

**285. Daniel Vorländer: Schmelzpunkts-Erniedrigung durch gemischte Struktur der Molekeln von krystallin festen und krystallin flüssigen Substanzen, bearbeitet mit Karl Ost.**

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

(Eingegangen am 2. Juli 1938.)

Bei der Bestimmung von Schmelzpunkten der *p*-Phenetol-*p*-azoxybenzoesäure und deren Verbindungen, welche man als Kombinationen oder als Mischlinge aus Verbindungen der *p*-Azoxybenzoesäure und aus *p*-Azoxyphenetol auffassen kann, treten verschiedene Erscheinungen<sup>1)</sup> auf:

1. Fall: Die Schmelzpunkte der Mischlinge, der Alkylester der *p*-Phenetol-azoxybenzoesäure, können tiefer liegen als die Schmelzpunkte von jedem der beiden Eltern, nämlich von den entsprechenden Dialkylestern der *p*-Azoxybenzoesäure und vom *p*-Azoxyphenetol. Diese Erniedrigung der Schmelzpunkte erstreckt sich auf die beiden Angeli-Isomeren der Ester der Phenetolazoxybenzoesäure, auf Methyl-, Äthyl-, Thioäthylester (nicht auf Phenylester).

2. Fall: Die Schmelzpunkte der Mischlinge, der zwei isomeren *p*-Phenetol-azoxybenzoesäuren selbst und deren isomeren Amiden und Aniliden, liegen zwischen den Schmelzpunkten der beiden Eltern, des *p*-Azoxyphenetols und der freien *p*-Azoxybenzoesäure bzw. des Diamids und Dianilids dieser Säure.

Denkbar ist nun noch, wenn man von einzelnen Beispielen absieht, in denen der Schmp. des Mischlings mit dem eines Elters zusammenfällt, der

3. Fall, in dem der Schmelzpunkt des Mischlings höher liegt als jeder der Schmelzpunkte von beiden Eltern: Dieser Fall ist bei den Verbindungen der *p*-Phenetol-azoxybenzoesäure bisher nicht gefunden worden.

Beschränkt man die Betrachtung auf Mischlinge, bei denen zwei Eltern oder Stämme vorherrschen wie in vorstehenden Beispielen, so ist der 1. Fall der besonderen Beachtung wert. Allerdings sieht man schon bei flüchtigem Überblick über das Gesamtgebiet der Chemie, daß einfache, allgemein gültige Gesetze oder Regeln kaum zu erwarten sind. Die Natur arbeitet mit Mannigfaltigkeiten.

Bei den anorganischen Verbindungen gestatten die Legierungen der einatomigen Metalle mit ihren Schmelzpunkts-Erniedrigungen (Na + K, Na + Cs u. a.) keinen strengen Vergleich mit den skizzierten organischen Verbindungen. Leichter findet man etwa Beispiele für den 2. und 3. Fall: Dimorphes Jodmonochlorid, Schmp. +27° und +14°; dazu Jod +114° und Chlor -102°. — Kupfer I-bromid, Schmp. +488°; dazu Kupfer +1083° und Brom -7.3°. — Cyanchlorid, Schmp. -5°; dazu Dicyan -34° und Chlor -102°. — Cyanbromid, Schmp. +52°; dazu Dicyan -34° und Brom -7.3°. Die Zahl der Überhöhungen der Schmelzpunkte nach dem 3. Schmelzfall bei Metalloxyden, Sulfiden, Haloiden u. a. ist außerordentlich groß, wobei auffällt, daß viele anorganische Verbindungen suprakrystallin unschmelzbar oder unter Zersetzung sehr hoch schmelzbar sind, doch nicht völlig im selben Stil wie die organischen, suprakrystallinen Verbindungen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> D. Vorländer u. A. Frölich, B. **67**, 1556 [1934]; Annelotte Frölich, Dissertat. Halle, 1934; D. Vorländer, Ztschr. Kristallogr. **79**, 287 [1931]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 914.

<sup>2)</sup> Naturwiss. **24**, 113 [1936]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 902; Ztschr. physik. Chem. **105**, 252 [1923].

Unter den aliphatischen Verbindungen sind kaum Beispiele für den 1. Fall der Schmp.-Erniedrigung, doch sehr viele für den 2. Fall bei Mischlingen zu finden. Die Mischlinge von freien Carbonsäuren folgen alle dem 2. Fall, wie die beiden *p*-Phenetolazoxy-benzoesäuren, während die Ester einige Anlagen für den 1. Fall zeigen. Es ergaben sich keine einfachen Beziehungen zwischen Molekelgestalt und verschiedenartigen Schmelz-Fällen, doch einige Einblicke in das assoziative Wesen der Molekeln.

Man kann sich vorstellen, daß z. B. die Lage des Schmelzpunkts der Essigsäure zwischen dem der Oxalsäure und des Äthans von der Natur der Säure und des Kohlenwasserstoffs abhänge, und müßte die vielen still liegenden Schmelzpunkte der Verbindungen vom 2. Schmelz-Fall in Bewegung setzen, um da einen Einblick zu gewinnen.

L. Halberstadt hat 59 aliphatische, hydroaromatische und aromatische Dicarbonsäuren mit deren Mono- und Dialkylestern bezüglich der Schmelzpunkte nebst anderen physikalischen Eigenschaften zusammengestellt, unter denen nur zwei Dicarbonsäuren sich befanden, Oxalsäure und Succinylbernsteinsäure, bei denen einzelne Monoalkylester vielleicht nach dem 1. Fall tiefer schmelzen als die Dialkylester und die Dicarbonsäuren selbst; im übrigen herrscht der 2. Fall vor: Die Schmelzpunkte der Monoalkylester liegen zwischen denen der Dialkylester und der Dicarbonsäuren.

Im Vergleich mit den Eltern haben alle Mischlinge gemeinsam: die relativ größere Dissymmetrie der Molekeln. Bei unverzweigten aliphatischen Ketten und *p*-disubstituierten Benzolderivaten ist diese Dissymmetrie im wesentlichen eine axiale, denn sie erstreckt sich auf ungleiche Verteilung der Kettenglieder in Richtung der Hauptachse der Molekel. Wenn nun mit der Schmelzpunkts-Erniedrigung eine Sonderheit im 1. Fall hervortritt, so könnte dies in den Vorgängen der krystallinen Assoziation liegen, in Unterschieden zwischen der Art der Addition oder der Bindung der Molekeln von Eltern miteinander und von Mischlingen untereinander. Der Dissymmetrie der Molekeln würden die Symmetrie-Verhältnisse der Krystallgitter folgen.

Auf diese alten Wege der Betrachtung und Forschung führen bereits die wenigen oben angeführten Beispiele. Auffallend große Schmelzpunkts-Erniedrigungen geben die aromatischen Mischlinge, z. B. aus Estern der *p*-Azo-zimtsäure und Äthern des *p*-Azo-phenols<sup>3)</sup>, sowie die Mischlinge vom Charakter der Aryliden-*p*-aminozimtsäureester<sup>4)</sup>; durch  $\alpha$ - und durch  $\beta$ -Alkylierung läßt sich nachweisen, wie die Schmelzpunkte durch dissymmetrische Gestaltung der Seitenketten weiterhin erniedrigt werden können, so daß Verbindungen dieser und ähnlicher Art sich in amorpher oder kr. fl. Schmelze weitgehend unterkühlen lassen, bis sie schließlich die unterkrystalline Dauerform amorpher oder krystalliner Harze und Lacke annehmen<sup>5)</sup>. Zum 1. Fall der Schmelzpunkts-Erniedrigung gehören Phenoläther und Alkylester der Carbonsäuren, die nachweislich schwach assoziiert sind, und zum 2. Fall treten die stärker assoziierten freien Carbonsäuren, ihre Säureanilide und Amide. Die stark assoziative Wirkung des Carboxyls erreicht in den freien unverzweigten Dicarbonsäuren und deren Diamiden einen Höhepunkt: die Verbindungen aromatischer Herkunft oder in Verkoppelung mit Doppelbindungen können suprakrystallin unschmelzbar oder bei hoher Temperatur zersetzlich werden, ein Zeichen, daß der assoziative Zusammenhalt der Molekeln untereinander im Krystallgitter sehr groß ist, stärker als der der Atome innerhalb der Molekeln.

Denkt man sich die beiden Einflüsse, den der dissymmetrischen Gestalt der Mischlinge und den der krystallinen Asso-

<sup>3)</sup> B. 70, 2096 [1937].

<sup>4)</sup> B. 71, 501 [1938].

<sup>5)</sup> Ztschr. physik. Chem. 105, 246 [1923]; Ztschr. angew. Chem. 43, 13 [1930]; B. 62, 2863 [1929]; 68, 2269 [1935]; Trans. Faraday Soc. 1933, 909.

ziation der Molekeln zusammenwirkend, so kann die Schmelzpunkts-Erniedrigung im 1. Schmelz-Falle (bei Phenoläthern und Säureestern) dadurch zustande kommen, daß der krystalline assoziative Zusammenhalt hier geringer ist und zurücktritt gegenüber den dann herrschenden, den Schmelzpunkt erniedrigenden Äußerungen der dissymmetrischen Gestaltung. Ein solcher Gedanke ist experimentell zu fassen; man muß sehen, wohin er führt.

### Experimentelle Richtungen und Ergebnisse.

Ein Mischling ( $x-y$ ) aus 50 Mol.-% beider Eltern ( $x-x$  u.  $y-y$ ) ist isomer mit einem eutektischen Gemenge von 50 Mol.-% derselben 2 Eltern. Hierbei ist die Erwägung, daß die Schmelzpunkts-Erniedrigung bei Mischlingen als Folge einer Verunreinigung oder einer heterogenen Beimischung verschiedener Verbindungen anzusehen wäre, zwar präparativ dauernd kritisch zu berücksichtigen, doch zu verwerfen. In unseren experimentell ausführlich behandelten Beispielen von Mischlingen liegen solche heterogenen Gemische keinesfalls vor, sondern die molekular-strukturellen Eigenschaften der beiden Eltern sind in jedem der Mischlinge zu einer einheitlichen Molekel vereinigt. Im Gegensatz zu dem Eutektikum des Eltern-Gemenges könnte man von einem Mischlings-Eutektikum sprechen, das der Kürze wegen Isotektikum genannt werden soll.

Die Möglichkeit, daß die verschiedenen Teile des Mischlings innerhalb der Molekel miteinander assoziiert sein und gleichsam eine innermolekulare Mischbarkeit haben könnten, welche im Zusammenhang stehen würde mit den äußeren, zwischen den Molekeln im Krystall bestehenden Bindungen, führt notwendig zu Vergleichen von Schmelzpunkten der Mischlinge mit denen der Gemenge der beiden Eltern und zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen von Gemengen der Eltern miteinander und der Eltern mit den Mischlingen. Hierbei zeigen sich Äußerungen der Assoziations- und Gitter-Verwandtschaft, zusammengefaßt in dem Wort Struktur-Verwandtschaft. Daß die verschiedenen, im Mischling vereinigten Stämme sich gegenseitig beeinflussen, ist zweifellos zutreffend, doch läßt sich ein solcher Einfluß von dem äußeren Bindungsfeld getrennt kaum erfassen.

Grundlegende Untersuchungen auf diesem Gebiete der organischen Chemie haben P. Pascal und L. Normand<sup>6)</sup>, in jüngster Zeit H. Lettré und Mitarbb.<sup>7)</sup> veröffentlicht, ferner mit Rücksicht auf krystalline Flüssigkeiten R. Schenck<sup>8)</sup>, A. C. de Kock<sup>9)</sup>, A. Prins<sup>10)</sup>, A. Bogojawlensky und N. Winogradow<sup>11)</sup> sowie R. Walter<sup>12)</sup>.

### Schmelzpunkts-Erniedrigungen beim Übergang von den festen Krystallen zur amorphen Schmelze.

Diese können im 1. Schmelz-Falle sehr bedeutend sein, wie folgende Beispiele zeigen:

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 151, 207, 878 [1913]; C. **1913** I, 615, 1162, 1486; **1913** II, 1724; **1914** II, 880; **1920** II, 342; **1924** I, 5.

<sup>7)</sup> B. **69**, 1152 [1936]; **70**, 1410 [1937]; **71**, 46, 1225 [1938].

<sup>8)</sup> „Kryst. Flüssigkeiten“, Leipzig, Engelmann, 1905.

<sup>9)</sup> Ztschr. physik. Chem. **48**, 129 [1904].

<sup>10)</sup> Ztschr. physik. Chem. **67**, 689 [1909].

<sup>11)</sup> Ztschr. physik. Chem. **60**, 433 [1907]; **64**, 230 [1908].

<sup>12)</sup> B. **58**, 2303 [1925].

Tafel 1.

