

Frakt. 5 gab ein orangerotes Pikrat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 132—134° schmolz. Nadeln.

3.947 mg Sbst.: 8.405 mg CO₂, 1.525 mg H₂O.

C₁₄H₁₆, C₆H₃O₇N₃. Ber. C 58.09, H 4.64. Gef. C 58.08, H 4.32.

Frakt. 6 gab eine Spur von Pikrat. Schmp. 130° (unscharf).

Frakt. 7 gab ein orangefarbenes nadelförmiges Pikrat, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 196—198° schmolz.

3.705 mg Sbst.: 7.915 mg CO₂, 1.420 mg H₂O.

C₂₂H₂₈(C₆H₃O₇N₃)₂. Ber. C 57.70, H 4.24. Gef. C 58.26, H 4.29.

Selen-Dehydrierung von Cholesterin.

10 g Cholesterin wurden mit 15 g Selen 48 Stdn. auf 330—340° erhitzt. Der Äther-Auszug des Reaktionsproduktes gab beim Abdampfen etwa 3 g Rohöl, dessen Hauptteil unter 7 mm bei 210—228° (Badtemperatur) überging; durch nochmalige fraktionierte Destillation bei 7 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Badtemp. 210—230°, dickflüssig, 0.2 g.
2. „ 230—250°, „, 0.2 g.
3. „ 250—300°, teilweise kryst., 0.4 g.

Frakt. 1 und 2 gaben wenig orangerotes, unscharf schmelzendes Pikrat vom Schmp. 110—114°.

Frakt. 3 gab ein Pikrat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 116—118° schmolz. 50 mg Pikrat wurden in 15 ccm Benzol gelöst und durch eine 13 cm lange Säule von Aluminiumoxyd (1 cm Durchmesser) filtriert. Die Säule wurde mit 20 ccm Benzol entwickelt. Die Filtrate aus je 7 ccm Benzol hinterließen beim Abdampfen des Lösungsmittels folgende Rückstände: Filtrat 1: Krystalle vom Schmp. 110—115°, Filtrat 2: Krystalle vom Schmp. 118—125°, Filtrat 3—5: kein Rückstand.

Die Krystalle vom Schmp. 118—125° aus Filtrat 2 (20 mg) bildeten nach 3-maligem Umlösen aus Methanol Plättchen vom Schmp. 125—127°.

3.021 mg Sbst.: 10.290 mg CO₂, 1.763 mg H₂O.

C₁₈H₁₀. Ber. C 93.1, H 6.9. Gef. C 92.91, H 6.53.

360. D. Vorländer: Krystallin flüssige Kombinationen von *p*-Azo-zimtsäure-estern mit *p*-Azo-phenol-Derivaten; ein Beitrag zur Kenntnis der Assoziations-Vorgänge (bearbeitet mit Richard Wilke, Ulrich Haberland und Karl Ost).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. September 1937.)

Viele krystallin flüssige (kr. fl.) polymorphe Substanzen lassen sich als Kombinationen oder Mischlinge gleicher und ungleicher Stämme (aromat. Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuren, Ester, Ketone, Azoverbindungen, Arylidamine u. a.) auffassen: Die krystallinen Eigenschaften der Stämme können je nach ihren assoziativen Anlagen mehr oder weniger latent bleiben, auch gut kenntlich sein und für sich gesondert bei der kr. fl. Formung der Mischlinge polymorph hervortreten¹⁾.

¹⁾ Nova Acta Leopoldina, Halle, N. F. I [1932]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 913; B. **36**, 1488 [1903]; **67**, 1556 [1934]; Angew. Chem. **48**, 712 [1935].

Hierbei haben die Kombinationen mit Zimtsäure-estern sich als besonders befähigt erwiesen, mehr als 2 kr. fl. Phasen oder Formen zur Entwicklung zu bringen²⁾. Der Vergleich mit entsprechenden Kombinationen aus Benzoesäure-estern ergibt, daß die — C : C — Doppelbindung der Zimt-ester dabei tätig sein kann, zusammen mit den übrigen Assoziativen, den Benzolkernen, — N : N —, — HC : N —, — C : O — u. a. Geht man von Abkömmlingen der Hydrozimtsäure-ester aus, so treten die kr. fl. Formen zurück wie durch Hydrierung von — N : N — zu — NH.NH — oder von — HC : N — zu — CH₂.NH —.

Die kr. fl. Eigenschaften als solche stehen in Beziehung mit der ganzen Molekel und allen ihren Teilen. Die polymorph kr. fl. Erscheinungen können stufenweise von bestimmten einzelnen, z. B. temperatur-abwärts (↓) nacheinander eingreifenden Teilen der Molekel abhängen bis hinab zur Wirkung der ganzen Molekel und dauernd im Zusammenwirken mit dieser. Mit dem Übergang zum kr. festen Zustand endet (↓) das Vorherrschen der Molekeln, und nun kettet die atomistische Ordnung die kr. festen Gebilde unter gleichzeitiger Beteiligung sehr vieler, eng begrenzter Binde-Stellen aneinander. Temperaturaufwärts (↑) erfolgt umgekehrt der Aufbau der kr. Flüssigkeit mit der Ausbreitung der atomistisch vielen Bindungen im festen Krystall über die ganze Molekel; mit der ersten Loslösung einzelner bestimmter Teile des Bindefeldes kann (↑) eine zweite kr. fl. Form entstehen u. s. f., bis vor dem Übergang zur Amorphie auch das letzte von einigen wenigen, doch bestimmten, noch haftenden Binde-Gebieten abreißt. Die Ermittlung der Zahl und Verschiedenheit der polymorphen kr. fl. Formen ist wichtig, wenn man hier einen Einblick in das Wesen der Assoziation gewinnen will.

Mit dem Übergang zur Amorphie hört indessen die molekulare Assoziation und Bindung keineswegs auf; diese muß den Röntgenuntersuchungen zufolge ungefähr innerhalb des gleichen Abstandes zwischen den Molekeln wirken wie bei den kr. Flüssigkeiten. Aber die thermostabile Ordnung der wirkenden Molekeltreile im kr. festen wie im kr. fl. Zustand geht bei der Amorphie über in einen Zustand maximaler Unordnung, indem die Bindestellen zwischen den Molekeln bei jeder Temperatur und Zeit variieren können, so daß man keine einheitlich bestimmten Übergangspunkte, Bindestellen und auch keine Polymorphie finden kann³⁾.

Zu dem Befunde, den man als „Zusammenwirken“ experimentell spürt, stecken noch mannigfache unbekannte, energetische Einflüsse, die sich hinter den Erscheinungen des Schmelzens, der Unterkühlung und Assoziation im flüssigen Zustand verborgen halten. Wir würden den Fall für möglich halten, daß die einzelnen Bindeggebiete zwischen den Molekeln sich zwar abtrennen, doch nicht innerhalb thermostabiler Grenzen, so daß die

²⁾ B. **40**, 4530 [1907]; **41**, 2045 [1908]; **70**, 1202 [1937]; Ztschr. physik. Chem. **57**, 361 [1906]; R. Wilke, Dissertat. Halle 1906; U. Haberland, Dissertat. Halle 1924.

³⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **178**, 95 [1936]. Die chemischen Belange bei der Betrachtung der assoziativen Vorgänge sind bisher stark vernachlässigt worden gegenüber den physikalischen, den van der Waalsschen Kräften, Dipol-Effekten u. a., die für sich gewiß bedeutsam, doch keineswegs ausreichend sind.

einzelnen polymorphen Formen unscharf ineinander übergehen und zusammenfließen könnten, auch bei chemisch einheitlichem, reinem Stoff. Aus diesem Grunde haben wir uns ohne entscheidenden Erfolg länger aufgehalten mit den kr. fl. Erscheinungen beim Acetat des *p*-Zimtsäure-äthylester-azo-phenols, wo eine der theoretisch möglichen Formen, kr. fl. III, fragwürdig ist.

Immehrhin findet man auf Grund jener Betrachtungen neue wunderbare kr. fl. polymorphe Vertreter, wie den unten beschriebenen Mischling aus *p*-Azophenetol und *p*-Azozimtsäure-diäthylester, den *p*-Phenetol-azo-*p*-zimtsäure-äthylester und die *O*-Carboxäthyl- und Benzoyl-Derivate des *p*-Phenol-*p*-azo-zimtsäure-äthylesters mit ihren drei kr. fl. Phasen.

Beschreibung der Versuche.

p-Zimtsäure-azo-*p*'-phenol: Diazotierung von 2.5 g *trans*-*p*-Amino-zimtsäure in 75 ccm Wasser und 30 ccm 2-*n*.Salzsäure mit 1.1 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser bei -5° bis 0° ; Eintropfen der Diazolösung in gekühlte Lösung von 3.0 g Phenol in 150 ccm 1-*n*.Kalilauge (bei etwa -2°); nötigenfalls Filtrieren der alkalischen roten Lösung von braunen Flocken, die bei ungenügender Menge Salzsäure bei der Diazotierung auftreten. Die Oxy-azosäure fällt mit verd. Salzsäure aus der alkalischen Lösung anfangs gallertartig aus, nach dem Erwärmen auf 90 — 95° hellbraun pulvrig und filtrierbar; mit Wasser gewaschen, im Vak. getrocknet; erhalten 3.5—4 g; zersetzt sich im Röhrchen oberhalb von 240° (korr.); nicht kr. fl.; konz. Schwefelsäure gibt mit der Azosäure eine dunkel kirschrote Färbung bzw. Lösung.

p, *p*'-Dioxy-azobenzol, wasserfrei, schmilzt unter geringer Zersetzung bei 204° (korr.); nicht kr. fl.

p-Zimtsäure-azo-*p*'-anisol: Eine Lösung von 3.5 g Oxy-azosäure in 150 ccm 1-*n*.Kalilauge wird mit 7 g Dimethylsulfat bei 15 — 20° 2 bis 3 Stdn. geschüttelt; Ausfällung der Anisol-Säure mit verd. Salzsäure (gallertig, beim Erwärmen pulvrig), mit Wasser gewaschen und im Vak. getrocknet, 3.4 g; Umkristallisiert aus Methylalkohol und wenig Wasser. Die ersten Krystallisationen fallen pulvrig aus, dann entstehen kleine gelb- oder braunrote Tafeln; zersetzen sich beim Anheizen im Röhrchen oberhalb von 255° nach Sintern bei 250° (korr.).

Mikrobeobachtung (M. B.)⁴⁾. Auf dem Mikroheiztisch tritt (↑) zuweilen eine 2. kr. feste Form auf, dann erfolgt Übergang in gerinnelige kr. fl. Phase, stellenweise pseudomorph zur kr. festen Form, auch in Pocken und fl. Stäbchen (Bz-artig), endlich Zersetzung und Verdampfung.

Natrium- und Kaliumsalz der Anisol-azosäure, besonders das erstere, sind in Wasser bzw. in Sodalösung nicht leicht löslich.

p-Azoanisol ist an kleinen Tropfen bei ausreichender Unterkühlung der am. Schmelze schwach monotrop kr. fl. (Pl-artig); Schmp. 164° von kr. fest zu amorph (am.) fl. 2 kr. feste Formen.

p-Zimtsäure-methylester-azo-*p*'-anisol entsteht bei 3-stdg. Kochen der Lösung von 3.5 g Anisol-azosäure in 60 ccm entwässertem Methyl-

⁴⁾ zwischen gekreuzten Nicols. Über die technische Möglichkeit der Unterscheidung kr. fl. Formen vergl. B. **70**, 1202 [1937]; Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten (Ch. Kr.), Leipzig 1924.

alkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbade. Man gießt das Gemisch in verd. kalte Kaliumcarbonatlösung, filtriert und wäscht den ausfallenden Ester mit Wasser. Der trockne rohe Ester — er enthält meist noch Kaliumsalz der Anisolazosäure — wird mit kochendem Benzol fraktioniert ausgekocht und nach Beiseitestellung der ersten unreinen Auszüge aus einem Gemisch von Methylalkohol + Benzol und zuletzt aus Benzol allein umkristallisiert; Schmp. 213—216° (korrig. + 4°); nicht kr. fl. Die Reindarstellung des Esters gelingt etwas leichter durch 2—3-tägiges Stehenlassen von 1 g Anisolazosäure mit 100 ccm wasserfreiem Methylalkohol, der 10 g HCl enthält, bei 15—20°, wobei ein in braunroten glänzenden Nadeln kristallisierendes Hydrochlorid ausfällt. Man gießt das Gemisch von Hydrochlorid, Methylalkohol und HCl in Wasser und kristallisiert den in gelben Flocken abgeschiedenen rohen Ester nach dem Verreiben und Waschen mit kalter Kaliumbicarbonatlösung und mit Wasser, dann nach dem Trocknen aus heißem Benzol um; gelbrote Tafeln oder Blättchen; Schmp. 214—216° (korrig. + 4°); latent oder nicht kr. fl.⁵⁾.

3.106 mg Sbst.: 0.273 ccm N (22.5°, 757 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.8.

p-Zimtsäureäthylester-azo-*p'*-phenol: 15 g *p*-Amino-zimtsäure-äthylester⁶⁾, vermischt mit 100 ccm auf —8° bis —5° abgekühlter Salzsäure, enthaltend 9 g HCl, werden mit 4 g NaNO₂ in 50 ccm gekühltem Wasser diazotiert (wobei etwa auskristallisiertes Aminoester-hydrochlorid sich auflöst) und sofort in eine mit Eis gekühlte Lösung von 8.5 g Phenol in 100 ccm verd. Kalilauge, enthaltend 15 g KOH, eingetropft. Unter Vermeidung längeren Stehens der dunkelroten alkalischen Lösung (bzw. des ausgefallenen roten Kaliumsalzes) fällt man das gelbe Ester-azophenol mit verd. Essigsäure aus, welches nach dem Waschen und Trocknen aus einem Gemisch von Ligroin und absol. Alkohol (20 : 1.5 ccm) in rötlich gelben Blättchen auskristallisiert. Schmp. 156—158°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, in verd. Kalilauge (weniger in Natronlauge); nicht kr. fl.; mit konz. Schwefelsäure kirschrot.

0.2685 g Sbst.: 22.0 ccm N (15.5°, 758.5 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.7.

p-Zimtsäureäthylester-azo-*p'*-anisol entsteht beim Schütteln einer Lösung von 3 g Äthylester-azophenol in 60 ccm, auf etwa 5—10° gekühlter verd. Kalilauge (enthaltend 1 g KOH) mit 3 g Dimethylsulfat. Das abfiltrierte, mit Kaliumbicarbonatlösung und Wasser gewaschene Produkt wird aus verd. Alkohol (4 : 1 Wasser) umkristallisiert; orangefarbige Blättchen; Schmp. im Röhrchen: erweicht bei 115°, fließt bei 124—126° zusammen und schmilzt klar am. bei 142° (korrig.); mit konz. Schwefelsäure dunkel kirschrot.

