

Zur Darstellung der 5.5'-Di-*p*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure werden 1.35 g freie Säure mit 0.8 g Ätznatron in 15 ccm Wasser gelöst, mit einer konz. Benzol-Lösung von 1.8 g *p*-Nitro-benzoylchlorid 1 Stde. bzw. nach einer weiteren Zugabe von Alkali und *p*-Nitro-benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis keine freie Säure mehr nachzuweisen ist. Nach Verdünnen mit Wasser wird zur Entfernung des Benzols unter Erwärmung Luft durchgeleitet und die gebildete Säure mit Salzsäure als hellgelber, nicht krystallisierter Niederschlag ausgefällt, der nach längerem Stehen abgesaugt und noch feucht mit Methanol ausgekocht wird. Die Säure ist so gut wie unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. 350—352°.

0.1926 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{28}H_{18}O_{10}N_4$  (570). Ber. N 9.82. Gef. N 9.56.

Die entsprechend dargestellte 5.5'-Di-*m*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure stellt ein farbloses, stark elektrisches, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver vom Schmp. 274° dar.

0.1847 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{28}H_{18}O_{10}N_4$  (570). Ber. N 9.8. Gef. N 9.2.

Das Anhydrid der 5.5'-Di-*m*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure — aus letzterer in der früher beschriebenen Weise mittels Essigsäure-anhydrids bereitet — bildet lange, farblose, in kalter verd. Soda unlösliche Nadeln vom Schmp. 296—297°.

0.1575 g Sbst.: 0.3514 g  $CO_2$ , 0.0419 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{16}O_9N_4$  (552). Ber. C 60.9, H 2.89. Gef. C 60.8, H 3.04.

Beim Eintragen der — auf neutrales Salz — berechneten Menge der 5.5'-Di-*m*-nitrobenzoyl-diamino-diphensäure in eine heiße äthylalkoholische Lösung von Brucin scheidet sich das Salz fest aus, aber es gelang auch durch mehrfaches Wiederauflösen nicht, es krystallisiert zu erhalten. Da auch ein krystallisiertes Chininsalz der Säure nicht zu gewinnen war, so mußte auf den Versuch einer Aufspaltung der Säure verzichtet werden.

Berlin, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, u. Höchst a. M.

#### 448. D. Vorländer: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Methan-Abkömmlingen.

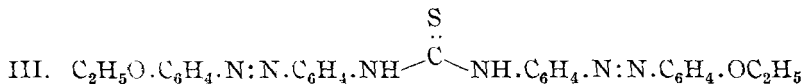
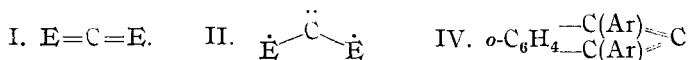
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. September 1929.)

Bei Zugrundelegung des Tetraeder-Modells ergibt sich, daß in Kohlenstoff-Verbindungen der Formel I die doppelt gebundenen Elemente E mit dem Kohlenstoff in einer geraden Linie liegen (z. B. im Allen, Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Carbodiimid, sowie in den Isocyanaten und Senfölen), daß dagegen bei einfach gebundenem E die Valenz-Richtungen am Kohlenstoff einen stumpfen Winkel von etwa 109° einschließen (z. B. in Disubstitutionsprodukten des Methans,  $H_2CE_2$ , in Ketonen, Amiden, Harnstoff, Thioharnstoff). Wenn man nun die Verbindungen der Formel I etwas anders, mit zweiwertig ungesättigtem Kohlenstoff auffaßt, so kommt man auch für diese Verbindungen zu einer winkligen Formel II, welche mit

der des Wassers, des Schwefelwasserstoffs, der Äther oder Amine ziemlich übereinstimmt, in denen die Winkelbildung am Sauerstoff bzw. Schwefel und Stickstoff sich aus den krystallinisch-flüssigen (kr.-fl.) Erscheinungen folgern ließ<sup>1)</sup>.