Nr.	Eltern		Mischling Schmp. °
	Schmp. °	Schmp. °	
1.	<i>p</i> -Azo-phenetol 160	<i>p</i> -Azo-anisol 164	<i>p</i> -Phenetol-azo- <i>p</i> -anisol 135—136
2.	<i>p</i> -Azo-phenetol 160	<i>p</i> -Azo-benzoesäure-äthyl- ester 146	<i>p</i> -Phenetol-azo- <i>p</i> -benzoe- säureäthylester 119
3.	Hydrochinon-diäthyläther 72	Hydrochinon-dimethyl- äther 56	Hydrochinon-methyl-äthyl- äther 38—39
4.	<i>p</i> -Dichlor-benzol 53	Terephthalsäure-diäthyl- ester 44	<i>p</i> -Chlor-benzoesäure-äthyl- ester (flüssig)
5.	<i>p</i> -Azo-phenol 218	<i>p</i> -Azo-anisol 164	Anisol- <i>p</i> -azo-phenol 142
6.	<i>p</i> -Azo-phenol 218	<i>p</i> -Azo-phenetol 160	Phenetol- <i>p</i> -azo-phenol 126
7.	<i>p</i> -Äthoxy-benzal- <i>p</i> - phenetidin 149	Anisal- <i>p</i> -anisidin 147	{ <i>p</i> -Äthoxy-benzal-anisidin 123 Anisal- <i>p</i> -phenetidin 129

Nicht nur bei *para*-Disubstitutionsprodukten, sondern auch, allerdings seltener, bei *meta*- und *ortho*-Verbindungen des Benzols treten Schmelzpunkts-Erniedrigungen auf (z. B. *m*-Jodphenolmethyläther, *m*-Aminobenzoesäure-methylester, *m*-Jodnitrobenzol, *m*- und *o*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Nitrophenol und dessen Benzoat).

Dem Einwand ist zu begegnen, daß der Mischling etwa zum Teil beim Schmelzen zerrissen und in ein äquimolekulares Gemenge der beiden Eltern umgewandelt werde, oder daß umgekehrt die Eltern beim Schmelzen in den Mischling übergehen könnten. Solche Vorgänge sind in unseren Beispielen ausgeschlossen, denn man kann zeigen, daß der Mischling als einheitliches chemisches Individuum beim längeren Schmelzen bleibt, wie er ist, und nicht in das eutektische Gemenge der beiden Eltern übergeht. Das letztere Gemenge ist durch Krystallisation aus Lösungsmitteln in die beiden Eltern zu zerlegen, im Gegensatz zu dem nicht spaltbaren isotektischen Mischling. Eine Umätherung zwischen Methyl und Äthyl in Beispiel Nr. 1, 3 u. 7 oder ein Austausch der Aryliden-Reste in Nr. 7 findet innerhalb der Dauer und Temperatur unserer Schmelzversuche nicht statt.

Zu Beispiel Nr. 1: Die *p*-Azo-phenoläther lassen sich in einwandfreier, einheitlicher Form und in beliebiger Menge herstellen, nicht durch Reduktion der Nitrophenoläther, denn hier bilden sich Gemische von Azo- und Azoxykörpern in schlechter Ausbeute, sondern: durch Diazotierung von *p*-Anisidin bzw. *p*-Phenetidin in verd. gekühlter salzsaurer Lösung (—5°), Eintropfen der Diazoniumsalzlösungen in gekühlte alkalische Phenollösung, etwa 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. Amin, um die Bildung von *o*-, *p*-Bisphenetol(bzw. -Anisol)-azo-phenol zu vermeiden, Ausfällen des Anisol-azo-bzw. Phenetol-azophenols<sup>13)</sup> mit Essigsäure, Umkrystallisieren der Phenolätherazophenole aus Eisessig und Alkylierung derselben (je 1/10 Mol) in verdünnten alkalisch-

<sup>13)</sup> M. Krause, B. **32**, 124 [1899]; J. T. Hewitt, T. S. Moore u. A. E. Pitt, B. **31**, 2119 [1898].

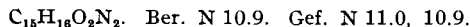
wäßrigen Lösungen ( $\frac{1}{5}$  Mol NaOH in 200 ccm  $H_2O$ ) durch 2-stdg. Schütteln mit  $\frac{1}{5}$  Mol Dimethylsulfat bzw. Diäthylsulfat u. a. bei etwa 30°. Den gemischten Methyl-äthyl-*p*-azo-phenoläther kann man durch Äthylierung von Anisolazophenol und durch Methylierung von Phenetolazophenol in wäßriger alkalischer Lösung nach dem Schüttelverfahren mit den Dialkylsulfaten gewinnen; Anisol-azophenol-äthyläther und Phenetolazophenol-methyläther<sup>14)</sup> erwiesen sich als identisch.

Bei den genannten Azophenoläthern verschwindet die Dimorphie im kr. fl. Gebiet, die bei den Estern der Phenetolazoxybenzoesäure bedeutsam ist; auf kr. festem Gebiet existieren dimorphe Formen, aber die 1. Formen sind gegenüber den gewöhnlichen stabilen 2. Formen monotrop (mo), sehr instabil, so daß die Übersichtlichkeit der Schmelzdiagramme von kr. fest zu am. fl. mit den 2. Formen vorzüglich ist. Stereoisomere Formen kamen bisher nicht vor. Die im folgenden beschriebenen Verbindungen sind sämtlich als *trans*-Formen zu bezeichnen, da sie kr. fl. sein können<sup>15)</sup>. Man hat wie bei den kr. fl. *p*-Azoxy-phenoläthern den Eindruck, als ob die Bildung der gewinkelten *cis*-Formen durch *para*-Substitution und durch die gesteigerte Richtung der Molekel in eine Linie zurückgedrängt würde zugunsten der *trans*-Formen.

*p*-Azo-anisol kryst. aus Methanol Schmp. kr. fest ( $\uparrow$ ) zu am. fl. bei 163,5°; kryst. aus Aceton Schmp. ( $\uparrow$ ) zu am. fl. bei 164°; kryst. aus Benzol, wie bei Methanol. Von der am. Schmelze unterkühlt ( $\downarrow$ ) kr. fest bei 134—144°. Ein geringes Sintern vor dem Schmelzen der festen Krystalle verschwindet gewöhnlich nach dem erstmaligen Schmelzen und Wiedererstarren im Heizbad. Die mo. kr. fl. schlierige, oft einachsige aufgerichtete Phase läßt sich durch Unterkühlung der am. Schmelze im Schmelzröhrchen bei langsamem Erkalten im Heizbade nicht erreichen; mikroskopisch an kleinen Tropfen (ohne Deckglas) ist sie leicht erkennbar; ferner werden 2 kr. feste Formen sichtbar, prismatisch und tafelig, I in II überführbar durch Erwärmen. Durch Extrapolation findet man aus den Schmelzkurven von Gemengen (Abbild. 1 und 2) den Übergang kr. fl. zu am. fl. bei etwa 110° (nach Bogojawlensky und Winogradow bei 108°).

*p*-Azo-phenetol kryst. aus Alkohol Schmp. kr. fest ( $\uparrow$ ) zu am. fl. bei 160°; kryst. aus Benzol Schmp. ( $\uparrow$ ) zu am. fl. bei 159—160°; kryst. aus Benzol-Alkohol Schmp. 159°. Von der am. Schmelze ( $\downarrow$ ) zu kr. fl. schlierig, beweglich bei 153—154°; von kr. fl. ( $\uparrow$ ) zu am. fl. 153,5°; erstarrt zuweilen plötzlich aus der am. Schmelze kr. fest bei 154°; aus der kr. fl. Schmelze unterkühlt ( $\downarrow$ ) zu kr. fest bei 136—147°. Steigerung der kr. fl. Eigenschaften durch Wirkung des Äthyls: die kr. fl. Schmelze ist mo. ( $\downarrow$ ) im Schmelzröhrchen beim Erkalten im Heizbade leicht zu erreichen (vergl. *p*-Azo-anisol); 2 kr. feste Formen treten gelegentlich auf, wie bei Azoanisol<sup>16)</sup>. Ein Gemenge von Azoanisol und Azophenetol läßt sich durch Umkrystallisation aus Aceton in die Partner zerlegen.

*p*-Phenetol-azo-*p*-anisol kryst. aus Benzol Schmp. von kr. fest ( $\uparrow$ ) zu am. fl. bei 135—136°. Von der am. Schmelze ( $\downarrow$ ) kr. fl. schlierig beweglich bei 130—131°; von kr. fl. ( $\uparrow$ ) zu am. fl. bei 130—131°. Erstarrt aus der kr. fl. Schmelze ( $\downarrow$ ) unterkühlt bei 113—125°.



Die kr. fl. beweglichen Schmelzen der *p*-Azo-phenoläther gehören ebenso wie die der *p*-Azoxy-phenoläther zu den *PI*-Formen<sup>17)</sup>; ihre am. und kr. fl. Schmelzen lassen sich beim Erkalten im Schmelzröhrchen mit Bezug auf die Ausscheidung fester Krystalle mehr oder weniger unterkühlen. Dagegen tritt die kr. fl. Schmelze beim Erkalten der am. Schmelze regelmäßig ohne wesentliche Unterkühlung der letzteren ( $\downarrow$ ) innerhalb 1° pünktlich auf, so daß hier gleichgültig bleibt, ob man den sehr scharf zu beobachtenden Klärungspunkt, den Übergang von kr. fl. zu am. fl. ( $\downarrow$ ) oder

<sup>14)</sup> R. Wilke, Dissertat. Halle, 1909 (zur Acylierung der Azophenole mit Säurechlorid arbeitet man am besten in Benzol-Pyridin-Mischung).

<sup>15)</sup> Ztschr. physik. Chem. **105**, 225 [1923]; B. **68**, 454 [1935].

<sup>16)</sup> F. Dreyer u. Th. Rotarski, Ztschr. physik. Chem. **54**, 353 [1906].

<sup>17)</sup> B. **70**, 1204 [1937].

(↑) ermittelt. Die gleiche Erscheinung ist bereits von A. C. de Kock<sup>18)</sup> beobachtet und genauer untersucht worden; wir fanden sie auch bei den *Pl*-Formen der *p,p'*-Di-alkoxy-benzalaniline, vielleicht etwas weniger vortretend bei den *Bz*-Formen der Säureester.

Zu Beispiel Nr. 2: *p*-Phenetol-*p*-azo-benzoesäureäthylester wird dargestellt aus diazotiertem *p*-Amino-benzoesäureäthylester durch Kuppelung mit Phenol und durch Äthylierung, oder auch in anderer Reihenfolge aus diazotierter *p*-Amino-benzoesäure durch Kuppelung mit Phenol, durch Äthylierung der Phenolazoesäure in alkalischer wäßriger Lösung mit Diäthylsulfat oder durch Kochen mit alkohol. Brom-äthyl<sup>19)</sup> und zuletzt durch Esterifizierung der Phenetolazobenzoesäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure, oder aus dem Säurechlorid und absol. Alkohol. Der Äthylester kristallisiert aus heißem Alkohol in gelben oder rot-orange Blättchen und schmilzt bei 119°; er ist meist latent, gelegentlich an kleinen Tröpfchen mo. kr. fl.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ . Ber. C 68.4, H 6.1, N 9.4. Gef. C 68.3, H 6.5, N 9.6.

Die Phenetol-*p*-azo-benzoesäure bildet aus Aceton oder Eisessig bräunlich-rote abgeflachte Nadelchen, wohl auch deren Büschel, die enantiotrop (en.) kr. fl. bei 215—217° und am. fl. klar bei 254—257° schmelzen, also im Gegensatz zum Äthylester weit oberhalb vom Schmelzpunkt des *p*-Azo-phenetols und natürlich unterhalb der suprakristallinen, unschmelzbaren *p*-Azo-benzoesäure (2. Schmelz-Fall).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ . Ber. C 66.6, H 5.2, N 10.4. Gef. C 66.9, H 5.4, N 10.6.

Die Säure läßt sich mit Thionylchlorid in das Säurechlorid und weiterhin in zahllose Derivate, Ester, Acide, Ketone u. a. verwandeln, die oft sehr charakteristisch sind.

Zu Beispiel Nr. 3: Hydrochinon-methyl-äthyläther wurde ähnlich wie Phenetol-azo-anisol aus den beiden in überschüss. Alkalilauge gelösten Monoalkyläthern des Hydrochinons durch 4—5-stdg. Schütteln mit Dialkylsulfat gewonnen; der Mischling erstarrt beim Abkühlen des alkalisch-wäßrigen Gemenges und wird aus gekühltem Petroläther umkristallisiert (Schmp. 38—39°); er bleibt mit Aceton und Benzol leicht ölig unterkühlt und ist nicht kr. fl.

Zu Beispiel Nr. 5 u. 6: Die Monoalkyläther der Azophenole sind nicht oder latent kr. fl., während unter den entsprechenden Monoalkyl- und -acylverbindungen der *p*-Azoxy-phenole auch Verbindungen mit freiem Phenol-Hydroxyl mo. und en. kr. fl. sein können. Die Halbäther der Azophenole folgen dem 1. Schmelz-Fall und nicht wie die Halbesther der Dicarbonsäuren dem 2. Schmelz-Fall.

