Seitenkette erfolgt ist. Die Verbindung aus dem p-Phenetolazo-resorcin-monoäthyläther und Carbo-n-butoxy-p-oxybenzoylchlorid,  $C_6H_5O.CO.OCH_2COCl$ , kristallisiert aus Lösungen (Aceton) als klebriges kr. Harz, das erst nach tagelangem Stehen in hellrote feste Kristalle übergeht.

p-Phenetolazo-salol-benzoat; kleine gelbe Nadeln aus Alkohol + Benzol (2:1) monotr. kr. fl.; Schmp. kr. fest  $\rightarrow$  am. fl. 167°; kr. fl.  $\rightarrow$  am. fl. 162°; nur durch rasches Abkühlen der am. Flüssigkeit entsteht ein bei 15° während 1 bis 2 Tagen haltbarer kr. zäher Lack.

p-Phenetolazosalizylsäure, Schmp. 208°, ist nicht kr. fl. Bei der Benzoylierung mittels Benzoylchlorid + Pyridin entsteht p-Phenetolazo-benzoylsalizylsäure, orangegelbe Prismen aus Benzol; Schmp. 165°; nicht kr. fl.; nach dem Schmelzen erstarrt zu einem amorphen spröden Lack, der nicht wieder kr. fest wird. Hier wirkt die Verlängerung der Seitenkette in ortho-Stellung so stark anti-kr.-fl., daß nur der amorphe Lack erscheint. Der von E. Wolferts<sup>16)</sup> angegebene Schmelzpunkt der benzoylierten Säure (207°) beruht auf einer Verwechslung mit dem der nicht benzoylierten Säure.

p-Phenetolazo-salicylaldehyd-anisoat + p-Phenetidin ( $-1H_2O$ ). Das Kondensprodukt kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln; monotr. kr. fl.; Schmp. kr. fest  $\rightarrow$  am. fl. 145°; kr. fl.  $\rightarrow$  am. fl. 60°; zähes griefliches kr. Harz; bei 17° dauernd haltbar; erstarrt kr. fest beim Erwärmen auf 58–60°. Das kr. Harz läßt sich durch plötzliches starkes Abschrecken der amorphen Schmelze auf  $-15^\circ$  nicht umgehen, doch ist es alsdann nur nebelartig sichtbar (Keime flüssiger Kristalle) und wird erst bei Zimmertemperatur grieflich.

Auch die entsprechenden Kondensprodukte desselben Aldehyds mit Aminoazobenzol und mit  $\beta$ -Naphthylamin bilden kr. Lacke. Mit den sonst so stark kr. fl. wirkenden Aminen, p-Phenylendiamin und Benzidin, verschwinden jedoch die kr. fl. Phasen, weil die Verlängerung der Schenkel des spitzen Winkels in ortho-Stellung zu groß geworden ist.

5-Anisylhydroresorcin<sup>17)</sup> + p-Aminoazobenzol ( $-1H_2O$ ). Das Kondensprodukt entsteht beim Erwärmen der alkoholischen Lösung der Komponenten; kleine

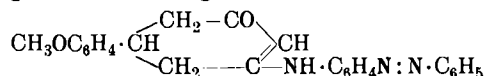
<sup>11)</sup> Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 1970 [1907]; 41, 2035 [1908].

<sup>12)</sup> Diss., Halle 1924. <sup>13)</sup> Diss., Halle 1924. <sup>14)</sup> Diss., Halle 1925.

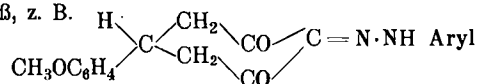
<sup>15)</sup> Wolferts, Diss., Halle 1909. <sup>16)</sup> Diss., Halle 1909.

<sup>17)</sup> Vorländer u. Erig, Liebigs Ann. 294, 294 und 310 [1896].

gelbe Nadeln aus Methanol + Benzol; monotr. kr. fl. Schmp. kr. fest  $\rightarrow$  am. fl. 243°; gibt fein-grießlichen kr. Lack von ziemlich spröder Beschaffenheit; 3 Tage bei 15° haltbar; Schmp. kr. fl.  $\rightarrow$  am. fl. zwischen 160–180°. Die Verbindung hat eine durch die meta-Stellung der Substituenten im hydrierten Benzolring bedingte stark winkelige Struktur:



Da auch die Verbindungen aus Anisylhydroresorcin und Aryldiazoniumsalzen kr. Lacke geben, allerdings infolge der Parastellung nicht so leicht, nur bei rascher Unterkühlung der am. Schmelzen, so steht der Anisylrest winkelförmig am hydrierten Benzolring, der im Gegensatz zum nicht hydrierten scheibenförmigen Benzolring<sup>18)</sup> eine zickzackförmige Gestalt haben muß, z. B.



Anisylhydroresorcin	Schmp.	Verhalten der kr. fl. Phase
Naphthalin- $\beta$ -azo- <sup>19)</sup>	kr. fest $\rightarrow$ am. fl. 228°	mon. kr. ziemlich harter Lack, durch Abschrecken v. Dauer (15°)
p-Methylbenzolazo-	kr. fest $\rightarrow$ am. fl. 173°	mon. kr. ziemlich harter Lack durch Abschrecken; nur in kleinen Tropfen wochenlang haltbar bei etwa 15°
Biphenyldisazo- (aus Benzidin)	kr. fest $\rightarrow$ kr. fl. 259°	en. kr. fl., zersetzt sich oberhalb etwa 265°
p-Anisolazo- . . .	kr. fest $\rightarrow$ am. fl. 193° am. fl. $\rightarrow$ kr. fl. 162°	mon. kr. sehr zäher Lack durch Abschrecken. In kleinen Tropfen v. Dauer, in größeren Tropfen bis zu fünf Tagen (17°)
p-Phenetolazo- . .	rote Modifikation Nadeln aus Aceton. kr. fest $\rightarrow$ am. fl. 178° am. fl. $\rightarrow$ kr. fl. etwa 141°  gelbe Modifikation Blättchen a. Weingeist kr. fest $\rightarrow$ kr. fl. 176° kr. fl. $\rightarrow$ am. fl. 178°	mon. kr. fl. ziemlich hart. kr. Lack durch Abschrecken. In kleinen Tropfen von Dauer, in größeren Tropfen einige Tage (17°)  schwach en. kr. fl. geht nach dem Schmelzen und Unterkühlen in die rote Modifikation über

<sup>18)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 105, 232 [1923].

