

151. Th. Rotarski: Über Azoxyverbindungen.

(Eingegangen am 2. März 1908.)

In vorliegender Arbeit soll der Unterschied zwischen den gewöhnlichen und den anisotrop-flüssigen Azoxyverbindungen festgelegt werden. Zu diesem Zweck sind acht Verbindungen untersucht worden: Azoxybenzol, 3 Azoxytoluole, 3 Azoxyanisole und *p*-Azoxyphenetol; von ihnen sind das *m*-Azoxyanisol und außerdem das *m*-Azoanisol zum erstenmal dargestellt worden.

Zur Darstellung von *m*-Azoxyanisol wurden 10 g Nitroanisol (Schmp. 38°) mit einer Lösung von 5 g metallischen Natriums in 60 ccm Methylalkohol 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das Produkt wird mit Wasser gefällt, das Alkali abgewaschen, mit Salzsäure von Azoanisolbeimengungen befreit; die Umkrystallisation aus Alkohol gibt Krystalle vom Schmp. 51° (Ausbeute 85%), die am Licht sich sehr bald röten und in dieser Beziehung als Demonstrationsobjekt des Überganges der Azoxy- in Oxyazoverbindungen sehr geeignet sind.

Azoxyanisol. Ber. C 65.11, H 5.42, N 10.85.

Gef. » 65.32, » 5.90, » 11.23.

Durch Destillation des *m*-Azoxyanisols mit Eisenfeile bekommt man *m*-Azoanisol mit dem Schmp. 73—74°.

Die gebräuchliche Reinigungsmethode der Azoxy- von Azoverbindungen mittels Salzsäure (1.19) kann nicht immer Anwendung finden, da Azoxyverbindungen existieren, die in Salzsäure löslich sind; zu ihnen gehört *o*-Azoxyanisol (weiß gefärbt), das in Salzsäure sich mit roter Farbe löst.

Die anisotrop-flüssigen Azoxyverbindungen sind durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

1. Wie alle Azoxyverbindungen, werden sie in saurer Lösung zu Amidverbindungen, in alkalischer Lösung oder bei Destillation mit Eisenfeile zu Azoverbindungen reduziert.

2. Von den gewöhnlichen Azoxyverbindungen unterscheiden sie sich in folgenden Eigenschaften: a) sie geben die Liebermannsche Nitrosoreaktion; b) wenn zur kochenden Lösung in Eisessig ein wenig Salzsäure (1.19) hinzugefügt wird, so entsteht eine Rotfärbung, ähnlich wie die Äther des Chinonoxims und die Azoverbindungen sie geben; c) die citronengelbe Farbe wird durch Sonnenlicht nicht verändert, während gewöhnliche Azoxyverbindungen — weiße oder hellgelbe — sehr schnell, einige fast momentan, dank dem Übergang der Azoxy- in Oxyazoverbindungen, rot werden; d) aus den anisotrop-

flüssigen Azoxyverbindungen können selbst durch Anwendung von Schwefelsäure keine Oxyazoverbindungen erhalten werden; es entsteht bloß eine harzige Masse; e) ähnlich den Äthern des Chinonoxims addieren sie in Chloroformlösung Brom und spalten es beim Schmelzen als Bromwasserstoff ab; f) in ihrer ungewöhnlichen Beständigkeit und anderen Eigenschaften sind sie den tertiären Bisnitrosylen Baeyers sehr ähnlich: wie die Bisnitrosyle bildet sich *p*-Azoxyanisol beim Stehen des Nitrosoanisols in geschlossenen Gefäßen, schmilzt mit grünen Nuancen, löst sich schwer in Alkohol und Äther, ändert sich nicht beim Zusammenschmelzen mit Alkalien und läßt sich aus einer solchen Schmelze leicht abdestillieren.

Der Schmelzpunkt, wie der Punkt des Klarwerdens der anisotropflüssigen Azoxyverbindungen sind vollkommen konstant und ändern sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren und Destillieren nicht.

162. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Über Derivate des Santens, im besonderen über das Santenglykol, $C_9H_{14}(OH)_2$, und über das ungesättigte Keton $C_9H_{12}O$, das sich aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ bildet).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ wurde über das Santen, C_9H_{14} , und seine Abkömmlinge berichtet; nur allmählich konnte es gelingen, völlige Klarheit in die Konstitution dieses sich in einigen ätherischen Ölen findenden bicyclischen, einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu bringen. Es wurde festgestellt, daß er in naher Beziehung zum Camphen steht, daß aber seine doppelte Bindung eine cyclische ist, während das Camphen eine semicyclische, doppelte Bindung aufweist. Nichtsdestoweniger zeigen das Camphen und das Santen in einzelnen Reaktionen große Ähnlichkeit, so z. B. geht der Camphentypus in den Camphertypus über das Isoborneol hinweg über, ebenso läßt sich das Santen in den Norcamphertypus unwandeln über das Norisoborneol hinweg. Schwerer gelingt es, in dem Camphensystem eine Sprengung eines Fünfrings vorzunehmen, leichter kann man diese Sprengung im Santen bewirken, da ja, wie wir bereits erwähnten, die doppelte Bindung cyclisch ist. Hierbei entsteht das Diketon $C_9H_{14}O_2$, von

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4594, 4844 [1907]; **41**, 125, 385 [1908].