Zu Beispiel Nr. 7: Als vollzählige Familie von zwei Eltern A und B mit zwei isomeren Mischlingen C und D kann die Familie des *p,p'*-Dimethoxy- und Diäthoxy-benzalanilins gelten; sie gleicht in mancher Hinsicht der eingangs erwähnten Familie der Phenetol-*p*-azoxy-benzoesäure, ohne deren polymorphe kr. Formen aufzuweisen. Beide Familien enthalten in ihren Molekeln ein ungleichteiliges Mittelstück → und ergeben außer den Eltern  $x \rightarrow x$  und  $y \rightarrow y$  die zwei isomeren Mischlinge  $x \rightarrow y$  und  $y \rightarrow x$ . Die kr. fl. Eigenschaften sind bei den in unserer Untersuchung angewandten Benzalanilinen schwach entwickelt. Dimorphie im kr. festen oder kr. fl. Gebiet (namentlich auf letzterem theoretisch wohl möglich) haben wir nicht angetroffen.

Anisalaldehyd bzw. Äthoxybenzaldehyd werden einerseits mit *p*-Anisidin und andererseits mit *p*-Phenetidin in molekularen Mengen vermischt, wobei die Kondensation bereits beginnt, und 20—30 Min. auf 95—98° erwärmt. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten größtenteils kristallinisch. Die Kondensprodukte kann man aus Aceton umkristallisieren, bei gleichen Alkoxygruppen auch aus dem betreffenden Alkohol.

A) *p*-Anisal-*p*-anisidin<sup>20)</sup>: Farblose glänzende Blättchen; Schmp. von kr. fest (↑) zu am. fl. bei 145—146.5°; (↓) im Schmelzröhrchen bleibt die kr. Flüssigkeit latent; die fast farblose am. Schmelze erstarrt (↓) unterkühlt bei 106—114° kr. fest, schmilzt

<sup>18)</sup> Ztschr. physik. Chem. 48, 133, 151, 158 [1904].

<sup>19)</sup> Hierbei wird ein Teil der Phenetol-azo-Säure bereits esterifiziert.

<sup>20)</sup> A. Hantzsch u. O. Schwab, B. 34, 832 [1901]; A. Senier u. R. B. Forster, C. 1915 II, 1003; D. Vorländer, Ztschr. physik. Chem. 57, 358 [1906].

(↑) wieder bei 146—147° am. fl.; auf Tragglas in kleinen Tropfen am. geschmolzen erscheint (↓) die schlierig bewegliche mo. kr. fl. Phase *Pl*-artig, welche (↑) am. fl. bei 99° schmilzt (gemessen auf geeichtem Mikro-Heiztisch), extrapoliert aus den *K*-Linien von Abbild. 7 (A + B) bei 97°, von Abbild. 8 (A + C) und (A + D) bei 100.5°. Die Verbindungen A, B, C und D geben mit konz. Salzsäure gelbe Hydrochloride und mit konz. Schwefelsäure goldgelbe Sulfate und deren Lösungen.

$C_{15}H_{15}O_2N$ . Ber. C 74.6, H 6.3, N 5.8. Gef. C 74.4, H 6.9, N 6.3.

Die kr. fl. Eigenschaften verschwinden bei der Hydrierung des Anisalanisidins zu Anisylanisidin und bei der Anlagerung von HCN.

B) *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin: Farblose, fast rechteckige, glänzende dünne Tafeln und Blättchen. Schmp. von kr. fest (↑) zu am. fl. bei 148—149°; im Schmelzröhrchen von am. fl. (↓) zu kr. fl. bei 142—143°; von kr. fl. (↑) zu am. fl. bei 143°; (↓) von kr. fl. unterkühlt zu kr. fest bei 126—138°; wieder (↑) am. fl. bei 149°; die mo. kr. Flüssigkeit ist schlierig beweglich und (↓) von der am. Schmelze viel leichter zu erreichen als beim Anisalanisidin.

$C_{17}H_{19}O_2N$ . Ber. C 75.8, H 7.1, N 5.2. Gef. C 75.6, H 6.8, N 5.9.

C) *p*-Anisal-*p*-phenetidin: Farblose Glomerate prismatischer Tafeln; Schmp. von kr. fest (↑) zu am. fl. bei 128—129°; im Schmelzröhrchen von am. fl. (↓) zu kr. fl. mo. schlierig beweglich bei 119—120°; ebenso von kr. fl. (↑) zu am. fl. bei 120°; unterkühlt von kr. fl. (↓) zu kr. fest bei 97—106°; wieder (↑) am. fl. bei 128.5°.

$C_{16}H_{17}O_2N$ . Ber. C 75.3, H 6.7, N 5.5. Gef. C 75.2, H 6.7, N 5.8.

D) *p*-Äthoxybenzal-*p*-anisidin: Farblose vielzackige Glomerate von Tafeln oder tafelförmigen Prismen. Schmp. von kr. fest (↑) zu am. fl. bei 122—123°; im Schmelzröhrchen von am. fl. (↓) schlierig beweglich mo. kr. fl. bei 120.5°; von kr. fl. (↑) zu am. fl. 120—121°; unterkühlt von kr. fl. (↓) zu kr. fest bei 93—97°; wieder (↑) zu am. fl. 123°. Die Verbindung ist innerhalb der Familie am stärksten mo. kr. fl., d. h. die kr. fl. Phase ist durch Unterkühlung der am. Schmelze am leichtesten erreichbar und kr. fl. unterkühlt zu halten, bevor sie beim Erkalten kr. fest erstarrt. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit dem größten kr. fl. Effekt bei Mischung mit B in Abbild. 11.

$C_{16}H_{17}O_2N$ . Ber. C 75.3, H 6.7, N 5.5. Gef. C 75.3, H 6.8, N 6.0.

Die isotektischen Schmelzpunkte der isomeren Mischlinge C und D von kr. fest zu am. fl. sind voneinander verschieden, für C 129° und für D 123°. Die Schmelzpunkte von kr. fl. (↑↓) zu am. fl. liegen bei beiden Mischlingen C und D nur etwa 0.5—1° voneinander; gleichwohl sind die Verbindungen verschieden, denn es entstehen abweichende Schmelzpunkts-Diagramme, wenn man C oder D einerseits mit dem Elter A, andererseits mit dem Elter B vermischt: Vergleich von (A + C) mit (A + D) in Abbild. 8 und 9; besonders verschieden sind (B + C) und (B + D) in Abbild. 10 und 11.

Wir haben in einem Dauerversuch je eine Probe reinstes Anisalanphenetidin (C) und Äthoxybenzalanisidin (D) in je einem Schmelzröhrchen nebeneinander amorph aufgeschmolzen bei 129° bzw. 123°, dann (↓) bis zur kr. fl. Phase bei etwa 120° bzw. 120.5° und zur kr. festen Phase auf 92—110° abgekühlt; von hier aus wieder erhitzt und sofort während 2 Stdn. 6-mal, schließlich beide Schmelzen erhitzt bis auf 180°, mit dem Erfolg, daß die Schmelzpunkte von kr. fest zu am. fl. unverändert blieben, 129° und 122.5°, sowie daß jene geringe Differenz im Übergangspunkt von am. fl. (↑↓) zu kr. fl. bei 120—121° bestehen blieb: D bei 120.5° schmolz immer etwas höher als C bei 120°. Eine Präzisions-Bestimmung mit größeren Mengen Substanz könnte zu einer weitergehenden Übereinstimmung führen.

**Äußere Ähnlichkeit von einem einheitlichen Mischling mit einem uneinheitlichen Gemenge in der Krystallisation.**

Wenn man reine Präparate der 4 Arylidenamine, *p*-Anisal-*p*-anisidin und *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin als Eltern und *p*-Anisal-*p*-phenetidin und *p*-Äthoxybenzal-*p*-anisidin als Mischlinge nebeneinander unter gleichen Bedingungen aus wenig warmem Aceton

(ohne Wasser-Zusatz) umkrystallisiert, von der Mutterlauge befreit, so kann man die Mischlinge sofort durch ihr Aussehen von den Eltern unterscheiden. Die beiden Eltern bilden glänzend spiegelnde Blättchen und Lamellen, die beiden Mischlinge glanzlose, trübe erscheinende Krystall-Glomerate. Ganz ähnliche Unterschiede weisen Dimethylhydrochinon und Diäthylhydrochinon beim Vergleich mit Hydrochinon-methyläthyläther in ihrer Krystallisation auf. Durch die Ungleichteiligkeit und Dissymmetrie der Molekeln des Mischlings kann anscheinend die Entwicklung von dessen festen Krystallen ebenso gestört werden wie etwa die Krystallisation eines Gemenges infolge stofflich uneinheitlicher Zusammensetzung.

In den folgenden Zustands-Diagrammen sind viererlei Übergangspunkte zu unterscheiden:

a) ...Verlauf der Soliduskurve im Beginn des Sinterns oder Schmelzens der festen Krystallgemenge beim Übergang zu kr. fl. oder zu am. fl. ( $\uparrow$ ), bezeichnet durch schwache, nicht mit Linien verbundene Punkte (Sinterungspunkte, eutektische Horizontale).

b)  $\times-\times-\times$  vollständiger Übergang von kr. fest zu kr. fl. ( $\uparrow$ ).

c)  $\circ-\circ-\circ$  vollständiger Übergang von kr. fl. zu am. fl. ( $\uparrow\downarrow$ );

sogenannte Klärungspunkte, K-Punkte und K-Linie.

In unseren Gemengen, wo strukturell sehr nahe verwandte Formen vorliegen, fallen beim Beobachten von c im Schmelzröhrchen mit Rührer und Lupe die Messungen ( $\uparrow$ ) und ( $\downarrow$ ) innerhalb von  $1^\circ$  zusammen, ohne wesentliche Sinterung. In dem nach Messungen von A. Prins aufgenommenen Kurvenbild 13 wird ein Trajekt bis zu  $0.6^\circ$  kenntlich beim Übergang von kr. fl. zu am. fl. Bei unserer Gemenge der stark heteromorphen Formen im Kurvenbild 15 entsteht eine besondere Sinterungskurve mit einem Trajekt bis zu  $6^\circ$ , das zur Kurve c gehört.

d) ——— vollständiger Übergang von kr. fest zu am. fl. ( $\uparrow$ ).

In einem Temperaturgang findet man, ausgehend von der kr. festen Substanz ( $\uparrow$ ) bei nicht kr. fl., latent oder mo. kr. fl. Gemengen, die Übergänge a und d; bei en. kr. fl. Substanzen die Punkte a, b, und c. Um bei den mo. kr. fl. Gemengen oder Substanzen den Übergang c zu bestimmen, muß man die am. Schmelze innerhalb oder außerhalb des Heizbades unterkühlen, die kr. fl. Phase zu erreichen suchen und dann sofort (um den vorzeitigen Einfall der kr. festen Phase zu hindern) wieder ( $\uparrow$ ) gehen. Dieser zweite Temperaturgang ist für mo. kr. fl. Substanzen mit dem ersten auf einem Kurvenbilde vereinigt, was bei der Betrachtung der Abbildungen wohl zu beachten ist. Wenn bei ein und demselben Substanzenpaar das eine Gemenge von bestimmtem Mischungsverhältnis en. kr. fl., das andere mo. kr. fl. auftritt, so fallen deren beide K-Punkte in eine Linie oder Kurve c zusammen, wie in Abbild. 3, 7, 10 und 11. Im übrigen sind die verschiedenartigen Punkte a bis d streng auseinander zu halten, und besonders dürfen die Punkte b und d nicht miteinander verknüpft werden (vergl. Abbild. 3, 10 und 11).

### Anomalien der Gefrierpunkts-Erniedrigung bei kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen.

Eine Schmelzpunkts-Erniedrigung kann ein Zeichen sein für eine Lockerung von Bindestellen im Krystall, für eine Schwächung des assoziativen Zusammenhalts der Molekeln im Krystallbau, letzten Endes eine Folge von gesteigerter Dissymmetrie der Molekeln. Wenn man nun die Schmelzpunkts-Erniedrigung im Isotektikum mit 50 Mol.-% der Eltern als Folge einer solchen dissymmetrischen Störung im Krystallbau ansieht, bedingt durch dissymmetrische Molekelgestalt des Mischlings bei schwacher assoziativer Äußerung, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Schmelzpunkts-Erniedrigung von molekularen Gemengen im Eutektikum wie bei jedem anderen Gemenge



heteromorpher Stoffe gleichfalls durch eine dissymmetrische Minderung im Zusammenhalt der Molekeln im Raumgitter veranlaßt sein kann. Die Symmetrie-Verhältnisse könnten für die Gefrierpunkts-Erniedrigung bei Mol.-Gew.-Bestimmungen ebenso bedeutsam sein wie für die Schmelzpunkts-Erniedrigung von iso- und eutektischen Gemischen.

Größere Abweichungen von berechneten Mol.-Gewichten sind alsdann nicht nur durch Bildung von Assoziaten, Komplexen, Addukten u. a. möglich, sondern auch durch Unterschiede in der krystallinen Symmetrie zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff. Man wird vielleicht einige der bisher unerwarteten Abweichungen bei den kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungen in Richtung zu großer Gefrierpunkts-Differenzen auf stärkere Symmetrie-Unterschiede zurückführen können, während die zu kleinen Differenzen oder sogar die gänzlich fehlenden Gefrierpunkts-Erniedrigungen<sup>21)</sup> auf weitgehende Übereinstimmung der Symmetrie-Verhältnisse zwischen den Krystallen der gelösten Substanz und denen des Lösungsmittels hindeuten.

