

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über das Auftreten von mehr als zwei polymorphen, krystallin-flüssigen Phasen bei Azomethinverbindungen

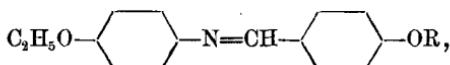
Von C. Weygand und R. Gabler

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. September 1938)

Die Frage, ob bei reinen Substanzen mehr als zwei krystallin-flüssige (kr.fl.) Phasen auftreten können, ist für die Theorie des kr.fl. Zustandes von erheblicher Bedeutung. D. Vorländer¹⁾ hat in vielen Arbeiten stets den Standpunkt vertreten, daß insbesondere in der Reihe der Anisalamino-zimtsäureester drei kr.fl. Phasen, die als Pl-, Bz- und Rs-Formen bezeichnet werden, beobachtbar sind. Wir beschäftigen uns besonders mit dem morphologischen Gesamtverhalten, einschließlich der kr.fl. Phasen, in homologen Reihen und berichten im folgenden über einen Fall von kr.fl. Trimorphismus, der die eingangs gestellte Frage neuerdings in positivem Sinne beantwortet.

Bei der Umsetzung von Phenetidin mit den homologen p-Alkoxy-benzaldehyden entsteht die homologe Reihe

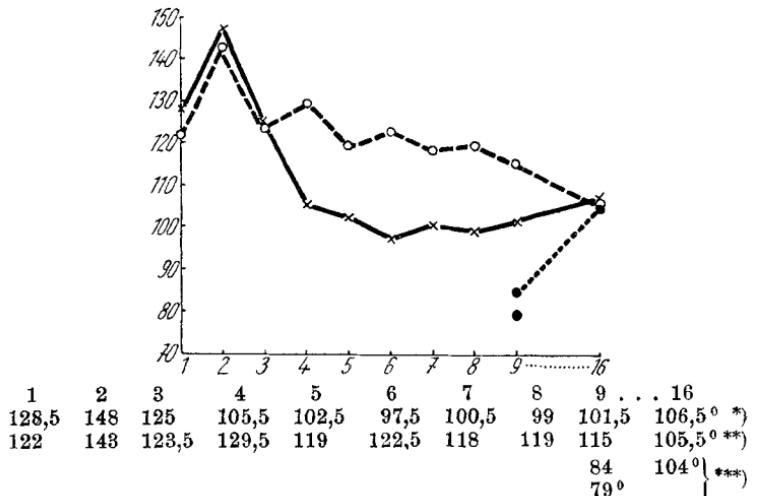


worin R eine normalkettige Alkylgruppe von Methyl bis Hexadecyl bedeutet.

Sämtliche Glieder der Reihe zeigen kr.fl. Phasen; deren Phasenübergangspunkte liegen bei den ersten drei Gliedern (Methyl, Äthyl, n-Propyl) noch im in bezug auf die kr.-festen

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1202 (1937); **71**, 501 (1938); Z. Krystallogr., Krystallgeometr., Krystallphysik, Krystallchem. [Abt. A d. Z. Krystallogr., Mineral., Petrogr.] **97**, 485 (1937); dort Literaturangaben.

Formen unterkühlten Gebiet (nach Vorländer monotrop kr.fl.). Dann sinken die Schmelzpunkte der kr.-festen Phasen zunächst stärker ab, während die Phasenübergangspunkte kr.fl./amorph-fl. mit wachsender Kettenlänge nur mäßig, oszillierend, fallen, so daß die Klärpunkte (Klpt.) nunmehr über den Schmelzpunkten liegen (nach Vorländer enantiotrop kr.fl.), bis beim Hexadecylderivat die kr.fl. Phasen eben wieder ins unterkühlte Gebiet geraten, da inzwischen die Schmelzpunkte allmählich, oszillierend wie die Klärpunkte der Pl-Formen, aber aufwärts



*) — Schmelzp. **) -- Übergangsp., Pl-Phasen ***) Übergangsp., Bz-Phasen

Abb. 1. Schmelz-, Klär- und Übergangspunkte der homologen p-Alkoxybenzal-phenetidine
1, 2, 3 . . . : Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy . . . derivat

und mit umgekehrter Lage der Maxima, erneut angestiegen sind. Vgl. dazu das Diagramm (Abb. 1).

Vom Methyl- bis zum n-Octylderivat beobachtet man nur je eine einzige kr.fl. Phase, die nach ihrem schlierigen Habitus als Pl-Form zu bezeichnen ist.