0.2307 g Sbst.: 18.3 ccm N (13°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.0. Gef. N 9.3.

M. B. a) Ohne Deckglas (im geeichten Mikroheizofen): Die festen doppelbrechenden Krystallplatten (aus Alkohol kryst.) verwandeln sich (↑) bei 115—117°

⁵⁾ Robert Walter, B. 58, 2303 [1925].

⁶⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung, Reinigung usw. der *p*-Amino-zimtsäure und ihrer Ester wird veröffentlicht in einer Monographie über die viel befehdenen und doch vorhandenen drei kr. fl. Formen des Anisal-*p*-aminozimtsäure-äthylesters (Ztschr. Kristallogr. 1937).

unter Aufhellung in eine zähe, deformierbare Masse (kr. fl. III; *Rs*-artig), teils mit Beibehaltung der Struktur der kr. festen Platten, teils unter einachsiger Aufrichtung. Hieraus entwickeln sich weiter (\uparrow) bei $119-120^\circ$ eine etwas beweglichere kr. Flüssigkeit II in dicht gelagerten Pocken⁷⁾ (*Bz*-artig), bei 126° eine leicht bewegliche kr. Flüssigkeit I in szintillierenden Schlieren⁸⁾ (*Pl*-artig) und bei 143° die am. Flüssigkeit. (\downarrow) folgen von am. fl. ausgehend kr. fl. I, kr. fl. II, kr. fl. III (unter geringer Kontraktion Übergang der eng gelagerten Pocken von kr. fl. II in weit verteilte Pocken⁹⁾) und schließlich eine tafelige kr. feste Phase, welche vielleicht mit der primären kr. festen Phase (aus Alkohol kryst.) identisch ist. Beim Anwärmen geht diese tafelige kr. feste Form in eine Masse über, vor der man steht und fragt, ob sie als kr. fl. III (*Rs*-artig) oder als eine II. kr. feste Form anzusprechen ist; gegen die Annahme, daß eine II. kr. feste Phase vorliegt, spricht, daß sie nur (\uparrow) erscheint, und daß bei ihrer Bildung die Polarisationsfarben der vorangehenden tafeligen kr. festen Phase verschwinden. Mit der Nadel kann man nicht gut eine Entscheidung treffen, da die tafelige kr. feste Form fast wie eine resinoide kr. fl. Form bei Druck deformierbar ist.

b) Unter Deckglas (auf Mikro-Heiztisch): Beim Erhitzen geht das kr. feste Präparat unter ziemlicher Beibehaltung der Struktur der kr. festen Phase, aber unter Verschwinden der Polarisationsfarben in ein zähes Harz, kr. fl. III, über, das sich (\uparrow) zu Stäbchen¹⁰⁾ von kr. fl. II, die unter Deckglas aus den Pocken hervorgehen¹¹⁾, umordnet. (\uparrow) folgt dann kr. fl. I, hier zumal in dünner Schicht vollkommen dunkel, einachsig aufgerichtet, und zuletzt am fl. (\downarrow) ist ein Übergang der Stäbchen von kr. fl. II in kr. fl. III äußerlich nicht zu sehen. Bewegt man aber die Stäbchenschicht kr. fl. II (\downarrow) unter Verschiebung des Deckgläschens während des Erkaltens, so wird diese Masse einachsig verdunkelt, klar bis auf einige durch die Bewegungsrichtung verursachte helle Streifen, an denen man eine sprunghafte Änderung in der Zähigkeit beim Übergang zu kr. fl. III wahrnehmen kann. Nach einiger Unterkühlung wächst die kr. feste Phase in hellen Tafeln rosettenförmig über kr. fl. III hin und geht (\uparrow) wieder in kr. fl. III zurück. Hiernach scheint die III. kr. fl. *Rs*-Phase beim Anisol-azo-äthylester wirklich zu existieren.

Der Ester gleicht in seinen kr. fl. Formen vielfach denen des eingehend beschriebenen Anisol-*p*-aminozimtsäure-äthylesters⁶⁾, doch wurden Facetten-Tropfen bei dem Azo-Mischling nicht beobachtet.

p-Zimtsäure-azo-*p*'-phenetol, dargestellt aus 6 g Zimtsäure-azophenol in 160 ccm 1-*n*. Kalilauge, 3 Stdn. geschüttelt mit 8 g Diäthylsulfat; erhalten 6.1 g Phenetolsäure; gleicht im Verhalten der Anisolsäure und wurde ebenso, wie bei dieser beschrieben, weiter verarbeitet auf

p-Zimtsäureäthylester-azo-*p*'-phenetol: Bei Ersatz des Methoxyls durch Äthoxyl vergrößert sich, wie zu erwarten, das kr. fl. Existenzgebiet des Esters, und damit wird eine bessere Unterscheidung der drei kr. fl. Phasen möglich, denn das *p*-Azophenetol ist bedeutend stärker monotrop kr. fl. als das *p*-Azoanisol.

Zur präparativen Darstellung kann man beide oben skizzierten Wege gehen. Entweder wird Zimtsäure-azo-phenetol am Carboxyl-Flügel mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (bzw. HCl) esterifiziert, oder man geht vom Zimtsäureäthylester-azo-phenol aus und äthyliert dieses mit Diäthylsulfat unter allmählichem Zusatz von verd. Kalilauge am Phenol-Flügel. Gelingt es im letzteren Falle bei der Phenoläthylierung nicht, das Carboxäthyl vor der weitgehenden Verseifung durch die Kalilauge zu schützen, so kann man die Esterifizierung wie im erstenen Falle nachträglich anschließen¹²⁾.

⁷⁾ Ch. Kr. Bild 30, 32 und 34.

⁸⁾ Ch. Kr. Bild 23 und 24.

⁹⁾ Ch. Kr. Bild 31 und 33.

¹⁰⁾ Ch. Kr. Bild 39 bis 41; 47 und 48.

¹¹⁾ Ch. Kr. Bild 38.

¹²⁾ Die Esterifizierung mit absolut. Alkohol und konz. H_2SO_4 erstreckt sich zuweilen nicht nur auf den Carboxyl-Flügel, sondern auch auf das Phenol-Hydroxyl.

6.1 g Zimtsäure-azo-phenetol geben mit 50 ccm absol. Alkohol und 6 ccm konz. Schwefelsäure nach 2-stdg. Erhitzen im Wasserbade und nach dem Eingießen in überschüssige verd. Kaliumcarbonatlösung, Waschen mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser farblos abläuft, und Trocknen im Vak. 6.4 g rohes Äthylester-azophenetol, das in heißem Benzol klar löslich ist, falls es keine Kaliumsalze enthält. Wenn das Präparat durch unveränderte Azosäure verunreinigt ist, welche man daran erkennt, daß im Röhrchen oberhalb von 160° höherschmelzende Partikel als Trübe in der Schmelze bleiben, so wird es mit Kaliumbicarbonatlösung verrieben, nochmals gewaschen und getrocknet.

Durch Umkristallisieren aus kochenden Alkohol wird das rohe Zimtsäureäthylester-azo-phenetol (5 g) in mehrere Fraktionen zerlegt, diese nochmals umkristallisiert und so fort — große Unterschiede ergeben sich dabei nicht —, bis Schmelzpunkte und kr. fl. Eigenschaften, die charakteristischer sind als die gelbroten festen Krystalle (Haufwerk von Blättchen und deren Wachstumsformen, sächerförmige Gebilde, Rosetten u. a.), konstant bleiben, und zwar sowohl bei der aus der Lösung auskristallisierenden, als auch bei den aus der Mutterlauge mit Wasser gefällten Teilen der Substanz; erhalten im ganzen 3.8 g. Die trocknen festen Krystalle backen beim Verstreichen oder Verreiben zusammen und werden stark elektrisch.