Vergleich des Eutektikums mit dem Isotektikum beim Übergang von den festen Krystallen zur amorphen Schmelze.

Nr. 8: *p*-Azo-phenetol und *p*-Azo-anisol, mit ihrem Mischling *p*-Phenetol-azo-*p*-anisol (vergl. Nr. 1) wurden von den Dorpater Forschern A. Bogojawlensky und N. Winogradow<sup>22)</sup> bereits untersucht. Die Schmelzpunkte von kr. fest zu am. fl. werden hier von kr. fl. Phasen kaum

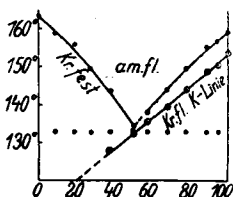


Abbildung 1. Gemenge von *p*-Azo-anisol und *p*-Azo-phenetol in Mol.-% Azo-phenetol (K. Ost).

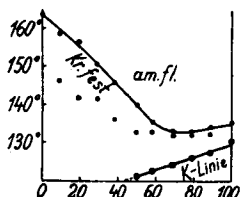


Abbildung 2. Gemenge von *p*-Azo-anisol und *p*-Anisol-*p*-azo-phenetol in Mol.-% Anisol-azo-phenetol (K. Ost).

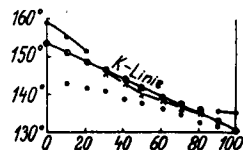


Abbildung 3. Gemenge von *p*-Azo-phenetol und *p*-Anisol-*p*-azo-phenetol in Mol.-% Anisol-azo-phenetol (K. Ost).

gestört. Gegen die Forschungen der Dorpater wendete sich A. Prins<sup>23)</sup> in Amsterdam mit Einwendungen, welche die für uns wesentliche Lage des Eutektikums beim Gemenge der Eltern betrafen. Dies hat uns genötigt, die Versuche zu wiederholen (Abbildung. 1—3). In Übereinstimmung mit den Arbeiten von R. Walter<sup>12)</sup> ergab sich, daß die Angaben der Dorpater völlig zutreffend sind, wenn auch bei ihnen die Solidus-Schmelzkurven, die Sinterungspunkte,

<sup>21)</sup> E. Biesalski, Dissertat. Halle, 1908. Hier hat man gewöhnlich nur die Gegenwart sehr großer Molekeln in Rücksicht gezogen.

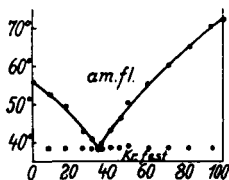
<sup>22)</sup> Ztschr. physik. Chem. **60**, 433 [1907]; **64**, 229 [1908].

<sup>23)</sup> Ztschr. physik. Chem. **67**, 707 [1909]. P. Pascal u. L. Normand äußern Bedenken gegen das Eutektikum bei dem *p*-Azophenoläther-Gemenge, da die Molekeln der Methyl- und Äthyl-Äther eine symmetrische Form haben. Bull. Soc. chim. France [4] **18**, 885 [1913], Anm. (C. 1913 II, 1724).

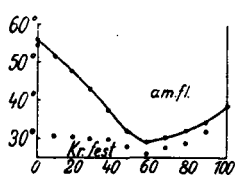
zuweilen fehlen<sup>24)</sup>. Das nahezu symmetrische Eutektikum von kr. fest zu am. fl. erhielten wir (bei unseren Messungen im Schmelzröhrchen nebst Rührer) mit 49 Mol.-% Azophenetol bei 134–135° aus der Schmelzkurve und bei 133° aus der Sinterungshorizontalen, während die mit größeren Mengen Substanz ausgeführten, vielleicht genaueren Messungen der Dorpater ein Eutektikum von 49 Mol.-% Azophenetol bei 133.0° ergaben. Das Isotektikum von kr. fest zu am. fl. für den Mischling, für das *p*-Phenetol-azo-*p*-anisol, liegt nach unseren Beobachtungen bei 135–136°, nach den Dorpatern bei 134.5°, in auffallender Übereinstimmung mit dem Eutektikum bei 133–134°; die Zustände in den festen Krystallgittern müssen da besonders gleichartig sein.

Nr. 9: Die Familie aus *p*-Azo-phenetol und *p*-Azo-benzoesäure-diäthylester (vergl. Beispiel Nr. 2) mit dem Mischling *p*-Phenetol-*p*-azo-benzoesäureäthylester gibt mit 57 Mol.-% Äthylester ein unsymmetrisches Eutektikum der Eltern, das wir bei 127° (aus eutekt. Punkt und Sinterungshorizontale) in bedeutender Abweichung vom Isotektikum des Mischlings bei 119° gefunden haben. Phenoläther und Benzoessäureester haben im kr. fl. und wohl auch im kr. festen Zustande eine sehr verschiedene Krystallstruktur, so daß im Gemenge und im Mischling eine ungleiche Belastung der Molekeln und der Krystallgitter zu erwarten ist.

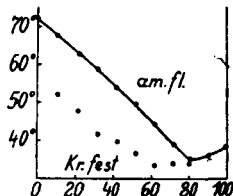
Nr. 10: Auch im Gemenge von Hydrochinon-dimethyläther und -diäthyläther (Beisp. Nr. 3) ist die Schmelzkurve unsymmetrisch mit einem Eutektikum von 33–34 Mol.-% Diäthyläther (Abbild. 4), und trotzdem stimmen die Schmelzpunkte für Eutektikum und Isotektikum fast genau überein; beide liegen bei 38–39°. Der Unterschied zwischen Methyl und Äthyl mag wohl beim kürzeren Hydrochinon stärker wirken als beim längeren Azophenetol.



Abbild. 4. Gemenge von Hydrochinon-dimethyläther und -diäthyläther in Mol.-% Diäthyläther (K. Ost).



Abbild. 5. Gemenge von Hydrochinon-dimethyläther und -methyläthyläther in Mol.-% Methyläthyläther (K. Ost).



Abbild. 6. Gemenge von Hydrochinon-diäthyläther und -methyläthyläther in Mol.-% Methyläthyläther (K. Ost).

Nr. 11: Schmelzdiagramme aus *p*-Dichlor-benzol und Terephthalsäure-diäthylester (Beisp. Nr. 4) zeigen ein leicht unterkühlbares Eutek-

<sup>24)</sup> Von den in der Ztschr. physik. Chem. **67**, 708 [1909] gezeichneten 2 Figuren für das Schmelzdiagramm von Azoanisol und Azophenetol, Fig. 18 nach Meinung von A. Prins u. Fig. 19 nach Messungen der Dorpater Forscher, ist Fig. 18 mit dem fiktiven spindelförmigen Kurvenverlauf für die Übergänge von kr. fl. zu am. fl. und mit der unsymmetrischen Verschiebung der eutektischen Kurvenäste für die Schmelzpunkte kr. fest zu am. fl. unrichtig, dagegen ist das Kurvenbild Fig. 19 mit der geraden K-Linie für die Übergänge von kr. fl. zu am. fl. und mit dem nahezu symmetrischen Eutektikum von kr. fest zu am. fl. richtig, entsprechend dem Kurvenbild Fig. 3 der Dorpater Forscher in Ztschr. physik. Chem. **60**, 438 [1907].

tikum mit etwa 50 Mol.-% und trotz dieser symmetrischen Lage keine Übereinstimmung in den Schmelzpunkten: das Eutektikum wurde bei 19–20° aus der Schmelzkurve (18° aus der Sinterungshorizontalen) gefunden, während ein solcher Schmelzpunkt für den isotektischen öligen *p*-Chlor-benzoesäureäthylester bisher nicht bekannt ist.

Nr. 12: Für das Gemenge von Anisal-*p*-anisidin (Schmp. 147°) und *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin (Schmp. 149°) (Beisp. Nr. 7) fanden wir das Eutektikum für kr. fest zu am. fl. bei 118–119° aus der Schmelzkurve und bei 117° aus der Sinterungshorizontalen mit 47–49 Mol.-% Äthoxybenzal-phenetidin (aus Abbild. 7 extrapoliert), während das Isotektikum für die beiden isomeren Mischlinge, für Anisal-*p*-phenetidin bei 129° und für Äthoxybenzal-*p*-anisidin bei 123° gelegen ist. Höchstens zeigt sich eine Annäherung des Eutektikums mit 50 Mol.-% an das Isotektikum der beiden isomeren Mischlinge.

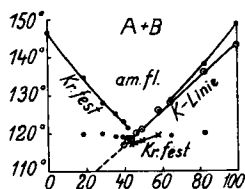


Abbildung 7. Gemenge von Anisal-*p*-anisidin und *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin in Mol.-% Äthoxybenzal-phenetidin (P. Specht u. K. Ost).

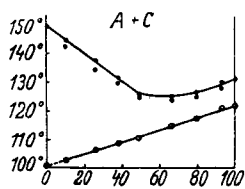


Abbildung 8. Gemenge von Anisal-*p*-anisidin und Anisal-*p*-phenetidin in Mol.-% Anisalphenetidin (K. Ost).

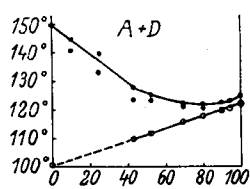


Abbildung 9. Gemenge von Anisal-*p*-anisidin und *p*-Äthoxybenzal-*p*-anisidin in Mol.-% Äthoxybenzal-anisidin (K. Ost).

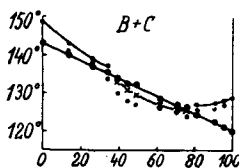


Abbildung 10. Gemenge von *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin und Anisal-*p*-phenetidin in Mol.-% Anisalphenetidin (P. Specht u. K. Ost).

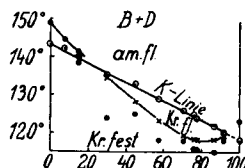


Abbildung 11. Gemenge von *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin und *p*-Äthoxybenzal-*p*-anisidin in Mol.-% Äthoxybenzal-anisidin (P. Specht).

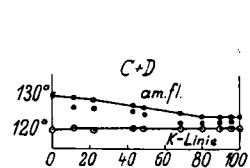


Abbildung 12. Gemenge von Anisal-*p*-phenetidin und *p*-Äthoxybenzal-*p*-anisidin in Mol.-% Äthoxybenzal-anisidin (K. Ost).

Im Blick auf die Benzolderivate stehen die *para*-disubstituierten Benzalaniline bezüglich des 1. Schmelz-Falles nicht an der Spitze: von 8 Stämmen mit 2 *p*-Substituenten CH<sub>3</sub>, CN, Cl, Br, J, O.CH<sub>3</sub>, O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub> leiten sich 28 Paare isomerer Mischlinge ab, von diesen 56 Verbindungen sind 39 bekannt, von denen 16 nach dem 1. Schmelz-Fall ein Isotektikum geben und 17 kr. fl. auftreten (außer den Mischlingen mit Phenoläther-Resten vornehmlich diejenigen mit CN). Von 52 *para*-disubstituierten Azo-Mischlingen folgten 37 dem 1. und 15 dem 2. Schmelz-Fall; unter letzteren befinden sich Carbonsäuren, auch Phenolcarbonsäuren und einige einfache Azokörper, wie *p*-Chlorbenzol-azo-*p*-toluol, *p*-Toluol-azo-*p*-phenol, Benzol-azo- $\beta$ -naphthalin u. a. Der Wasserstoff im Benzol läßt sich nicht immer einem Substituenten gleichstellen.

Tafel 2  
 (nach Versuchen von Karl Ost).