Beim n-Nonylderivat ist der Schmelzpunkt (kr.-fest) bereits wieder ziemlich nahe an den Klpt. herangerückt, aber die Unterkühlbarkeit der Substanz ist noch ziemlich groß, so daß man im unterkühlten Gebiet zwei weitere kr.fl. Phasenübergänge beobachten kann; die dabei auftretenden Phasen sind

nach ihrem Habitus beide als Bz-Formen zu bezeichnen. Temperaturabwärts lassen sich die drei kr.fl. Modifikationen sowohl an Deckglaspräparaten wie an unbedeckten Proben beobachten, aufwärts nur an Tröpfchen, wegen deren besserer Unterkühlbarkeit.

Die folgende Beschreibung der Phänomene beruht auf Beobachtungen am Mikroskop-Heiztisch von C. Weygand¹⁾, Optische Werke E. Leitz.

A. Temperaturabwärts

1. Unter dem Deckglas, Vergrößerung 80 \times , Nikols gekreuzt

Man bringt das amorph aufgeschmolzene Präparat in den Schlitz des auf 40° vorgeheizten Tisches, doch lassen sich die Erscheinungen auch mit Hilfe eines gewöhnlichen Polarisationsmikroskops beobachten, wenn man das Präparat auf einen Korkring legt, um die Abkühlung zu verzögern. Bei 114° bis 115° trübt sich die Schmelze schlierig, fast genau wie bei p-Azoxyanisol, nur mit dem Unterschied, daß die Substanz in allen Phasen vollkommen farblos ist. Bei weiterer Abkühlung beobachtet man, wenn die Temperatur im Gesichtsfeld von außen her sinkt, bei 84° das Auftreten einer scharfen, hellen, kreisförmigen Grenzlinie, die sich nach der Mitte zusammenzieht. Nach beendeter Metamorphose sind keine Schlieren mehr vorhanden, das Gesichtsfeld ist unverändert hell, leicht marmoriert wie bei den Bz-Formen der Anisalamino-zimtester, es finden keine freiwilligen Strömungen mehr statt. Sehr bald darauf, bei 79°, wiederholt sich die geschilderte Erscheinung in praktisch der gleichen Weise; nach beendeter Metamorphose sind noch deutlichere Strukturen zu erkennen, darunter dreieckige Bezirke, wie bei den Azoxyzimtestern, nur weniger scharf von der Grundmasse abgesetzt.

Dieser letzte Phasenübergang wird oft durch das Auftreten der kr.-festen Phase gestört bzw. unterdrückt. Die kr.-feste Phase vom Schmp. 101—102° erscheint in Gestalt von unregelmäßigen, opaken, graubraune Polarisationstöne zeigenden Sphärolithen mit großer Keimzahl; sie verzerrt und verdrückt mit ihrer Wachstumsfront alsbald die Grundmasse, deren kr.fl. Natur dadurch unmittelbar augenscheinlich gemacht wird.

¹⁾ Angew. Chem. 49, 245 (1936).

2. Ohne Bedeckung, sonst wie oben

Die an offenen Tröpfchen auftretenden Erscheinungen sind noch viel mannigfaltiger, aber ohne Bilder schwer zu erklären. Man findet an geeigneten Objekten vorübergehende einachsige Aufrichtung¹⁾ mit Verdunklung des Gesichtsfelds zwischen gekreuzten Nikols bei sämtlichen drei kr.fl. bzw. kr.fl./kr.-festen Umwandlungen, also zwischen der Pl.-Form und der oberen Bz-Form, zwischen dieser und der unteren Bz-Form und schließlich vor dem Auftreten der kr.-festen Form, sei es, daß diese aus der oberen oder daß sie aus der unteren Bz-Form hervortritt.

Während an Tröpfchen der Ablauf der Phänomene wie gewöhnlich sehr von Zufälligkeiten bei der Herstellung der Präparate und von der Unterlage beherrscht wird, sieht man am Deckglasrand in der überstehenden Schmelze nicht gar zu dünner Präparate stets das gleiche: zuerst das Auftreten der Schlierenform mit sehr schmalen, wulstigen und beweglichen Schlingen, danach die obere Bz-Form mit typisch regelmäßig gewellter Oberfläche und graublauen Pol.-Tönen, schließlich die weniger stark doppeltbrechende und deutlich anders strukturierte untere Bz-Form sowie am Ende die kr.-feste Phase.

B. Temperaturaufwärts

Aufwärts lassen sich die Phasenübergänge nur an kleinen Tröpfchen und nach sorgfältiger, geeigneter Vorheizung des Tisches feststellen, was erhebliche Übung im Experimentieren am Mikroskop voraussetzt, aber auch die Festlegung der Übergangspunkte mit einer Sicherheit von $\pm 1^\circ$ einwandfrei gestattet.