Im Röhrchen mit Platindraht als Rührer: (↑) Beginn des Sinterns bei $107-109^{\circ}$; deutliches Zusammensintern zu nicht fließendem, orangefarbenem Harz bei 110° ; Hervortreten zähflüssiger, scheinbar kugeliger Gebilde¹³⁾ bei 137° ; plötzliches Zusammenlaufen zu beweglicher, milchig trüber Flüssigkeit bei $146-147^{\circ}$; am. fl. klar bei 159° (korrig.). (↓) von am. fl. ausgehend: bewegliche trübe Milch von kr. fl. I ohne Unterkühlung bei 159° ; stärkere Trübung, dann Aufhellung, Bildung der sogenannten Kugeln bei 146° ; diese Schmelze wird auch „als glitzernde Masse beschrieben wie ein in hochviscosem Öl eingebettetes glänzendes Pulver“; allmählicher Übergang zum wolkenigen Harz bei $135-138^{\circ}$; Einwachsen der kr. festen Form bei $106-109^{\circ}$, wobei die vorher durchscheinende Masse undurchsichtig wird. Das Harz kann beim Auskühlen im Röhrchen lackartig werden unter Bildung von Rissen und Sprüngen.

4.660 mg Sbst.: 12.09 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. — 3.119 mg. Sbst.: 0.243 ccm N (25°, 759 mm).

C₁₉H₂₀O₃N₂. Ber. C 70.3, H 6.2, N 8.6. Gef. C 70.7, H 6.2, N 8.7.

M. B. ohne Deckglas: Die Beobachtungen fallen sehr verschieden aus, je nach Dicke der Substanzschicht und der Art des Erhitzen auf offenem Heiztisch oder in der geschlossenen Kammer des Mikroofens. Die Temperaturmessungen erfolgten im geöffneten Mikroofen.

(↑) Konglomerate von kr. festen Schuppen oder Blättchen (aus Alkohol kryst.) schmelzen gerinnungsfrei, zähe, wulstig bei $108-110^{\circ}$ (kr. fl. III), *Rs*-artig. Von hier aus erscheint (↓) sehr bald die kr. feste Form farbig polarisierend wieder, jetzt in der Pseudomorphose der kr. fl. gerinnungsfreien Masse, und (↑) kommt man zurück zu kr. fl. III, verdunkelt einachsig und wolzig. Der Übergang und Unterschied zwischen kr. fest und kr. fl. III ist (↑) und (↓) gut zu sehen; beide Phasen sind beim Verstreichen auf dem

¹³⁾ Die scheinbar kugeligen Gebilde, die beim Betrachten der *Bz*-Phasen im Schmelzröhrlchen mit Lupe erscheinen und lichtreflektierend auffallen, entsprechen mikroskopisch den Pocken. In Wirklichkeit bestehen die Kugeln wohl aus unregelmäßig begrenzten Polyedern.

Traggglas mit Spatel plastisch. Weiter (↑) folgt nach kr. fl. III eine wenig bewegliche kr. Flüssigkeit in dicht gelagerten Pocken bei 142—144°, nachdem zuvor die gerinnelige Masse von kr. fl. III unter Strukturänderung sich allmählich ausgebreitet hat (kr. fl. II) *Bz*-artig. Mit steigender Temperatur nimmt gegen 148° die Beweglichkeit der kr. Flüssigkeit zu; die Pocken verschwinden und laufen zu schlierigen, sehr beweglichen, hellem doppelbrechenden Öl auseinander; kleinere Tropfen geben Achsenkreuz (kr. fl. I) *Pl*-artig. Weiter (↑) erfolgt eine Bewegung der ganzen Masse bei 155°, und kurz darauf bei 158—160° wird alles schwarz isotrop mit Einfall der am. Schmelze.

(↓) von am. fl. ausgehend tritt ohne Unterkühlung der am. Schmelze bei 159° kr. fl. I auf, schlierig (Achsenkreuz an kleinen Tröpfchen). Dann folgt eine Verdunkelung der Tröpfchen bei 153—155°; nur dickere Massen bleiben in der Mitte aufgehellt. Weiter (↓) fallen plötzlich bei etwa 150° Kegel¹⁴⁾ und Stäbchen ein und ergeben eine Masse dicht gelagerter Pocken (kr. fl. II). Es ließ sich vorläufig nicht entscheiden, ob der eigentliche Übergang von kr. fl. I zu kr. fl. II mit der sprunghaften Verdunkelung oder auf den Einfall der Stäbchen und Pocken erfolgt. Da sich bei anderen Estern gezeigt hat, daß der Pockeneinfall nicht notwendig eine Phasenänderung bedeutet, so könnte die (↓) vorgehende Verdunkelung wesentlich sein, die bei der Schmelzpunktsbestimmung im Röhrchen nicht kenntlich werden kann. Der Übergang von kr. fl. II zu III wird (↓) sehr undeutlich an einer Verzerrung der Masse und am Verschwinden der Pocken am Rande sichtbar. Die Pseudomorphose der Pocken bleibt noch erhalten, wenn bei ungefähr 100° in die unterkühlte zähe Masse von kr. fl. III die farbig polarisierende kr. feste Phase in Tafeln einwächst. Facetten-Tropfen wurden nicht beobachtet. Alle Schmelzen des Esters sind blutrot, nur geringe Unterschiede zeigen scheinbar in der Farbe kr. fl. I (dunkler) und kr. fl. II (heller)¹⁵⁾.

M. B. unter Deckglas: Die einmal bis am. fl. aufgeschmolzene und wieder erstarnte kr. feste dicke Schicht hat faserige Struktur¹⁶⁾, gibt beim Anwärmen eine kr. fl. „marmorierte“¹⁷⁾ Schicht (kr. fl. III oder II), in die beim Erkalten wieder die Fasern von kr. fest einwachsen. Nach der marmorierten Phase folgt (↑) eine bewegliche schlierige kr. fl. Phase I, die teilweise einachsig aufgerichtet ist, und schließlich die am. Schmelze. (↓) werden nach den Schlieren die marmorierte Formu kr. fl. II (vorübergelend an der Grenze Kegel und Stäbchen) und die kr. feste Phase sichtbar; kr. fl. III bleibt unsichtbar wie beim Anisal-amino-zimtsäure-äthylester⁶⁾. An dünnen Schichten kann die kr. feste Phase flächig tafelig zur Entwicklung kommen; es ist fraglich, ob in den Tafeln und den Fasern 2 verschiedene kr. feste Phasen vorliegen⁶⁾. Die flächige kr. feste Schicht zeigt orientierte Auslöschungsrichtung und wird beim Anwärmen zähe kr. fl., einachsig aufgerichtet, schwarz mit hellen Randzonen (kr. fl. III); es folgt (↑) mit deutlichem hellen Übergangssaum kr. fl. II, das unter solchen Bedingungen ebenfalls einachsig schwarz auftritt; ferner (↑) in hellen Schlieren kr. fl. I und zuletzt am. fl.