Nr.	Benzol p-Substituenten (1.) (2.)	Elter 1	Elter 2	Mischling	Beginn des Sinterns	Eutektikum:		
		Schmp. °	Schmp. °	Schmp. °		Minimum	bei Mol.-% 2	Mol.- Verhältnis 1 : 2
13.	(Cl)(Br) .....	54—55	88—89	68 <sup>25)</sup>	—	—	—	—
14.	(Cl)(J) .....	54—55	129	56 <sup>26)</sup>	47	48.5	10	9 : 1
15.	(Br)(J) .....	88—89	129	92 <sup>26)</sup>	80—82	82(?)	—	—
16.	(Br)(OH) .....	88—89	172	64 <sup>27)</sup>	—	—	—	—
17.	(Cl)(OCH <sub>3</sub> ) .....	54—55	56	<—18	25	29.5(?)	—	—
18.	(Br)(OCH <sub>3</sub> ) .....	88—89	56	10	40	—	—	—
19.	(J)(OCH <sub>3</sub> ) .....	129	56	52	53	—	—	—
20.	(Cl)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	54—55	72	21	33	34.5	33.3	2 : 1
21.	(Br)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	88—89	72	4	50.5	54(?)	60(?)	—
22.	(J)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	129	72	29	61	—	—	—
23.	(Br)(O.CO.CH <sub>3</sub> ) .....	88—89	122	21.5	77	79—80	16.6	5 : 1
24.	(J)(O.CO.CH <sub>3</sub> ) .....	129	122	32	107	108	60	2 : 3
25.	(Cl)(CH : O) .....	54—55	116	47	47	49.5	10.0	9 : 1
26.	(Br)(CH : O) .....	88—89	116	57	75 <sup>27)</sup>	—	—	—
27.	(J)(CH : O) .....	129	116	77	97	—	—	—
28.	(Cl)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	54—55	140	43	49	50.5	7	—
29.	(Cl)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	54—55	44	flüssig	17—18	20	50	1 : 1
30.	(Br)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	88—89	140	79.5	78	79.5	16.6	5 : 1
31.	(Br)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	88—89	44	flüssig	32	—	—	—
32.	(J)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	129	140	114	112—113	114	33.3	2 : 1
33.	(J)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	129	44	flüssig	38	—	—	—
34.	(Cl)(NH <sub>2</sub> ) .....	54—55	147	70 <sup>28)</sup>	—	—	—	—
35.	(Br)(NH <sub>2</sub> ) .....	88—89	147	66	85	—	—	—
36.	(J)(NH <sub>2</sub> ) .....	129	147	63	118	—	—	—
37.	(Cl)(NO <sub>2</sub> ) .....	54—55	172	83 <sup>29)</sup>	53	—	—	—
38.	(Br)(NO <sub>2</sub> ) .....	88—89	172	127 <sup>29)</sup>	86	—	—	—
39.	(OCH <sub>3</sub> )(NH <sub>2</sub> ) .....	56	147	57	53 <sup>30)</sup>	—	—	—
40.	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(NH <sub>2</sub> ) .....	72	147	2.4	66 <sup>30)</sup>	—	—	—
41.	(OCH <sub>3</sub> )(OH) .....	56	172	53	53	—	—	—
42.	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OH) .....	72	172	67	67	69.5	2.5	—
43.	(OCH <sub>3</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	56	72	38—39	38.5	38.5	33.3	2 : 1
44.	(CH : O)(OH) .....	116	172	115—116	90 <sup>31)</sup>	—	—	—
45.	(CH : O)(OCH <sub>3</sub> ) .....	116	56	0	46	—	—	—
46.	(CH : O)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	116	72	13—14	60	—	—	—
47.	(CH : O)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	116	140	62—63	97	97.5	28.5	5 : 2
48.	(CH : O)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	116	44	flüssig	37	40	87.4	1 : 7
49.	(O.CO.CH <sub>3</sub> )(CH : O) .....	122	116	<—21	83	(89)	60	2 : 3
50.	(O.CO.CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> ) .....	122	140	85	103	105	33.3	2 : 1
51.	(OH)(COOCH <sub>3</sub> ) .....	172	140	131	115	117	60	2 : 3
52.	(OH)(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	172	44	(110, 126)	41 <sup>29)</sup>	—	—	—
53.	(OCH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> ) .....	56	140	47	50	52	8	—
54.	(OCH <sub>3</sub> )(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	56	44	7	20—21	—	—	—
55.	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	72	44	flüssig	32	—	—	—
56.	(NO <sub>2</sub> )(OH) .....	172	172	113	141	142.5	50	1 : 1
57.	(NO <sub>2</sub> )(O.CO.CH <sub>3</sub> ) .....	172	122	81—82	103	108(?)	75(?)	—
58.	(NO <sub>2</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) .....	172	56	51	52	—	—	—
59.	(NO <sub>2</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	172	72	59	60	—	—	—
60.	(NO <sub>2</sub> )(CH : O) .....	172	116	106	100	102 <sup>32)</sup>	75(?)	—
61.	(NO <sub>2</sub> )(COOCH <sub>3</sub> ) .....	172	140	96	118	121—122	66.6	1 : 2
62.	(NO <sub>2</sub> )(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .....	172	44	57 <sup>29)</sup>	39	—	—	—

<sup>25)</sup> 2. Schmelz-Fall; Eltern geben isomorphes Gemenge.

<sup>27)</sup> Mischbarkeit der Eltern fraglich.

<sup>29)</sup> 2. Schmelz-Fall; Eutektikum der Eltern fraglich.

<sup>31)</sup> Molares Gemenge der Eltern 1 : 1 schmilzt bei 114—116°; Eutektikum fraglich.

<sup>32)</sup> Zersetzung möglich.

<sup>26)</sup> 2. Schmelz-Fall fraglich.

<sup>28)</sup> 2. Schmelz-Fall.

<sup>30)</sup> Zersetzung fraglich.

Tafel 2. Nr. 13 bis 62. Zu einigen gemischt *para*-disubstituierten Benzolderivaten hat Karl Ost das Eutektikum oder wenigstens das Schmelzminimum des Eltern-Gemenges bestimmt und in Tafel 2 mit dem Isotektikum der entsprechenden Mischlinge zusammengestellt. Die Entstehung des Isotektikums beim Übergang vom kr. festen zum am. fl.-Zustand mag in besonderen Kombinationen von dem positiven oder negativen Charakter der Substituenten abhängen, doch sie wird allgemein durch wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden Substituenten begünstigt, insofern diese von Eltern verschiedener Krystall- und Molekel-Struktur herkommen. Das Isotektikum liegt zumeist tiefer als das Eutektikum oder annähernd gleich mit diesem<sup>33)</sup>. In einzelnen Beispielen kann das Gemenge der Eltern wegen fragwürdiger Mischbarkeit kein eigentliches Eutektikum oder Schmelzminimum geben, dem gleichwohl ein Isotektikum im zugehörigen Mischling gegenüber steht (z. B. *p*-Bromphenol<sup>34)</sup>). Wenn andererseits die beiden Eltern isomorph und in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind, so kann das Isotektikum verschwinden und der 2. Schmelz-Fall beim Mischling hervortreten, wie beim *p*-Chlor-brombenzol<sup>35)</sup> und wahrscheinlich auch beim *p*-Brom- und *p*-Chlor-nitrobenzol<sup>36)</sup>; der Schmelzpunkt des Mischlings kann sich in solchen Beispielen dem Mittel der Schmelzpunkte der Eltern nähern (*p*-Chlor-brombenzol, *p*-Brom-nitrobenzol<sup>37)</sup>), eine Erscheinung, die weit genauer bei den kr.-Flüssigkeiten auftritt.

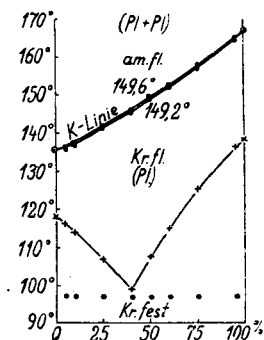


Abbildung 13. Gemenge von *p*-Azoxy-anisol u. *p*-Azoxy-phenetol in Mol.-% *p*-Azoxy-phenetol (A. Prins).

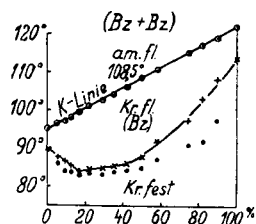


Abbildung 14. Gemenge von *p*-Azoxy-benzoesäure-allyl-ester und -äthylester in Mol.-% Äthylester (Vorländer).

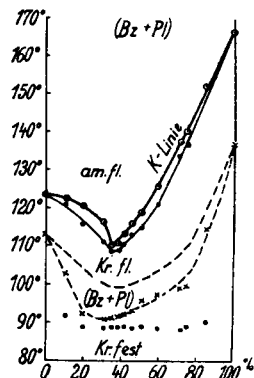


Abbildung 15. Gemenge von *p*-Azoxy-benzoesäure-äthylester und *p*-Azoxy-phenetol in Mol.-% *p*-Azoxy-phenetol (Vorländer).

<sup>33)</sup> Beispiele Nr. 8, 9, 10, 11; in Tafel 2 ist das Isotektikum annähernd = Eutektikum bei Nr. 19, 25, 30, 41, 42, 43, 58, 59; Isotektikum < Eutektikum bei Nr. 17, 18, 20 bis 24, 26 bis 29, 31, 33, 35, 36, 40, 45 bis 50, 53 bis 57, 61, 63.

<sup>34)</sup> Nr. 16 u. 26.

<sup>35)</sup> Im Gegensatz zu *p*-Dichlor- u. *p*-Dibrom-benzol (F. W. Küster u. W. Würfel, Ztschr. physik. Chem. **50**, 64 [1904]; H. R. Kruyt, Ztschr. physik. Chem. **79**, 668 [1912]) sind *p*-Dibrom-benzol u. *p*-Dijod-benzol begrenzt mischbar.

<sup>36)</sup> Nr. 37 u. 38.

<sup>37)</sup> Mittelwert der Schmelzpunkte von *p*-Dichlor- u. *p*-Dibrom-benzol ist 71.5° (gef. 68°); von *p*-Dibrom-benzol u. *p*-Dinitro-benzol 130° (gef. 127°); vergl. das Verhalten von Gemengen kr. fl. *PI*-Formen im folg. Abschnitt und in Tafel 3 u. 4 dieser Abhandlung.

*O*-Methyl- und *O*-Äthyl- in Phenoläthern bedingen fast überall tiefgehende Verschiedenheiten der Krystallstruktur und entsprechende Schmelzpunkts-Erniedrigungen im eutektischen Gemenge wie im isotektischen Mischling. Gemenge von Stilben und Azobenzol geben nach Pascal und Normand eine kontinuierliche Reihe von festen Mischkrystallen mit geringem Minimum, während dieselben Verbindungen als *p*-Dimethoxy- und Diäthoxy-Derivate trotz ihrer Symmetrie kaum vollständig mischbar sein oder gemischt ein ausgezeichnetes Eutektikum aufweisen können (Abbld. 16). Der Gegensatz zwischen aromatisch gebundenem Oxalkyl und Carboxalkyl erstreckt sich über das gesamte Gebiet von flüssigen und festen Krystallen oder deren Mischungen in Richtung des 1. Schmelz-Falles auf Eutektikum und Isotektikum, dagegen verursachen Methyl und Carboxalkyl im *p*-Toluylsäuremethylester (wie auch Methyl im *p*-Toluidin) den 2. Schmelz-Fall. Röntgen-Diagramme der Gemenge und Mischlinge wurden nicht aufgenommen, da die Interpretation der zu erwartenden komplizierten Beugungsfiguren voraussichtlich zu schwierig gewesen wäre.

Verhalten von Gemengen und von Mischlingsn beim Übergang von den festen Krystallen zu den krystallinen Flüssigkeiten und zu den amorphen Schmelzen.

kr. fl. *Pl*-Formen von der Art der *p*-Azoxy-phenoläther.

Am längsten bekannt und oft studiert ist

Nr. 63: Anisol-*p*-azoxy-phenetol von Gattermann und A. Rising<sup>38)</sup> dargestellt aus *p*-Phenetol-hydroxylamin und *p*-Nitrosoanisol. Nach unserer Auffassung liegt in dieser en. kr. fl.-Verbindung ein Mischling vor; nach Rising Schmp. I von kr. fl. zu am. fl. bei 149.6° und Schmp. II von kr. fest zu kr. fl. bei 93.5—94°, stammend von den ebenfalls en. kr. fl.-Eltern, dem *p*-Azoxy-anisol (Schmp. I 135.5°, II 118°) und *p*-Äthoxy-phenetol (Schmp. I 167—168°, II 138°). Der Mischling zeigt also eine isotektische Schmelzpunkts-Erniedrigung beim Schmp. II, dem Übergang von kr. fest zu kr. fl. bei 93.5—94°. Wichtig ist, hervorzuheben, daß hier Eutektikum und Isotektikum abweichend von den zuvor genannten Beispielen auf den Übergang von kr. fest zu kr. fl. und nicht auf kr. fest zu am. fl. bezogen sind. Die kr. fl. Schmelzen der Azoxyphenoläther sind typisch *Pl*-förmig schlierig, leicht beweglich, und sie stehen wie bei anderen Vorgängen ebensowohl den amorphen Ölen als den festen Krystallen nahe (Zwitterstellung<sup>39)</sup>). Das Schmelzdiagramm des kr. festen Gemenges der elterlichen Azoxyphenoläther gibt nach Versuchen von A. Prins<sup>40)</sup> (Abbld. 13) beim Übergang zur kr. fl. Schmelze (beim II. Schmp.) ein normales unsymmetrisches Eutektikum mit etwa 40 Mol.-% Azoxyphenetol bei 97—98° nebst Sinterungshorizontale, wie beim gewöhnlichen Übergang eines heteromorphen Gemenges vom kr. festen zum am. fl.-Zustand. Dasselbe elterliche Gemenge zeigt dagegen keine Schmelzpunkts-Erniedrigung beim Schmp. I, bei der K-Linie oder dem Übergang von kr. fl. zu am. fl.; hier liegt der zweite Schmelz-Fall vor: der Schmp. I des Mischlings liegt entsprechend zwischen den Schmelzpunkten der beiden Eltern.

<sup>38)</sup> B. 37, 46 [1904].

<sup>39)</sup> Ztschr. Kristallogr. 79, 281 [1931]; Ztschr. physik. Chem. (A) 160, 101 [1932]; B. 71, 513 [1938].

<sup>40)</sup> Ztschr. physik. Chem. 67, 721 [1909]. Fig. 23; R. Schenck, Ztschr. physik. Chem. 29, 551 [1899].