Kr.-feste polymorphe Formen traten bisher in der Reihe nicht auf.

Am n-Hexadecylderivat zeigt sich besonders deutlich, wie die Unterkühlbarkeit bezüglich der kr.-festen Formen für die Beobachtung metastabiler kr.fl. Phasen ausschlaggebend ist. Der Verlauf der Klpt. zeigt bis dorthin offensichtlich das vorherige, regelmäßig oszillierende langsame Absinken, während

¹⁾ D. Vorländer, Chem. Krystallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 71.

die Schmelzpunkte (kr.-fest) ansteigen, so daß der Kp. schon um $1-2^{\circ}$ unter dem Schmelzpunkt liegt, er konnte aus dem Gang vor der Beobachtung schon durch Extrapolation ermittelt werden. Die Unterkühlbarkeit der Substanz beträgt nur wenige Grade; es gelingt daher im unterkühlten Gebiet nur noch eine zweite kr.fl. Phase zu beobachten, die Bz-Charakter besitzt, eine dritte aber läßt sich auch an kleinsten Tröpfchen nicht mehr auffinden.

Das kann jedoch nicht bedeuten, daß eine dritte Phase aus Gründen des Molekülbau allein nicht mehr existenzfähig wäre, ebensowenig wie es ausgeschlossen werden kann, daß unter geeigneten Bedingungen doch noch an den niederen Homologen ($R < 9$) neue kr.fl. Phasen gefunden werden.

Offensichtlich ist die Abhängigkeit der Bz-Phasen-Übergangspunkte von der Kettenlänge eine grundsätzlich andere als die der Pl-Phasen. Diese sinken oszillierend ab, während die ersten im fraglichen Gebiet ebenso wie die Schmelzpunkte ansteigen. Dazu kommt die wechselnde Unterkühlbarkeit; es werden daher, was bisher nicht deutlich hervorgetreten ist, für die Beobachtbarkeit von mehreren kr.fl. Formen eines bestimmten Strukturtyps, innerhalb einer homologen Reihe bei einem gewissen Glied stets die günstigsten Voraussetzungen gegeben sein.

Wir haben mit dieser Erkenntnis auch an anderen Strukturtypen die besten Erfahrungen gemacht und werden im Einverständnis mit D. Vorländer, dem wir für wertvollste Ratschläge zu Dank verpflichtet sind, demnächst weiteres mitteilen. Jedenfalls ist mit den geschilderten Beobachtungen am p-n-Nonoxybenzal-phenetidin die Möglichkeit des Auftretens von mehr als zwei kr.fl. Formen bei reinen Substanzen nunmehr erneut und unwiderleglich erwiesen.

Darstellung von (p-n-Nonoxy-benzal)-phenetidin

1. p-n-Nonoxybenzaldehyd. Entsprechend den Angaben von A. Hildesheimer¹⁾ für Äthoxybenzaldehyd löst man 10,6 g p-Oxybenzaldehyd und 25,4 g n-Nonyljodid in etwa 50 ccm einer 6 g KOH enthaltenden, methylalkoholischen

¹⁾ Wien. Monh. 22, 499 (1901).

Kalilauge und erhitzt 44 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Nach dem Abkühlen gibt man das Reaktionsgemisch, aus dem sich viel Kaliumjodid ausgeschieden hat, in reichlich Wasser, äthert aus, wäscht nacheinander mit Wasser, verd. Salzsäure, Natriumbicarbonatlösung und nochmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Der Rückstand wird i. V. destilliert; unter 4 mm gehen bei 181° 13 g eines farblosen Öls über, entsprechend 52% d. Th.

3,778 mg Subst.: 10,73 mg CO₂, 3,30 mg H₂O.

Ber. C 77,4 H 9,7 Gef. C 77,4 H 9,8

2. p-n-Nonoxybenzal-phenetidin. Man löst 1,4 g frisch destilliertes p-Phenetidin und 2,5 g p-Nonoxybenzaldehyd in 10 ccm Äthanol, wobei bald eine Krystallausscheidung einsetzt. Man erhitzt jedoch noch 10 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden, läßt abkühlen, wobei die Azomethinverbindung auskrystallisiert, filtriert ab und krystallisiert aus Alkohol um. Dabei erhält man 3,5 g farblose Blättchen vom Schmp. 101 bis 102°, entsprechend 95% d. Th.

4,477, 4,401 mg Subst.: 0,154, 0,147 ccm N₂.

C₂₄H₃₃O₂N Ber. N 3,8 Gef. N 4,0, 3,9

Die anderen, noch unbekannten, Alkoxybenzal-phenetidine wurden ganz entsprechend gewonnen, wir kommen später darauf zurück.