An der Existenz von drei kr. fl. Phasen ist bei dem Phenetol-azo-äthylester nicht zu zweifeln.

p-Azophenetol ist kr. fl. monotrop. Schmp. 153° (kr. fl. zu am. fl.) und 160° (kr. fest zu am. fl.), monomorph kr. fl., *Pl*-artig; 2 kr. feste Formen.

p-Zimtsäureäthylester-azo-*p*'-phenol-acetat entsteht bei 4-stdg. Erwärmen von 3 g Phenol-Ester mit 12 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 3 g entwässertem Natriumacetat bei 90—95°. Aus Weingeist lange, gelbrote Nadeln; schmilzt bei 137—139° haftend an der Wand; fließt bei 150—152° zusammen nach ungleichmäßiger Aufhellung (Kugeln) bei etwa 146° und gibt klare Flüssigkeit bei 161° (korrig.); mit konz. Schwefelsäure dunkel kirschrot.

0.2987 g Sbst.: 21.2 ccm N (15.5°, 765 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.3. Gef. N 8.5.

¹⁴⁾ „Kegel“, auch Puppen, Ch. Kr. Bild 39.

¹⁵⁾ Schmelzpunktsbestimmung von dunkelfarbigen Substanzen vergl. S. Baentsch, Dissertat. Halle 1931.

¹⁶⁾ Ch. Kr. Bild 46.

¹⁷⁾ Ch. Kr. Bild 47 und 48.

M. B. auf offenem Heiztisch; a) ohne Deckglas: Erweicht (\uparrow) unter Aufhellung und Beibehaltung der nadeligen Form der festen Krystalle zu dickflüssiger Masse bei 137° . Stellenweise werden einige Pocken sichtbar, die sich (\uparrow) oberhalb von 143° zu dicht gelagerten Pocken unter allmählicher Zunahme der Beweglichkeit vermehren (kr. fl. II) *Bz*-artig. Darauf folgt eine schlierige, helle, sehr bewegliche Flüssigkeit mit Achsenkreuz (kr. fl. I); endlich die am. Schmelze. (\downarrow) folgen von am. fl. aus kr. fl. I, dann die Pocken von kr. fl. II und nach starker Unterkühlung, Entstehung von Schrumpfungswülsten und unter Zunahme der Zähigkeit die I. kr. feste Phase, eine flächige Masse, die sich beim Anwärmen in eine II. kr. feste, mehr strahlige Phase umwandelt. Ein Übergang von kr. fest II (\uparrow) in eine *Rs*-Form ließ sich mit Sicherheit nicht erkennen; kr. fest I wird beim Erwärmen kr. fl. einachsig dunkel; stellenweise sieht man Stäbchen und Pocken. Kr. fest II schmilzt höher als kr. fest I.

b) mit Deckglas: An die Stelle der Pocken von kr. fl. II treten Stäbchen und marmorierte Strukturen; kr. fl. I ist einachsig aufgerichtet. Bei Bewegung des Deckglases lässt sich auch die marmorierte II. kr. fl. Schicht einachsig aufrichten.

M. B. im geschlossenen, geeichten Mikro-Heizofen ohne Deckglas: Primäres Präparat (Nadeln aus Alkohol kryst.) (\uparrow) bei 116 — 117° Aufhellung der festen Krystalle (Nadelfilz); bei 134 — 136° sintern die Nadeln und schmelzen zähflüssig zusammen; kleine Tropfen mit Achsenkreuz; dickere Stellen durch Pocken gerinnselfig (kr. fl. II); bei 142 — 145° nimmt die Pockenbildung zu, Flüssigkeit wird beweglicher, stellenweise Kreuze; bei 147° sind die Pocken im Verschwinden. Bei 149 — 150° verwandeln sich größere Tropfen in schlierige, helle, szintillierende bewegliche Flüssigkeit (kr. fl. I); kleine Tropfen haben Kreuz; bei 150 — 151° helle Tropfen werden verdunkelt, Kreuze verschwinden, nur einige größere Tropfen behalten einzelnes scharfes Kreuz mit Ringen in der Mitte der Kuppe; Szintillierung geht lebhaft weiter; bei 158 — 160° erfolgt der Übergang zu am. fl.; Szintillierung hört momentan auf.

Bis hierher steht fest, daß eine III. kr. fl. Phase nicht genau kenntlich wird; die anfängliche pockige gerinnselfige Masse ist als kr. fl. II anzusprechen, da ein anderer Übergang (\uparrow) als der zu kr. fl. I nicht bemerkbar wird. Die Strukturänderungen um 145° sind als Phasensprung nicht zu bewerten, sondern als Texturen, bedingt durch allmählich erfolgende Zähigkeitsänderung. Die weiteren Übergänge zu kr. fl. I und am. fl. sind eindeutig.

Fortsetzung der Versuche mit derselben am. Schmelze (\downarrow); bei 159° stellt sich das Szintillieren momentan ein mit dem Übergang zu kr. fl. I; großer Tropfen hellt sich auf und verdunkelt sich einachsig mit leuchtendem, vergänglichem Grenzraum; einige Kreuze treten an kleinem Tropfen auf; bei 148 — 150° Verwandlung; das Szintillieren hört plötzlich auf, die kr. Flüssigkeit verliert ruckartig ihre Beweglichkeit, Pocken und Schrumpfungswülste treten auf mit Pockenschnüren¹⁸⁾, kleine Tropfen mit Kreuz (kr. fl. II) (geht man von hier aus (\uparrow), so findet man die Übergänge zu kr. fl. I und zu am. fl. wie beschrieben wieder); (\downarrow) bei 99 — 104° wächst die I. kr. feste Phase in die Schmelze von kr. fl. II ein (hell, flächig), welche (\uparrow) bei 110 — 113° schmilzt zur kr. fl. Phase im Aussehen von kr. fl. II (aber beim Abkühlen zähle wie eine *Rs*-Phase). Hierbei bleiben einzelne größere oder kleinere Massen von kr. fest II ungeschmolzen und schmelzen höher bei 133 — 136° , wie das primäre Präparat (aus Weingeist kryst.). Geht man von beiden kr. festen Phasen und von den beim Erhitzen ihnen folgenden beiden zähen kr. fl. Massen (\uparrow), so ist ein Unterschied zwischen den kr. fl. Schmelzen nicht nachzuweisen, im besonderen kein weiterer deutlicher Übergangspunkt; nur (\downarrow) bei etwa 106° wird eine Andeutung wahrnehmbar, indem die verwaschenen Kreuze in der Mitte der Massen vergehen zu einachsig gleichförmiger Struktur, doch diese Erscheinung kann bei beiden kr. fl. Massen eintreten und textureller Herkunft sein.

Das Esterphenol-acetat entwickelt also wahrscheinlich nur zwei kr. fl. Phasen neben 2 kr. festen Formen. Die von Kurt Thinius beobachteten

¹⁸⁾ Ch. Kr. Bild 33.

Temperaturpunkte¹⁹⁾ sind richtig, doch ist die Temp. 146° als Übergang von kr. fl. II zu III vielleicht nicht zutreffend gedeutet.

p, p'-Dioxyazobenzol-diacetat, Schmp. 203° (korrig.); nicht kr. fl. oder schwach monotrop kr. fl. (*Pl*-artig, monomorph); 2 kr. feste Formen.

p-Zimtsäureäthylester-azo-p'-phenol-äthyl-carbonat. Bei der Acylierung des Esterazophenols mit Chlorkohlensäure-äthylester sowie mit Benzoylchlorid und Kalilauge war, um die Verseifung des Zimtsäureesters zu verhindern, ein größerer Überschuß an Lauge zu vermeiden. Wir arbeiteten mit 1 1/2 Äquivalent KOH, gelöst in der 50-fachen Menge Wasser, und mit 2 Mol. Säurechlorid auf 1 Mol. Ester-azophenol. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung geschüttelt bei etwa 15—20° und sofort aufgearbeitet bei Entfärbung der Lösung.