Eigenartige Beziehungen treten dabei zu Tage: ich finde den Schmp. des Mischlings für den Übergang von kr. fl. zu am. fl. annähernd durch Interpolation aus der K-Linie des Zustandsdiagramms des Gemenges der Eltern: der Schmp. des Mischlings liegt an dem Punkte der K-Linie, welcher 50 Mol.-% der Eltern entspricht. Nimmt man die Messungen von A. Prins, die sehr schwach gekrümmte K-Linie mit dem Trajekt von höchstens  $0.6^\circ$  im Zustandsdiagramm von Azoxyphenetol und Azoxyanisol (Abbild. 13), so liegt der K-Punkt, der dem Schmp. I des Mischlings, des Anisolazoxyphenetols, entsprechen müßte, bei  $149.6^\circ$  mit 50 Mol.-% der Eltern, während A. Rising an seinem Präparat  $149.6^\circ$  gefunden hat<sup>41)</sup>. Eine erstaunliche Übereinstimmung.

Tafel 3.

Nr.	Azobenzol <i>p, p'</i> -Substituenten	1. Elter Schmp. ° gefunden			2. Elter Schmp. ° gefunden			Mischling Schmp. ° gefunden			be- rech- net
		kr. fest am. fl.	kr. fest kr. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fest am. fl.	kr. fest kr. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fest am. fl.	kr. fest kr. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fl. am. fl.
64.	1. —OCH <sub>3</sub> ..... 2. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	164	mo.	110 (extra- pol.)	160	mo.	154	134	mo.	131	132
65.	1. —OCH <sub>3</sub> ..... 2. —O.COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	164	mo.	110	en.	98	123	en.	89—90	114	116.5
66.	1. —OCH <sub>3</sub> ..... 2. —O.CO.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ...	164	mo.	110	en.	216	268 (236)	en.	163	178	189 (173)
67.	1. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ..... 2. —OCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ....	160	mo.	154	en.	98	123	en.	96	138	138.5
68.	1. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ..... 2. —O.COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ....	160	mo.	154	en.	216	268 (236)	en.	173	193	211 (195)
69.	1. —OCH <sub>3</sub> ..... 2. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	164.6	mo.	108 (extra- pol.)	160.2	mo.	156.1	134.5	mo.	132.2	132
70.	1. —OCH <sub>3</sub> ..... 2. —OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (norm.).	164.6	mo.	108	146.1	mo.	112.0	113.1	mo.	110.0	110
71.	1. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ..... 2. —OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (norm.).	160.2	mo.	156.1	146.1	mo.	112.0	144.2	mo.	139.6	134

Tafel 3, Nr. 64—71. Das Gemenge aus Methyl- und Äthyläther des *p*-Azophenols (Nr. 1) gibt im Zustandsdiagramm eine gerade K-Linie (Abbild. 1). In solchen Beispielen kann man den Schmelzpunkt des Mischlings (I. Schmelzpunkt von kr. fl. zu am. fl.) aus der halbierten Summe der beiden elterlichen Schmelzpunkte berechnen, doch nur, wenn die kr. fl.-Formen der chemisch einander nahestehenden Eltern und Mischlinge wie in Tafeln 3 und 4 von gleicher kr. fl. Pl-Art sind: Nr. 64—68 nach unseren Messungen und Nr. 69—71 unter Einsatz der Messungen von Bogojawlensky und Winogradow.

<sup>41)</sup> Ich habe die Original-Zahlen eingesetzt, wie sie A. Prins angibt; als Mittelwert des Trajekts von  $149.2^\circ$  zu  $149.6^\circ$  für 50 Mol.-% würde sich  $149.4^\circ$  berechnen. Geht man von einer geraden K-Linie aus, so rückt der Schmp. auf  $151.4^\circ$  hinauf.

Tafel 4.

Nr.	1-Benzal-anilin- (2)	1. Elter				2. Elter				Mischling				be- rech- net
		Schmp. ° gefunden				Schmp. ° gefunden				Schmp. ° gefunden				
		kr. fest am. fl.	kr. fest kr. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fest am. fl.	kr. fest kr. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fest am. fl.	kr. fest kr. fl.	kr. fl. am. fl.	kr. fl. am. fl.	
	<i>p,p'</i> -Substituenten													
72.	1. —OCH <sub>3</sub> .....	147	mo.	98	143	149	mo.	143	129	mo.	120	120.5	1. Anisalanisidin	
	2. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....												2. <i>p</i> -Äthoxybenzal-phenetidin	
73.	1. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	149	mo.	143	98	147	mo.	98	123	mo.	120—121	120.5		
	2. —OCH <sub>3</sub> .....													
74.	1. —OCH <sub>3</sub> .....	147	mo.	98	252	en.	245	252	en.	162	176	175	1. Anisalanisidin <sup>43)</sup>	
	2. —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....												2. <i>p</i> -Phenylbenzal-aminobiphenyl	
75.	1. —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	en.	245	252	98	147	mo.	98	186	mo.	176	175		
	2. —OCH <sub>3</sub> .....												1. <i>p</i> -Äthoxybenzal-phenetidin <sup>43)</sup>	
76.	1. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	149	mo.	143	252	en.	245	252	en.	146	192	197.5		
	2. —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....												2. <i>p</i> -Phenylbenzal-aminobiphenyl	
77.	1. —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	en.	245	252	143	149	mo.	143	en.	164	191	197.5		
	2. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....													
Azoxybenzol														
	<i>p,p'</i> -Substituenten													
78.	1. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	en.	138	168	113	en.	113	121	en.	100—102	115	144.5	1. <i>p</i> -Azoxy-phenetol	
	2. —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ..	<i>Pl</i>				<i>Bz</i>			( <i>Pl</i> )		(a)			
79.	1. —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ..	en.	113	121	138	en.	138	168	en.	74—76	112	144.5	2. <i>p</i> -Azoxy-benzoe-säureäthylester	
	2. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	<i>Bz</i>			( <i>Pl</i> )				( <i>Pl</i> u. <i>Bz</i> )	82—83	(b)			
80.	1. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	en.	138	168	202	en.	202	280	en.	163—168	211	224	1. <i>p</i> -Azoxyphenetol	
	2. —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>43)</sup>	( <i>Pl</i> )			216	( <i>Pl</i> u. <i>Bz</i> )		Zers.	( <i>Pl</i> u. <i>Bz</i> )		(a)			
81.	1. —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>43)</sup>	en.	202	280	137	en.	137	168	en.	144—146	209	224	2. <i>p</i> -Azoxy-benzoe-säure-phenylester <sup>43)</sup>	
	2. —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	( <i>Pl</i> u. <i>Bz</i> )	216	Zers.	( <i>Pl</i> )				( <i>Pl</i> u. <i>Bz</i> )		(b)			

<sup>43)</sup> Die Abweichung im Verhalten der Methoxy-Mischlinge Nr. 74 und 75 von den Äthoxy-Mischlingen Nr. 76 und 77 ist auffallend.

<sup>43)</sup> Der *p*-Azoxy-benzoesäure-phenylester hat 2 kr. fl. Phasen (vergl. B. 67, 1561 [1934]), ferner 2 kr. feste Formen. *a*-Phenetol-azoxy-benzoesäurephenylester gibt 1 oder 2 kr. fl. Phasen, der *b*-Ester 2 oder 3 kr. Flüssigkeiten; kein Isotektikum; 2. Schmelz-Fall.



Man vergleiche die beiden mit \* bezeichneten letzten Vertikalspalten der Tafeln 3 und 4 miteinander; Nr. 69 und Nr. 64 bringen die von den Dorpater Forschern und von uns unabhängig voneinander gefundenen Zahlen für das *p*-Phenetol-azo-anisol und dessen Eltern.

Tafel 4, Nr. 72—81. Hier stehen die Schmelzpunkte der drei Paare von isomeren Mischlingen der *para*-substituierten Alkoxybenzalaniline Nr. 72—77, welche eine weitere sonderbare Beziehung neben dem Interpolations-Verfahren erkennen lassen: Die strukturisomeren Mischlinge (Nr. 72 u. 73, 74 u. 75, 76 u. 77) haben paarweise innerhalb von 1° den gleichen Schmelzpunkt von kr.fl. zu am.kr.fl., gleichgültig, ob die kr.fl.-Phasen mo. oder en. zur kr. festen Phase stehen. Nach unseren Versuchen mit Anisalphenetidin und *p*-Äthoxybenzal-anisidin gibt deren Gemenge im Zustandsdiagramm eine nahezu horizontale gerade K-Linie von kr.fl. zu am.fl. und sogar in den abweichenden Schmelzpunkten von kr.fest zu am.fl. kein Eutektikum oder Minimum (Abbild. 12), ferner keine Schmelzpunkts-Erniedrigung bei der Mischprobe.

Abweichungen von den nach dem Interpolations-Verfahren berechneten Schmelzpunkten sind zwar verständlich, denn größere Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen Flügel der Mischlinge (Nr. 66, 68, 71, 76 u. 77) oder Kombinationen ungleicher kr.fl. Arten in den Mischlingen (Nr. 78—81) können Abweichungen von der Geraden in der K-Linie verursachen, aber für verschiedene Schmelzpunkte der isomeren Mischlinge ist beim Übergang von kr.fl. zu am.fl. eigentlich kein Raum innerhalb der geraden oder nur wenig gekrümmten K-Linie (Nr. 63, Abbild. 13). Die ersichtlichen Differenzen könnte man als Irrtümer in der Beobachtung oder als Folgen von geringen Unreinigkeiten der Substanzen hinstellen. Die über 200° schmelzenden Verbindungen sind etwas zersetzlich und dadurch im Schmelzpunkt veränderlich. Man muß erwägen, ob die beiden isomeren Mischlinge von gleichem Schmelzpunkt vielleicht in ihren kr.fl. *Pl*-Phasen identisch sind. Ich stand vor dieser Frage bereits bei Nr. 78 u. 79, deren K-Linie beim Gemenge der *a*- u. *b*-Isomeren von 112° nach 115° in gerader Linie hinüberwandert<sup>44)</sup>, doch ich habe die Identitäts-Hypothese verworfen, da man die Verschiedenheit der am. und kr.fl. Phasen von beiden Isomeren durch Messung des Brechungs-Koeffizienten und in den Beispielen Nr. 72 u. 73 durch Aufnahme der Schmelzdiagramme von Gemengen der Eltern mit den zugehörigen beiden Mischlingen (Abbild. 8—11) mit Sicherheit nachweisen kann; überdies weichen die Schmelzpunkte von kr.fest zu kr.fl. oder zu am.fl. bei den Isomeren stark von einander ab.

Die Abweichungen in den Schmelzpunkten der beiden Isomeren *a* und *b* in Nr. 78—81 könnten entstehen durch eine unsymmetrische Verschiebung des Eutektikums oder Minimums, wie bei den Schmelzpunkten der zugehörigen festen Krystalle, falls nicht doch die recht mühsame Trennung der Angeli-Isomeren *a* und *b* unvollständig wäre.

Kr.fl. *Bz*-Formen von der Art des *p*-Azoxy-benzoesäure-äthylesters.

Um den Verlauf der K-Linie an einem Gemenge von strukturell ähnlichen kr.fl. Schmelzen von *Bz*-Art zu ermitteln, habe ich das Zustandsdiagramm eines solchen en.kr.fl. Gemenges im Beispiel

<sup>44)</sup> B. 67, 1566 [1934]. Die sehr geringe Abweichung von der geraden Linie ist kein Trajekt, sondern nur ein Ergebnis der geringen Streuung innerhalb von mehr als 20 Messungen.

Nr. 83 für Äthyl- und Allylester<sup>45)</sup> der *p*-Azoxy-benzoesäure aufgenommen (Abbild. 14). Dieses bietet wohl ein eutektoides Minimum im Verlauf der Schmelzkurve von kr. fest zu kr. fl. mit Andeutung einer Sinterungshorizontalen, aber eine gerade K-Linie. Aus dieser könnte man den Schmelzpunkt eines bisher unbekannten en. kr. fl. Allyläthylesters bei 109° ablesen nebst Voraussage eines im Vergleich mit den Eltern vergrößerten Existenzgebiets der kr. fl. Phase wie bei Nr. 63, wenn das Gemenge der *Bz*-Phasen sich ebenso verhielte wie das der *Pl*-Phasen. Ein über 1° hinausgehendes Trajekt gibt es zu dieser K-Linie ebensowenig wie bei der K-Linie von Gemischen mit den 2 *Pl*-Formen; auch die Neigung zur Unterkühlung der am. Schmelze (↓) ist gering beim Einfall der kr. Flüssigkeit. Für Mischling und elterliches Gemenge aus den gleichen kr. fl. Arten, *Pl* + *Pl* oder *Bz* + *Bz*, entstehen somit Isotektikum und Eutektikum nur beim Übergang von kr. fest zu am. fl. oder von kr. fest zu kr. fl., aber nicht (wenigstens nicht in unseren bisherigen Beispielen) beim Schmelzen von kr. fl. zu am. fl.