Ich habe zur Entscheidung zwischen der Formel I und II Versuche mit Abkömmlingen des Harnstoffs und Thio-harnstoffs einerseits und mit den entsprechenden Abkömmlingen des Carbodiimids andererseits gemacht. Aus dem nicht kr.-fl. *p'*-Äthoxy-*p*-amino-azobenzol wurden Harnstoff und Thio-harnstoff hergestellt, z. B. III. Diese



Verbindungen sind nicht kr.-fl. trotz ihrer beträchtlichen molekularen Länge und trotz der im *p'*-Äthoxy-*p*-amino-azobenzol selbst steckenden kr.-fl. Anlage, doch in Übereinstimmung mit der winkligen Formel,

Sobald man nun mittels HgO den winkligen Thio-harnstoff in das Carbodiimid verwandelt, so kommen die kr.-fl. Erscheinungen zu Tage, und man kann daraus schließen, daß das Molekül des Carbodiimids  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  linear ist entsprechend der Formel I. Bei der Rückverwandlung des kr.-fl. Carbodiimids in die Harnstoffe durch Anlagerung von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  verschwinden die kr.-fl. Eigenschaften wieder. Bei Einsatz des *p'*-Methoxy-*p*-amino-azobenzols an Stelle der Äthoxyverbindung zeigen sich genau dieselben Unterschiede, nur sind die kr.-fl. Erscheinungen etwas schwächer entwickelt, wie sehr häufig beim Vergleich von *p*-Anisidin- mit Phenetidin-Abkömmlingen. Die Versuche bringen also eine Entscheidung zugunsten der linearen Formel I und sprechen gegen die winklige Formel II mit zweiwertig ungesättigtem Kohlenstoff<sup>2)</sup>. Hierzu könnte man die Frage stellen, ob die lineare Gruppe  $\text{F} : \text{C} : \text{F}$  sich winkelförmig knicken und in einen Ring einbauen läßt. Entsprechende Versuche in Richtung auf Verbindungen vom Typus IV sind bis jetzt mißlungen.

### Beschreibung der Versuche.

Bearbeitet mit Otto Ritter.

*p*-Äthoxy-diazoaminobenzol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht sowohl aus Diazophenetol und Anilin als auch aus Diazobenzol und *p*-Phenetidin. Die auf verschiedenem Wege hergestellten Verbindungen sind identisch<sup>3)</sup>. Am besten geht man von wäßrig-salzsaurer Diazobenzol-Lösung aus (9.3 g Anilin, 30 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 und 50 ccm Wasser, 7.0 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser), vermischt sie mit einer Lösung von 1.4 g *p*-Phenetidin in 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.1)

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. **35**, 249 [1922]: Chem. Krystallographie d. Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

<sup>2)</sup> vergl. die Untersuchungen am krystallinen Kohlendioxyd, C. **1926**, II 703, **1928**, I 149, 1002, 1743; Ztschr. physikal. Chem. **131**, 90.

<sup>3)</sup> vergl. P. Griess, B. **7**, 1618 [1874], Sarauw, B. **14**, 2445 [1881].

und 50 ccm Wasser und bringt die gelbe Diazoaminoverbindung durch Zusatz von 80–100 g Natriumacetat unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  in der Kälte zur Abscheidung. Nach dem Abnutschen, Waschen und Trocknen läßt sich die Verbindung aus Benzin (Sdp. 100–150°) umkrystallisieren; gelbe Blättchen; Schmp. 110–112° unter geringer Zersetzung; nicht kr.-fl.; leicht löslich in Äther, Benzol, Toluol, Aceton, schwer löslich in Petroläther, Wasser, verd. Säuren und Alkalien.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 69.7, H 6.2, N 17.4.

Gef. (aus Diazophenetol) C 69.8, H 6.4.

„ (aus Diazobenzol) „ 69.6, „ 6.4, N 17.4.