Das Äthylcarbonat krystallisiert aus Weingeist in hell orangefarbenen Prismen, erweicht im Röhrchen bei 116°, schmilzt zur trüben Flüssigkeit bei 147° und zur klaren am. Schmelze bei 158°.

0.2135 g Sbst.: 0.5111 g CO₂, 0.1112 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₅N₂. Ber. C 65.2, H 5.5. Gef. C 65.3, H 5.8.

M. B. auf Heiztisch ohne Deckglas: (↑) Substanz erweicht zu einer zähen doppelbrechenden Masse, *Rs*-artig (kr. fl. III), verwandelt sich dann in eine Pocken-Phase, *Bz*-artig (kr. fl. II), in eine schlriere Phasen (*Pl*-Phase (kr. fl. I) und in am. fl. (↓) folgen kr. fl. I (einachsig aufgerichtet), kr. fl. II mit dicht gedrängten Pocken, kr. fl. III mit weit gelagerten Pocken und die kr. feste Phase in Tafeln. Unter Deckglas treten statt der Pocken die marmorierten Schichten auf, die sich durch Verschiebung des Deckglases einachsig aufrichten lassen.

Der Carboxäthyl-azo-ester gibt 3 kr. fl. Phasen.

p, p'-Dioxyazobenzol-bis-äthylcarbonat bildet hellorangefarbene Prismen oder Nadeln aus Alkohol, ist monomorph, enantiotrop kr. fl. (Tropfen und Schlieren, *Pl*-artig). 1. Schmp. 123°; 2. Schmp. 98°. Beim Erkalten der kr. fl. Schmelze treten hintereinander 2 kr. feste Formen auf, die erste hellgelb strahlig, nadelig, die zweite dunkler, gesprenkelt.

p-Zimtsäureäthylester-azo-p'-phenol-benzoat krystallisiert aus absol. Alkohol in orangefarbenen Blättchen, erweicht im Röhrchen bei 140°, fließt zusammen bei 177° (korrig.) und schmilzt klar am. bei 220° (korrig.). Mit konz. Schwefelsäure dunkel kirschrot.

0.2384 g Sbst.: 14.6 ccm N (17.5°, 761 mm).

C₂₄H₂₀O₄N₂. Ber. N 7.0. Gef. N 7.2.

M. B. auf Heiztisch. a) ohne Deckglas: (↑) Substanz erweicht unter Aufhellung und Beibehaltung der Struktur der festen Krystalle zu einer anisotropen zähen Masse, *Rs*-artig (kr. fl. III), dann folgen dicht gedrängte Pocken, *Bz*-artig (kr. fl. II), eine schlriere hellanisotrope Flüssigkeit, *Pl*-artig (kr. fl. I) und die anorphe klare Schmelze. (↓) erscheinen die Übergänge in umgekehrter Reihenfolge. Die Umwandlung von kr. fl. II (mit kleinem Existenzgebiet) in kr. fl. III ist an einer Kontraktion mit Zähigkeits-Zunahme und einem ruckweisen Übergang der dicht gelagerten Pocken von kr. fl. II in die weit gelagerten Pocken von kr. fl. III deutlich kenntlich. In die zähe unterkühlte Masse von kr. fl. III wächst kr. fest I hell strahlig ein und darauf folgt, rascher beim Anwärmen in Sternchen eine II. kr. feste Phase, die mit der primären Substanz (aus Alkohol kryst.) identisch zu sein scheint.

b) Unter Deckglas wiederholen sich die Vorgänge, doch treten die marmorierten Formen an die Stelle der Pocken. Der Übergang von kr. fl. II zu kr. fl. III (↓) bringt

¹⁹⁾ Ztschr. Kristallogr. **79**, 79 [1931]; vergl. K. Herrmann, ebenda (A) **92**, 67 [1935].

wie beim Anisal-*p*-amino-zimtsäure-äthylester keine Strukturänderung in der Marmorierung, doch zieht sich die Schicht etwas zusammen. Durch Bewegung des Deckglases läßt sich kr. fl. II, dann auch kr. fl. III einachsig verdunkeln und klären. kr. fest I wächst kleinkristallin ein; kr. fest II folgt beim gelindem Erwärmen in Sternchen. kr. fest I schmilzt tiefer (Übergang in kr. fl. einachsige Schicht) als kr. fest II (Übergang in kr. fl. marmorierte Schicht). Die Formen „unter Deckglas“ werden zum Teil auch dann erzeugt, wenn man eine sehr dünne Schicht ohne Deckglas herrichtet.

Der Benzoyl-azo-ester gibt 3 enantiotrope kr. fl. Phasen und 2 kr. feste Formen.

p, p'-Dioxyazophenol-dibenzoat ist schwer löslich in Alkohol; krystallisiert aus Benzol in orangefarbenen, gut ausgebildeten dünnen Tafeln, die im durchfallenden Licht fast farblos erscheinen; konz. H_2SO_4 färbt dunkel-gelbrot; monomorph, enantiotrop kr. fl., *Pl*-artig in Tropfen und Schlieren, ein Beweis, daß die beweglichen *Pl*-Formen keineswegs nur von den Phenoläthern, sondern auch von den *o*-Acyl-phenolen herkommen können; 1. Schmp. 268° (korrig.), dunkelrote Schmelze von kr. fl. zu am. fl.; 2. Schmp. 216° von kr. fest zu kr. fl. Die *Pl*-Form des Benzoats wird beim Erkalten und Unterkühlen etwas dicker flüssig, aber ohne jegliche Pocken, doch kann sie eigenartig flächig aussehen, etwas abweichend von den Azophenoläthern.

p-Zimtsäureäthylester-azo-*p*-phenol-benzosulfonat, aus Weingeist orangefarbene Blättchen (Schmp. 110°), ist nicht kr. fl.; die am. Schmelze bleibt lange unterkühlt; konz. Schwefelsäure färbt dunkelbraunrot.

p-Zimtsäureäthylester-azo-*p*-dimethylanilin, aus Weingeist rotbraune Blättchen (Schmp. 164—166°), ist nicht kr. fl.; konz. H_2SO_4 färbt schwarzbraun.

p-Azozimtsäure-ester.

Dimethyl- und Diäthylester gehören mit den bereits kr. fl. skizzierten *p, p'*-Dioxyazobenzol-Derivaten als elterliche Stämme zu den in dieser Abhandlung beschriebenen Kombinationen oder Mischlingen. Für diese Auffassung ist entscheidend, daß der Azozimtsäure-äthylester tatsächlich, wie zu erwarten, keine kr. fl. schlierige *Pl*-Phase bietet, weil ihm der erforderliche Phenolazo-Flügel fehlt. Andererseits fehlen den Azophenoläthern und -estern die kr. fl. *Bz*- und *Rs*-Formen (Pocken, Stäbchen u. a.), welche der Azo-carbonsäure-ester-Flügel bei den Azozimtsäure-estern entwickeln kann²⁰⁾.