<sup>19)</sup> Hier ist in Übereinstimmung mit der Theorie die Naphthalin- $\alpha$ -azo-Verbindung, feine Nadeln, Schmp. 171°, nicht kr. fl. und gibt einen amorphen Lack.

Dianisal-o-dianisidin, aus Aceton lichtgelbe kurze Prismen, enantiotrop kr. fl. Schlieren; Schm. I 313 bis 315°, II 178 bis 180°; bildet 2 kr. feste Phasen. Aus kleinen, unterkühlten amorphen Tropfen entsteht bei 20° ein harter kr. Lack, der sich mit der Nadel noch eindrücken läßt, gleichwohl aber zerbrechlich ist.

Dizimtal-o-tolidin, monotr. kr. fl. Im kr. Lack bilden sich bei der Auskühlung bis auf 16° Risse und Sprünge wie in einem Glase; mehrere Tage haltbar. Schmp. kr. fest  $\rightarrow$  am. fl. 213 bis 214°. Der Übergang am. fl.  $\rightarrow$  kr. fl. wird abwärts bei etwa 180° sichtbar.

Di-p-Tolylal-o-tolidin, enantiotrop. kr. zäher Lack, nur 2 bis 3 Stunden bei 17° haltbar; Schmp. I 277 bis 279°; II 166°.

Dianisal-o-tolidin, enantiotrop. kr. zäher Lack, 2 bis 3 Stunden bei 16° haltbar; Schmp. I 322 bis 324°; II 176°.

Die lineare, unverzweigte Stammsubstanz dieser letzten Verbindungen, das kr. fl. Dibenzalbenzidin, zeigt nicht die geringste Neigung zur Lackbildung und Unterkühlung, weder in Richtung von kr. fl. noch von am. fl.

Disalicylal-o-dianisidin, orangegelbe Stäbchen aus Aceton, Schmp. 175°, ist so stark verzweigt, daß es nicht mehr kr. fl. auftritt, doch im amorphen, unterkühlten Gebiet einen beim Anwärmen kr. fest erstarrenden amorphen Lack entstehen läßt. Ortho-Substitution wirkt wegen des spitzen Winkels der Valenzrichtungen am Benzol am stärksten anti-kr. fl. Die HO-Gruppe begünstigt die Lackbildung.

Dibenzoat des Bis-p-oxybenzal- $\beta$ -methylcyclohexanons gibt aus der unterkühlten Schmelze ein kr. Harz, während die kr. fl. Phase der nicht  $\beta$ -methylierten Verbindung zur Unterkühlung kaum fähig ist.

Die mehr oder weniger weiche oder harte Beschaffenheit der unterkühlten Harze und Lacke ist von der Größe und Gestalt des Moleküls, von der individuellen Natur der Substituenten und von der Temperatur abhängig.

Bei monotr. kr. fl. Substanzen ist es zuweilen gelungen, die amorphe Schmelze durch Abkühlung so abzuschrecken, daß unter Umgehung der kr. fl. Phase die unterkühlte amorphe Flüssigkeit entsteht, die man dann durch Anwärmen, wie so oft bei festen Kristallen, in die kristalline Flüssigkeit verwandeln kann. Die Analogie zwischen festen und flüssigen Kristallen ist auch hier vorhanden; es existieren Keime flüssiger Kristalle. Sehr häufig kommt andererseits in Analogie der kr. Flüssigkeiten mit den amorphen Flüssigkeiten der Fall vor, daß die unterkühlte kr. Flüssigkeit beim Anwärmen kr. fest erstarrt, genau so wie eine unterkühlte amorphe Flüssigkeit beim Anwärmen.

Die Zwitterstellung der kristallinen Flüssigkeiten, die sowohl die physikalischen Eigenschaften der festen Kristalle als auch die der amorphen Flüssigkeiten aufweisen können, tritt in der Bildung der kristallinen Harze und Lacke besonders deutlich zutage.

[A. 149.]

## Studien über Viscose III.

### Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Reifung von Viscose.

Von A. LOTTERMOSER und F. SCHWARZ, Dresden\*).

(Vorgetragen in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.)

(Eingeg. 28. September 1929.)

Bei der technischen Bereitung von Viscoselösungen zur Herstellung von Kunstseide, Filmen u. a. ist es üblich, die in ungefähr 17 bis 18%iger Natronlauge getauchte Cellulose vor der Xanthogenierung einige Zeit in abgepreßtem Zustand sich selbst zu überlassen. Durch diese sogenannte Vorreife geht die Xanthogenierung

rascher vor sich und, was das Wesentliche ist, man erhält eine dünnflüssigere Viscoselösung, die durch recht feine Spinndüsen gepreßt werden kann. Sehr merkwürdig ist es, daß man diese Wirkung nur erreichen kann, wenn die Alkalicellulose gut abgepreßt wird (mindestens auf das 3–4fache Gewicht der verwendeten Cellulosemenge), nicht aber, wenn man sie in der Tauchlauge beläßt.

\*) Auszug aus der Diplomarbeit F. Schwarz, Dresden 1929.