#### Kr. fl. Gemenge und Mischling aus *Pl*- und *Bz*-Form.

Die großen Schmelzpunkts-Erniedrigungen, welche die isomeren *p*-Phenetol-*p*-azoxy-benzoesäureäthylester aufweisen (Beispiel Nr. 78 u. 79) stehen außerhalb jeder Berechnung durch Interpolation oder durch irgendwelche derzeit kenntliche Ableitung aus den Schmelzpunkten der Eltern. Nachdem nachgewiesen ist, daß sowohl die *Pl*-Formen im Gemenge miteinander als auch die *Bz*-Formen für sich vermengt keine wesentliche Depression ergeben, so können die für den Phenetol-azoxy-äthylester gefundenen Schmelzpunkts-Erniedrigungen nur dadurch zustande kommen, daß in dem Phenetol-azoxy-benzoesäureäthylester zwei verschiedene Formen, nämlich die vom Phenetol-Flügel stammende *Pl*-Form und die vom Benzoessäureester-Flügel kommende *Bz*-Form in einer Molekel vereinigt sind. Diesem Isotektikum müßte ein kr. fl. Eutektikum im Gemenge von

Nr. 84, *p*-Azoxy-phenetol und *p*-Azoxy-benzoesäureäthylester entsprechen, wenn auch nach den geschilderten Erfahrungen an Gemengen fester Krystalle eine genaue Übereinstimmung mit dem Isotektikum nicht zu erwarten war. Der Versuch bestätigt diese Annahme. Abbild. 15 bringt das von mir aufgenommene Schmelzdiagramm des Gemenges.

Bei ungefähr 89° sieht man eine gut kenntliche Sinterungshorizontale *a*, die dem durch Streuung der Punkte unscharfen Eutektikum in Linie *b*<sub>1</sub> zwischen dem kr. festen Gemenge und der kr. fl. Schmelze von *Bz*- und *Pl*-Form bei etwa 91° nahekommte. Diese untere, fein gestrichelte Linie (*b*<sub>1</sub>) umfaßt ungefähr die Punkte, wo die Masse zusammenläuft und das Schmelzen der kr. festen Teile des Gemenges beendet erscheint, die obere Linie *b*<sub>2</sub> die Punkte, wo die kr. fl. Schmelze ziemlich einheitlich trübe durchscheinend aussieht. Die K-Linie bildet bei 110–111° ein unsymmetrisches kr. fl. Minimum, das ich als Eutektikum anspreche und nicht als ein in „lückenloser Reihe von Mischkrystallen gelegenes Temperaturminimum“, obgleich eine etwa theoretisch mögliche besondere eutektische Horizontale für den Übergang von kr. fl. zu am. fl. fehlt<sup>46)</sup>. Man muß be-

<sup>45)</sup> Trans. Faraday Soc. 1933, 906.

<sup>46)</sup> vergl. die dem unsrigen ähnlichen Zustandsdiagramme eines kr. fl. Gemenges von *p*-Azoxy-anisol und *p*-Methoxy-zimtsäure nach A. C. de Kock (Ztschr. physik. Chem. 48, 135 [1904]) und von *p*-Azoxy-phenetol und Cholesterylbenzoat nach A. Prins (Ztschr. physik. Chem. 67, 723 [1909]); in beiden Gemengen sind Substanzen gemischt, die in der fl. Krystallstruktur jedenfalls nicht völlig identisch sind.

tonen, daß ein scharfer Unterschied zwischen Eutektikum und Minimum für kr. fl. Gemenge wohl überhaupt nicht zu bestehen braucht, zumal im vorliegenden kr. fl. sehr heteromorphen Gemenge. Die kr. fl. *Pl*- und *Bz*-Formen haben eine sehr verschiedene Gitter-Struktur<sup>47)</sup>, und sie können, da sie dimorph nebeneinander bei ein und derselben Substanz häufig vorkommen, kaum recht isomorph mischbar sein. Die Linie  $c_1$ , welche die im Schmelzröhrchen deutlich kenntlichen Punkte beginnender Klärung, besser gesagt, des beginnenden deutlichen Übergangs von kr. fl. zu am. fl.<sup>48)</sup> umfaßt, folgt dem Lauf der K-Linie  $c_2$ , welche das Ende der Klärung anzeigt, mit einigem Abstand, so daß ein Trajekt entsteht, das bei den Gemengen von gleichartigen kr. Flüssigkeiten in solcher Form nicht auftritt. Die beiden Kurvenäste der K-Linie sind verschieden: rechts eine einheitliche Lösung der kr. fl. *Bz*-Form im Überschuß der kr. fl. *Pl*-Form, links eine Lösung, die sich erst nach Minuten langem Heizen bildet, weil einige Brocken der *Bz*-Form ungelöst bis nahe an den Schmp. des reinen Esters trotz Rührens der Mischungen verbleiben.

Im Mikroskop läßt sich dies ( $\uparrow$ ) zuverlässig verfolgen. Von der am. Schmelze ( $\downarrow$ ) kommend, sieht man an einem Gemenge von 50 Mol-% sehr unscharf erst eine Abscheidung eines kr. fl. Gemisches, dann einen Zuwachs an *Bz*-Form, was im Temperatursturz einige Ähnlichkeit mit einem Übergangspunkt haben kann, dann während eines beträchtlichen Temperatur-Intervalls beide nebeneinander, bis entweder ( $\downarrow$ ) beide zum kr. festen Gemenge hintereinander erstarren oder ( $\uparrow$ ) allmählich am. schmelzen. Weder das kr. fl. noch das kr. feste Gemenge machen den Eindruck eines isomorph mischbaren Gemenges. Das Gesamtbild eines 30–50-mol.-proz. Gemenges des *p*-Azoxy-phenetols und *p*-Azoxy-benzoesäureäthylesters ist völlig verschieden von dem der Mischlinge, der beiden Isomeren a und b des Phenetol-*p*-azoxy-benzoesäureäthylesters. Bei einem der beiden Mischlinge (a) fehlt die *Bz*-Form, beim anderen (b) fallen die *Pl*-Form und *Bz*-Form scharf hintereinander ein ( $\uparrow$ ) und ( $\downarrow$ ); beim Gemenge der Eltern ist dagegen alles unscharf und verwaschen.

Man wird annehmen müssen, daß die beiden verschiedenen kr. fl. Formen, auch wenn sie aus einem stofflich einheitlichen Mischling hervowachsen, begrenzt ineinander löslich sind, so daß beim Übergangspunkt zwischen beiden kr. fl. Formen und von diesen zur am. Schmelze ( $\uparrow$ ) und ( $\downarrow$ ) ein Lösungs-Sättigungspunkt über- bzw. unterschritten wird. Die begrenzte Mischbarkeit bedingt die Erscheinungen der kr. fl. Polymorphie am Mischling.

Gemeinsam bleibt für den Mischling aus *Pl*- + *Bz*-Form sowie für das elterliche Gemenge dieser 2 Formen der Effekt der Schmelzpunkts-Erniedrigung: für den Übergang von kr. fest zu kr. fl. kommen die Mischlinge a und b Nr. 78 u. 79 auf 74–76° bzw. 100° bis 102°, das Gemenge auf ungefähr 89°; für den Übergang von kr. fl. zu am. fl. gehen die Schmelzpunkte der Mischlinge auf 112° bzw. 115°, das Gemenge auf 110° bis 111° herab.

Auch für die von mir geprüften Gemenge aus *p*-Azo-zimtsäureäthylester und *p*-Azo-phenetol, ferner aus *p*-Äthoxybenzal-phenetidin und *p*-Zimtsäure-äthylester-*p*-aldamino-zimtsäure-äthylester ergaben sich große Schmelzpunkts-Erniedrigungen, die den entsprechenden isotektischen Depressionen der Mischlinge *p*-Phenetol-*p*-azo-zimtsäureäthylester und *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino-zimtsäureäthylester nahe kommen<sup>49)</sup>; die Schmelz-Diagramme sind dem Kurven-

<sup>47)</sup> Literatur: K. Herrmann, B. 70, 1207 [1937], Anm. 29.

<sup>48)</sup> Eine Klärung der trüben kr. fl. Schmelze tritt nicht nur beim Übergang zur am. Flüssigkeit auf, sie erscheint auch bei der einachsigen Aufrichtung und sonstigen Ordnung der kr. fl. Schmelze im Röhrchen. Am genannten Gemenge beobachtet man eine Klärung der kr. Flüssigkeit ( $\downarrow$ ) bei etwa 100°, und bei den Gemengen von Azozimtestern mit Azophenoläthern u. a. können Klärung, Trübung und wieder Klärung ( $\downarrow$ ), bei anderen Temperaturen ( $\uparrow$ ) einander folgen.

<sup>49)</sup> B. 70, 2096 [1937]; 71, 501 [1938].

verlauf in Abbild. 15 ähnlich. Die Entstehung von sehr zähen kr. fl. *Ra*-Phasen, die für die Zimtester-Mischlinge so bedeutsam sind, wird im elterlichen Gemenge mikroskopisch nicht kenntlich; die zähflüssigen Phasen der Zimtester werden im Gegenteil durch Mischung mit den leicht flüssigen Partnern (Azophenetol, Äthoxybenzal-phenetidin) im Gemenge dünner flüssig.

Hiermit ist der Beweis erbracht, daß die Schmelzpunkts-Erniedrigungen organischer Mischlinge durch die gemischte Kombination von zwei heteromorphen und chemisch verschiedenen Stämmen in einer Molekel hervorgerufen werden können, wie im heteromorphen Gemenge derselben Stämme.

Schmelz-Diagramme von krystallinen Gemengen im Zusammenhang mit der Strukturverwandschaft zwischen Eltern und Mischlingen.

Aus den Schmelz-Diagrammen (Abbild. 1—18) kann man herauslesen, daß die krystallinen Flüssigkeiten, welche nach Meinung mancher Forscher<sup>50)</sup> als „nur anisotrope Flüssigkeiten“ zu bezeichnen wären, krystallinischer sind als die festen, angeblich „wirklichen“ Krystalle: Jede gerade K-Linie von Gemengen mit den Übergangspunkten vom kr. fl. zum am. fl. Zustand beweist, daß in diesen Gemengen eine lückenlose Reihe von fl. Mischkrystallen vorliegt, so vollkommen, wie sie bei kr. festen Gemengen nicht oft zu sehen ist. Dazu gehören bei den kr. Flüssigkeiten: die Ermittlung unbekannter Übergangspunkte aus der K-Linie durch Extrapolation nach A. Bogojawlensky und N. Winogradow<sup>51)</sup> sowie nach R. Walter<sup>52)</sup>; ferner die in vorliegender Arbeit aufgefundene Beziehung der K-Punkte für ein Gemenge von 50 Mol.-% zu den Schmelzpunkten der entsprechenden kr. fl. Mischlinge — Erscheinungen, die sich bei den festen Krystallen in solcher Klarheit kaum finden lassen. Die von den Holländer Forschern A. C. de Kock und A. Prins gesuchten und nachgewiesenen Temperatur-Trajekte beim Schmelzen von kr. fl. isomorphen Gemengen<sup>53)</sup> sind charakteristisch für Krystalle; und wenn die Trajekte nur innerhalb einiger Zehntel bis 1° liegen, während die Trajekte z. B. bei einem organischen Muster eines isomorphen kr. festen Gemenges von *p*-Dichlor- und *p*-Dibrombenzol<sup>54)</sup> sich nach Versuchen von K. Ost bis zu 10° ausdehnen, wobei von einer linearen Beziehung keine Rede sein darf, so beweist dies, daß der höhere Grad von Mischbarkeit und Isomorphie auf Seiten des kr. fl. Gemenges erreicht wird. Eine gerade Linie ist im Schmelz-Diagramm von 2 Substanzen das Kennzeichen der weitest gehenden Symmetrie- und Struktur-Verwandschaft zwischen diesen Substanzen im chemischen Bau wie im krystallinen Gitter von Eltern wie von Mischlingen. Jede Krümmung der K-Linie oder das Vortreten von Temperatur-Trajekten bedeutet, daß größere oder geringere Widerstände gegen den assoziativen Ersatz der einen durch die andere Molekel im kr. Gemenge bestehen, oder daß die Symmetrie in der Struktur der Krystalle Schaden gelitten hat. Geht man von diesem Standpunkt<sup>54)</sup> aus und betrachtet die in dieser Abhandlung

<sup>50)</sup> vergl. in jüngster Zeit W. Kast, *Physik. Ztschr.* **38**, 627 [1937]; A. F. Holleman, „Lehrb. d. organ. Chem.“, 20. Aufl., S. 336 [1935], bearbeitet von Friedr. Richter. <sup>51)</sup> *Ztschr. physik. Chem.* **60**, 433 [1907]; **64**, 228 [1908].

<sup>52)</sup> *Ztschr. physik. Chem.* **48**, 129 [1904]; **67**, 689 [1909].

<sup>53)</sup> F. W. Küster u. W. Würfel, *Ztschr. physik. Chem.* **50**, 65 [1904] (*C.* **1905** I, 78).

<sup>54)</sup> H. W. Bakuis Roozeboom, *Ztschr. physik. Chem.* **80**, 385 [1899]; Voraussage des Schmelzfalles in Abbild. 12 für Mischkrystalle S. 394. C. Drucker, *Molekularkinetik u. Assoziation*, Vortrag, Akad. Verlags-Ges., Leipzig 1913.

stehenden Schmelz-Diagramme, so ergibt sich, daß die krystallinen Flüssigkeiten ihren von den deutschen Forschern Friedrich Reinitzer (1888), Otto Lehmann (1889) und Ludwig Gattermann (1890) geprägten Namen „mit Recht“ tragen<sup>55)</sup>.