Wenn nun in den Mischlingen beide Formen nachgewiesen wurden, die des Azophenols und die des Azozimtsäure-esters, so muß man folgern, daß die eine, die *Pl*-Form, im Mischling wirklich vom Azophenol-Flügel, die andere, die *Bz*- oder *Rs*-Form, sicher vom Azozimtsäure-Flügel herstammt. Da die *Pl*-Formen bei der höheren Temperatur im Mischling (an der Grenze des am. Zustandes) auftreten, so wird hierbei das assoziativ stärkste Bindegelb der Molekel des Mischlings über dem Azophenol-Flügel liegen, und für die bei tieferer Temperatur auftretenden *Bz*- und *Rs*-Formen des Mischlings muß der Azozimtester-Flügel vornehmlich die Bindung vollziehen (Bestimmung der Lage der Bindegelbete). Da nicht anzunehmen ist, daß der Azophenol-Flügel, welcher bei höherer Temperatur ein so großes Bindegelb aufweist, seine Energie bei tieferer Temperatur gänzlich verliert, so wird er auch bei der Bildung der *Bz*- und *Rs*-Formen, wenn diese (↓) auftreten, mitarbeiten, und hieraus ergibt sich die Darlegung am Eingang dieser Abhandlung über die Entstehung der polymorph kr. fl. Formen:

²⁰⁾ Damit soll nicht gesagt sein, daß die Existenz der verschiedenen kr. fl. Formen auf diese Azophenol-Derivate und Azozimtsäure-ester überhaupt beschränkt ist. Im Gegenteil, die hier in Frage stehenden kr. fl. Formen kommen bei allen möglichen organischen Verbindungen vor; vergl. B. 70, 1202 [1937].

(↑) durch stufenweises Ausschalten bestimmter Bindegebiete der ganzen Molekel und (↑) umgekehrt durch stufenweises Eingreifen derselben Bindegebiete bis zur Bindung durch die ganze Molekel²¹⁾.

p-Azobenzaldehyd ist Ausgangsmaterial; Darstellung nach Vorländer und Walter Lützkendorf²²⁾: In eine heiße Lösung bzw. Aufschämmung von 30 g *p*-Nitro-benzylalkohol in 1 l Wasser wird eine heiße Lösung von 30 g Arsenik in 500 ccm 10-proz. wäsr. Kalilauge gegossen. Beim Kochen der Mischung am Kühler entsteht sehr bald ein gelber, seidig krystalliner Niederschlag, der sich vermehrt und allmählich gelbrot färbt. Nach 1- bis 1½-stdg. Kochen wird der Niederschlag von *p*-Azobenzaldehyd filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus kochendem Eisessig umkrystallisiert; rote glänzende Blättchen, Schmp. 236—238° (korr.)²³⁾. Das alkalische Filtrat vom gelbroten Niederschlag (ohne Waschwasser) versetzt man nochmals mit einer frischen alkalischen Lösung von 5 bis 10 g Arsenik in 10-proz. Kalilauge und gewinnt nach dem Kochen eine zweite, kleinere Portion Azobenzaldehyd. Erhalten im ganzen 18 g aus Eisessig krystallisierten Aldehyd. Bei etwa 225° beginnt er zu sublimieren; über den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiert er in langen Prismen; nicht kr. fl., auch nicht in Mischung mit *p*-Azoxy-benzaldehyd; löslich in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton, Chloroform, Pyridin, Monochlorbenzol, Nitrobenzol, Benzol; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren; konz. Schwefelsäure gibt rotbraune Färbung.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 70.6, H 4.2, N 11.8.
Gef., 70.5, 70.2, „ 4.3, 4.6, „, 11.9, 11.4, 11.8.

Mol.-Gew. ber. 238; gef. in siedendem Chloroform 246, 250.

p-Azobenzal-dimalonsäure. Durch 12-stdg. Erhitzen von *p*-Azobenzaldehyd (2.5 g) mit Malonsäure (2.5 g) und Eisessig (10 ccm) auf 95—100° gewinnt man nach Versuchen von Kurt Eulner²⁴⁾ Azobenzal-dimalonsäure, wenn man das orangefarbene Reaktionsprodukt mit warmer Sodalösung auszieht, die Lösung mit verd. HCl fällt und den Niederschlag mit Wasser wäscht; rotoranges Pulver, undeutlich krystallin; kaum unzersetzt schmelzbar.

$C_{20}H_{14}O_8N_2$. Ber. C 58.5, H 3.4, Äquiv.-Gew. 102.5.
Gef., 58.0, „ 3.8, „, 104, 109.

p-Azozimtsäure: Durch 2-stdg. Erhitzen des Azobenzaldehyds (14 g) mit Malonsäure (20 g) und Pyridin (140 ccm) oder durch Erhitzen der Azobenzalmalonsäure mit Pyridin über freier Flamme erhält man die durch Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigte Azozimtsäure (14.5 g) als bräunliches Pulver; lässt sich nicht gut umkrystallisieren; schmilzt kr. fl. bei etwa 290° (auffallend beweglich, keine Pocken) und zersetzt sich vollständig beim Versuch, (↑) bis zur am. Schmelze vorzudringen (supra kr. fl.)²⁵⁾.

²¹⁾ Auf die Möglichkeit der Deutung durch ein Kraftlinien-Feld zwischen den Molekülen, das sich verschieben kann unter Verdichtung des Feldes über einzelnen bestimmten Abschnitten der Molekel, sei hingewiesen; Vorländer, B. **36**, 1488 [1903].

²²⁾ Dissertation. Halle 1922.

²³⁾ Freundler, Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 1360 [1902] (C. **1902** II, 195); Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 453 (C. **1904** I, 1497); Alway u. Bonner, Journ. Amer. chem. Soc. **27**, 1119 [1905] (C. **1905** II, 1091).

²⁴⁾ Dissertation. Halle 1930. Azobenzaldehyd lässt sich leicht mit arom. Aminen kondensieren, die kr. fl. theoretisch von Bedeutung sind.

²⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **1933**, 902; Naturwiss. **1936**, 113.

Ein ähnliches Ergebnis bringt die Perkinsche Synthese mittels 1 g *p*-Azobenzaldehyds, 1.2 g entwässerten Natriumacetats und 6 g Essigsäureanhydrids bei 14—15-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 100—145°. Aus dem mit Wasser abgeschiedenen, gewaschenen und getrockneten Rohprodukt wurde die Säure mit kochendem Toluol ausgezogen (erhalten 0.7 g), da sie mit Alkalien in heißem Wasser schwerlösliche Salze gibt.

p-Azozimtsäure-chlorid entsteht beim 2-stdg. Kochen von 3 g Azozimtsäure mit 90 g Thionylchlorid unter Rückfluß. Nach dem Abdampfen des Thionylchlorids hinterläßt die dunkelrote Lösung das rohe Azochlorid krystallinisch. Dieses wurde weiter verarbeitet auf

p-Azozimtsäure-diäthylester durch Kochen mit der 15-fachen Menge absol. Alkohols unter Zusatz von Calciumcarbonat. Der Äthylester krystallisiert beim Erkalten und Abdunsten der heiß filtrierten Lösung aus; umkrystallisiert aus Aceton und zuletzt mehrfach aus Weingeist; gelbrote Blättchen, auch dunkelrote vollflächige Tafeln; erweichen im Röhrchen (↑) bei 157° zu zähem Harz, das mit steigender Temperatur mehr und mehr durchscheinend wird; bei 240° (korrig.) laufen die einzelnen, an der Wand klebenden Teilchen plötzlich zu klarer dünnflüssiger am. Schmelze zusammen; (↓) fällt bei 239° (ohne Unterkühlung der am. Flüssigkeit) das kr. fl. Öl ein, das nach vorübergehender Erscheinung der sogenannten „Kugeln“ beim weiteren Erkalten ohne scharfen Umwandlungspunkt in wolkiges Harz übergeht; erstarrt kr. fest bei 138—140° orangefarben.