Die Abbild. 1, 7, 11, 13, 14 lehren, wie bei ein und demselben Gemenge im kr. festen Zustande ein normales winkelförmiges Eutektikum, im kr. flüssigen Zustande aber eine gerade oder wenig gekrümmte Linie vom Charakter streng isomorpher Mischungen hervorgehen kann. Wir sehen also, daß eine Gitter-Störung im fest krystallinen Gemenge viel leichter eintritt, als im flüssig krystallinen Gemenge von gleicher stofflicher und mol-proz. Zusammensetzung. Dies entspricht den Vorstellungen, die ich aus dem optischen und chemischen Verhalten der krystallinen Flüssigkeiten bezüglich ihrer krystallinen Elementarkörper als einachsigen Rotationskörper abgeleitet habe<sup>56)</sup>:

α) eine mit der chemischen Hauptachse der Molekeln parallele Hauptachse der fl. Krystalle, die sich aus dem chemischen Baugesetz der Bildung der kr. fl. Zustände sowie aus der großen Neigung der krystallinen Flüssigkeiten zur einachsigen Aufrichtung und aus den optisch einachsigen Interferenzfiguren im Konoskop folgern läßt, und sodann

β) sehr viele oder unendlich viele, wenig geordnete, doch für die Bindung der Molekeln<sup>57)</sup> miteinander wesentliche Nebenachsen, die alle Versuche zur Entdeckung von Interferenzerscheinungen an parallel zur Achse liegenden Schichten krystalliner Flüssigkeiten scheitern lassen. Somit geben die kr. festen Gemenge organischer Verbindungen mit ihrem atomistischen, auch in Richtung von Nebenachsen weitgehend geordneten Gitter und mit demzufolge komplizierteren Elementarkörpern bereits bei geringfügigen chemischen Struktur-Verschiedenheiten im Schmelz-Diagramm ein großes Temperatur-Minimum (Eutektikum), während die kr. fl. Schmelzen des gleichen Gemenges mit ihrem einfacheren, vornehmlich molekularen Gitter noch streng isomorph bleiben können.

Zu den Abbild. 13, 14 und 15: Die Verschiedenheit von endständigen  $O.CH_3$  und  $O.C_2H_5$  verursacht im kr. festen Gemenge von *p*-Azoxy-anisoi und *p*-Azoxy-phenetol nach A. Prins ein scharfes Eutektikum<sup>58)</sup>, aber im kr. fl. Gemenge nur eine kleine ( $\downarrow$ ) gerichtete konvexe Krümmung der kr. fl. K-Linie als erstes Zeichen einer auch im kr. fl. Gemenge eben beginnenden Dissymmetrie. Beim Gemenge von Äthyl- und Allylester<sup>59)</sup> der *p*-Azoxy-benzoesäure hat die Kurve der Schmelzpunkte der festen Krystalle ebenfalls eutektischen Charakter, während im kr. fl. Gemenge die K-Linie keine Abweichung von der Geraden anzeigt. Sobald man aber *p*-Azoxy-phenetol und *p*-Azoxy-

<sup>55)</sup> Literatur hierzu: Kryst. und anisotrope Flüssigkeiten (Kolloide), Ztschr. physik. Chem. **93**, 516 [1918] ebenda, [A] **178**, 93 [1936]; kr. fl. und Mesomorphie (richtige und unrichtige Namengebung), Ztschr. Kristallogr. **79**, 281 [1931]; Definition von Krystallen, Ztschr. Kristallogr. **79**, 279 [1931]; Ztschr. angew. Chem. **43**, 13 [1930]; Ztschr. physik. Chem. **105**, 246 [1923]; **129**, 465 [1927].

<sup>56)</sup> Ztschr. physik. Chem. **105**, 212 [1923]; B. **70**, 1208 [1937].

<sup>57)</sup> Ztschr. Kristallogr. **79**, 63 [1931]; Ztschr. physik. Chem. **126**, 458, 464 [1927]; B. **70**, 1202, 2097, 2105 [1937].

<sup>58)</sup> vergl. dagegen Azo- u. Azoxyphenetol, ferner Azo- u. Azoxyanisoi, Ztschr. physik. Chem. **60**, 435 [1907], **67**, 702 [1909].

<sup>59)</sup> Diese beiden Ester sind en. kr. fl.; der Methylester konnte nicht angewendet werden, da er nur latent kr. fl. ist; vergl. R. Walter, a. a. O. Über *p*-Azo- u. Azoxy-benzoesäureäthylester s. A. C. de Kock, Ztschr. physik. Chem. **48**, 152 [1904].

benzoesäureäthylester vermischt, deren kr. fl. Strukturen nachweislich in Folge der Unterschiede zwischen Phenoläther und Carbonsäureester stark voneinander abweichen<sup>60)</sup>, so erhält man sowohl im kr. fl. als auch im gleichen kr. festen Gemenge ein eutektoides Minimum. Man erkennt, daß die krystallinen Flüssigkeiten, obgleich sie als Wesen besonderer Art neben den festen Krystallen stehen, doch im kr. fl. Gemenge, ebenso im reinen Zustande beim Schmelzen die gleichen Wirkungen wie die festen Krystalle äußern. Die Schmelzpunkts-Erniedrigungen durch gemischte molekulare Struktur der Mischlinge können im engsten Zusammenhang mit der heteromorphen Struktur der Eltern stehen.

Die Worte „kann“ und „können“ sind wohl zu betonen: Wenn der 1. Schmelz-Fall für den Äthylester der Phenetol-*p*-azoxy-benzoesäure zutrifft (Tafel 4, Beisp. Nr. 78 u. 79), so kann bei dem Phenylester derselben Säure der 2. Schmelz-Fall vorliegen (Beisp. Nr. 80 u. 81), vielleicht wegen besonderer assoziativer Bindungen durch das Phenyl; übereinstimmend ist bei beiden Estern die unberechenbare Abweichung von der Geraden in der Kurve der K-Punkte, so daß sich die kr. fl. Schmelzpunkte der Mischlinge nicht wie z. B. beim *p*-Anisol-*p*-azo-phenetol oder Anisal-*p*-phenetidin interpolieren lassen. Die Isotektika der beiden isomeren Ester-Mischlinge liegen paarweise trotz der heteromorphen Eltern nahe beieinander (Tafel 4).

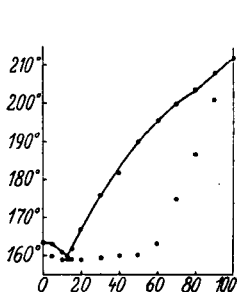
Zu Abbild. 2, 3, 5, 6 bis 11: Beim Schmelzen eines Gemenges von Mischling mit einem der zugehörigen Eltern wird unabhängig von dem Vorhandensein einer geraden kr. fl. K-Linie die beim kr. festen Gemenge der Eltern vorherrschende eutektisch winkelförmige Kurve unsymmetrisch abgerundet oder abgestumpft, wobei die eutektische Horizontale des elterlichen Gemenges verschwindet, und die Sinterungspunkte der abgerundeten Kurve ungefähr folgen. In Abbild. 3, 10 u. 11 sieht man, wie sich die verschiedenen Kurven der Geraden nähern und an die K-Linie anlehnen. Eine solche abgerundete Kurve aus dem Gemenge von Eltern und Mischling erscheint auch in Abwesenheit einer kr. fl. Phase in Abbild. 5 u. 6, wie eine Resultante, zusammengesetzt aus einer geraden Linie (als Äußerung des Bestrebens für Bildung verwandtschaftlich isomorpher Gemenge) und aus der ursprünglich stark gewinkelten Kurve der heteromorphen Eltern in Abbild. 4 (als Äußerung von deren strukturverwandtschaftlicher Verschiedenheit). Der Mischling hat demnach zu jedem seiner Eltern eine größere Struktur-Verwandtschaft als die Eltern zu einander, da der Mischling einen bereits von den Eltern stammenden Struktur-Teil in das Schmelzgemenge zu je einem Elter mitbringt.

Bei den Phenol-methyl- und -äthyl-äthern liegt wie gewöhnlich die stärkere kr. fl. Wirkung auf Seiten des Äthoxy-Flügels<sup>61)</sup>. Die Gemenge zu Abbild. 3, 7, 10 u. 11 bieten Musterbeispiele für die Wandlung von nicht kr. fl. oder latent kr. fl. Schmelzen in mo. und weiter in en. kr. fl. Schmelzen durch Mischung. Nach Versuchen von P. Specht erreicht ein Gemenge von *p*-Äthoxybenzal-*p*-phenetidin und *p*-Äthoxybenzal-anisidin mit 3 Äthoxy-Flügeln ein en. kr. fl. Existenzgebiet von 6—7° zwischen 25 und 92 Mol.-% (Abbild. 11).

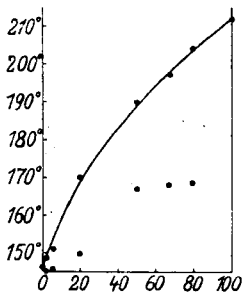
<sup>60)</sup> B. **67**, 1556 [1934], **70**, 1204 [1937].

<sup>61)</sup> vergl. gewinkelte Sauerstoff-Valenzen: D. Vorländer, Physik. Ztschr. **21**, 590- [1920]; Ztschr. angew. Chem. **35**, 249 [1922]; F. H. Weber, Dissertat. Halle, 1914.

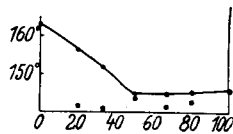
Zu Abbild. 12: Ein größerer Gegensatz, als er zwischen dem Verhalten der beiden Eltern in Abbild. 7 und dem der beiden vom gleichen Elternpaare abstammenden isomeren Mischlinge in Abbild. 12 besteht, ist kaum denkbar. In den beiden Mischlingen Anisal-*p*-phenetidin und Äthoxybenzal-*p*-anisidin sind die misch-strukturellen Verwandtschaften und Schmelzpunkts-Erniedrigungen mit je einem Methoxy- und einem Äthoxy-Flügel so ausgeglichen, daß ein nochmaliges Mischen der beiden isomeren Mischlinge miteinander keine weitere Schmelzpunkts-Erniedrigung weder im kr. fl. noch im kr. festen Schmelz-Verlauf hervorrufen kann. Abbild. 12 veranschaulicht den einfachsten Kurvenverlauf der Schmelzpunkte von einem im kr. fl. und im kr. festen Gebiet lückenlos mischbaren isomorphen Gemenge, wobei die zum kr. festen Gebiet gehörende Sinterungslinie und der kleine Knick in der Kurve der Schmelzpunkte von kr. fest zu am. fl. immer noch die weitere Strukturverwandtschaft im kr. festen Gemenge gegenüber der näheren Verwandtschaft im kr. fl. Gemenge anzeigen. Die beiden isomeren Mischlinge stehen einander strukturverwandtschaftlich näher, als dieselben mit ihren Eltern (Abbild. 8—11) und auch als die beiden Eltern miteinander (Abbild. 7). Wenn ähnliche Beziehungen auf biologischem Gebiet vorkommen, so soll eine solche Parallele niemand veranlassen zu glauben, daß man damit bereits irgendwelchen Einblick in die Lebensvorgänge gewonnen habe.



Abbild. 16. Gemenge von *p*-Azo-anisol und *p*-Dimethoxy-stilben in Mol.-% Dimethoxy-stilben (K. Ost).



Abbild. 17. Gemenge von Anisal-*p*-anisidin und *p*-Dimethoxy-stilben in Mol.-% Dimethoxy-stilben (K. Ost).



Abbild. 18. Gemenge von *p*-Azo-anisol und Anisal-*p*-anisidin in Mol.-% Anisal-p-anisidin (K. Ost).

Zu Abbild. 16—18: Die *p,p'*-Dialkoxy-benzalaniline kann man als Mischlinge weiter ableiten vom mo. kr. fl. *p,p'*-Dialkoxy-stilben und *p*-Azo-phenoläther. Trotz der gleichen  $\text{CH}_3\text{O}$ -Flügel entsteht aus einem kr. festen Gemenge von *p,p'*-Dimethoxy-stilben (Schmp.  $212^\circ$ ) und *p*-Azo-anisol (Schmp.  $164^\circ$ ) ein stark unsymmetrisches Eutektikum bei  $159\text{--}160^\circ$  mit 13 Mol.-% Dimethoxystilben, während das Isotektikum im zugehörigen Mischling, dem Anisal-*p*-anisidin, bei  $147^\circ$  liegt. Bei dem Gemenge von Dimethoxystilben und Anisalanisidin wird die Struktur-Verwandtschaft zwar deutlicher, doch am Anfang der Kurve, bei 1—2 Mol.-% steckt vielleicht noch ein Eutektikum. Das Schmelz-Diagramm von Azoanisol und Anisalanisidin macht den Eindruck eines vornehmlich isomorphen Gemenges mit abgestumpftem, sehr geringem Minimum bei ungefähr  $145^\circ$  mit 50 Mol.-%. Eutektika und Minima entstehen auch bei Gemengen, zu denen ein entsprechender Mischling nicht darstellbar ist.