Die roten, gut gewachsenen Tafeln (mit violettem Oberflächenreflex) aus Weingeist sind stark pleochroatisch (dunkelrot bis hellbräunlich gelb). Neben ihnen treten beim Verdunsten des Alkohols bräunlich gelbe Flocken auf (mikroskopisch bräunlicher Nadelfilz), die aber mit den roten Tafeln dem Schmelzpunkt zufolge identisch sind; konz. Schwefelsäure färbt blutrot.

0.1255 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 4.898 mg Sbst.: 12.50 mg CO₂, 2.57 mg H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 755 mm). — 3.144 mg Sbst.: 0.216 ccm N (26°, 750 mm).

C₂₂H₂₂O₄N₂. Ber. C 69.8, H 5.8, N 7.4.
Gef. „, 69.8, 69.6, „, 6.0, 5.9, „, 7.7, 7.5.

M. B. a) ohne Deckglas im Mikro-Heizofen: Die prismatisch tafeligen Krystalle erleiden (↑) bei 150—153° eine Änderung unter Bewegung und ziehen sich gegen 156° zu einer wulstigen, stellenweise marmorierten oder gerinnelseligen, sehr zähnen doppelbrechenden Masse zusammen, die den Eindruck einer kr. fl. *Rs*-Phase macht; kleinere Partikel sind einachsig aufgerichtet. Mit steigender Temperatur tritt die Marmorierung (Stäbchen) deutlicher hervor unter geringer Abnahme der Zähigkeit. Die zähnen Wulste bleiben bis zu wenigen Temperaturgraden vor dem Schmelzen zur Amorphie bei 236° erhalten; hier entstehen dicht gelagerte, bewegliche Pocken unter Verflüssigung der wulstigen Massen kurz vor dem Übergang zu am. fl. Keine kr. fl. *Pl*-Phase wird sichtbar, weder (↑) noch (↓). (↓) fallen die dichten Pocken sofort hinter am. fl. ein und werden unter Bildung von Pockenschnüren in einachsiger Grundmasse bald zähflüssiger; auch Schrumpfungswulste werden sichtbar. Nach starker Unterkühlung erscheint kr. fest I, und beim Anwärmen wächst darüber kr. fest II hin; beide festen Phasen sind tafelig. Leider ließ sich kr. fest I nicht zum Schmelzen bringen, ehe es von kr. fest II verzehrt wird; vielleicht hätte man dann die früher beschriebenen Erscheinungen²⁶⁾ an einem anderen, wahrscheinlich weniger reinen Präparat von Azozimtsäure-diäthylester (aus Diazozimtester und Kupferoxydul-Ammoniak, Schmp. 155° und 233°) wiederfinden können. Kr. fest II schmilzt (↑) kr. fl. zähe grießelig wie die primären Tafeln. Der

²⁶⁾ Peter Hansen, Dissertat. Halle, 1907; B. 40, 1427 [1907].

vorliegende Azo-diäthylester ist also monomorph kr. fl. vielleicht nur *Rs*-artig und zeigt 2 kr. feste Phasen; für eine kr. fl. etwas beweglichere *Bz*-Phase könnte kaum innerhalb der 2—3° vor dem Schmelzen zur Amorphe Platz sein.

b) mit Deckglas auf Mikro-Heiztisch: Die einmal aufgeschmolzene und wieder erstarrte Schicht ist tafelig und hat kreuzweise Risse. (↑) ist die entstehende kr. fl. Phase so zähe, daß selbst diese Risse und Spalten innerhalb der einachsigen kr. fl. Schicht nicht wie gewöhnlich ausheilen, sondern erhalten bleiben bis nahe an den Übergangspunkt zur Amorphe. (↓) erscheinen hinter der am. Phase sofort die marmorierte kr. fl. Phase und zuletzt die beiden kr. festen Phasen. Eine kr. fl. *Pl*-Phase wird auch hier nicht sichtbar.

p-Azozimtsäure-di-*n*-propylester, ebenso dargestellt wie der Äthylester, orangefarbene Tafeln oder Blättchen aus Aceton; Schmp. 120° und 209° (korr.) bietet das gleiche kr. fl. Verhalten und die beiden kr. festen Phasen wie der Äthylester, dagegen zeigt der *p*-Azozimtsäure-dimethylester, welcher aus XyloI in gelbroten prismatischen Tafeln oder Blättchen krystallisiert und bei 237° und 249° (korr.) schmilzt, 2 kr. fl. Formen, wahrscheinlich 1 *Rs*- und 1 *Bz*-Phase; Übergang enantiotrop bei etwa 246°. Die Umwandlung in die 2. kr. feste Phase erfolgt beim Anwärmen der primären Tafeln (aus XyloI kryst.).

Rückblick.

Die kr. fl. Eigenschaften des Azozimtsäure-dimethylesters sind auf das kleine Temperaturgebiet von 11° beschränkt und kommen vielleicht deswegen bei der Paarung mit dem sehr schwach monotrop kr. fl. Azoanisol im nicht oder nur latent kr. fl. Mischling, dem Anisolazo-zimtsäure-methyl-ester, nicht zur Entfaltung; wohl auch, weil der Abstand zwischen dem Schmelzpunkt des Azoanisols (Schmp. von kr. fest zu am. fl. 164°) und dem des Azozimtsäure-dimethylesters (237° und 249°) zu groß ist. Man vergleiche hiermit den Effekt bei der Paarung des gut monotrop kr. fl. Azophenetols (Schmp. 153° und 160°) mit dem stark enantiotrop kr. fl. Azozimtsäure-diäthylester (kr. fl. Existenzgebiet von 157° bis 239° = 82°) im Mischling, dem Phenetolazo-zimtsäure-äthylester (kr. fl. Existenzgebiet von 109° bis 159° = 50°), der in sehr bemerkenswerter Weise beim Vergleich mit den Eltern eine Schmelzpunktserniedrigung bezüglich beider Grenzübergänge aufweist. Diese Erniedrigung ist nicht entscheidend für die Formgebung, denn im Zimtsäureäthylester-azophenol-äthylcarbonat (Mischling Schmp. 116° und 158°; 1. Elter Schmp. 157° und 239°, 2. Elter Schmp. 98° und 123°) liegen die beiden Schmelzpunkte des Mischlings zwischen denen der Eltern, wobei zu beachten bleibt, daß infolge der Unterschiede im Übergang von und zu verschiedenen Formen auch die Schmelzpunkte hier nicht exakt zu vergleichen sind. Zimtsäureäthylester-azo-phenolbenzoat schließt sich in seinem Verhalten dem Zimtsäureäthylester-azophenetol mit Schmelzpunkts-Erniedrigung an: Mischling Schmp. 140° und 220°; 1. Elter 157° und 239°, 2. Elter 216° und 268°. Es ist ersichtlich, daß gerade in den letzten drei Mischlingen, bei denen 3 kr. fl. Phasen mit Sicherheit nachzuweisen sind, entweder bei beiden Eltern stark kr. fl. Anlagen, oder wenigstens bei einem stark, beim anderen deutlich kr. fl. Anlagen vorhanden sind.

Bei zahlreichen Versuchen über die verschiedene innermolekulare Mischbarkeit unter möglichster Ausschaltung kr. fl. Eigenschaften hat sich ergeben, daß ebenso wie bei einer gewöhnlichen Mischung von 2 Stoffen auch im Mischling verschiedene Zustände — darunter auch isotaktische Schmelzpunkts-Erniedrigungen — möglich sind.