*p'*-Äthoxy-*p*-amino-azobenzol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , entsteht aus 10 g *p*-Äthoxy-diazoaminobenzol, 20 g Anilin und 5 g Anilin-Hydrochlorid bei 2–2½-stdg. Erwärmen auf 30–40° und 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur. Die Amino-azoverbindung kommt bei der Abscheidung mit Essigsäure und Wasser als Harz heraus und läßt sich nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol oder aus Aceton + Wasser umkrystallisieren (Tierkohle); orangefarbige oder braungelbe, tafelige Prismen; Schmp. 127–129°; nicht kr.-fl.; die amorphe Schmelze bleibt leicht unterkühlt (isolierte Tropfen) und erstarrt zu einer kr-festen Form, die beim Anwärmen in eine zweite kr-feste Form übergeht. Erhalten 3 g; gibt in Mischung mit nicht äthoxyliertem gewöhnlichen Amino-azobenzol eine Schmelzpunkts-Erniedrigung von 25–30°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 69.7, H 6.2, N 17.4.

Gef. „ 69.7, 69.8, „ 6.3, 6.5, „ 17.7.

Das Hydrochlorid, mit trockenem HCl aus der Lösung des Amino-azokörpers in Benzol als dunkel violetter, krystalliner Niederschlag gefällt, ließ sich aus Toluol + Benzol umlösen (braune Prismen); Schmp. etwa 225° unt. Zers.; scheint neben der violetten auch eine gelbbraune Form zu bilden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ , HCl. Ber. Cl 12.8. Gef. Cl 13.4.

*N*-Formyl-*p'*-äthoxy-*p*-amino-azobenzol,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$ ,

aus der Amino-azoverbindung durch Erhitzen mit überschüssiger 90-proz. Ameisensäure im Wasserbade (½–1 Stde.); Abscheidung mit Wasser und Soda; krystallisiert aus Benzol in gelben, doppelbrechenden Blättchen; schwach enantiotr. kr.-fl. Schlieren; Schmp. I 176°, II 168°; die amorphe Schmelze erstarrt ohne Unterkühlung.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 66.9, H 5.6, N 15.6. Gef. C 67.1, H 5.6, N 15.9.

Daß die Formylverbindung im Vergleich mit den übrigen Acyl-Derivaten kr.-fl. besonders hervortritt, wurde auch bei anderen Aminen und Diaminen (Benzidin) festgestellt. Die nächsten homologen Acyl-Derivate sind nicht kr.-fl. und sogar das Benzoyl-Derivat ist nicht kr.-fl. Von der *n*-Buttersäure an aufwärts kommen wieder kr.-fl. Formen vor.

*N*-Acetyl-*p'*-äthoxy-*p*-amino-azobenzol,

aus der Amino-azoverbindung und Essigsäure-anhydrid; gelbe Blättchen aus Eisessig oder Benzol; Schmp. 212–213°; nicht kr.-fl., keine wesentliche Unterkühlung der amorphen Schmelze; eine zweite kr-feste Form ist zuweilen beobachtet worden; löslich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter Farbe.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 67.8, H 6.0, N 14.8. Gef. C 67.4, H 6.1, N 15.0.

Die homologen Acyl-Abkömmlinge wurden aus dem Äthoxy-amino-azokörper und den entsprechenden Acylchloriden hergestellt:

Propionyl-,  $C_{17}H_{19}N_3O_2$ , grünlich-gelbe Krystalle aus Benzol; Schmp. 200—202°; nicht kr.-fl., wahrscheinlich 2 kr.-feste Formen (Gef. N 14.3).

*n*-Butyryl-,  $C_{18}H_{21}N_3O_2$ , schiefl. auslöschende, gelbe Nadeln aus Benzol; Schmp. nach vorhergehendem Sintern 198°; schwach monotr. kr.-fl. an kleinen Tropfen.

Ber. C 69.5, H 6.8, N 13.5. Gef. C 69.3, 69.3, H 6.8, 6.9, N 13.7.

*n*-Capronyl-,  $C_{20}H_{25}N_3O_2$ , orangefarbene Blättchen aus wäßrigem Alkohol; Schmp. 164—165°; kaum kr.-fl. (Gef. N 12.5).

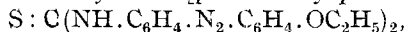
*n*-Heptyl-,  $C_{21}H_{27}N_3O_2$ , aus Benzol kristallisiert, Schmp. 158°; nicht kr.-fl. (Gef. N 12.2 %).

*n*-Caproyl-,  $C_{22}H_{29}N_3O_2$ , goldgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 156° nach vorhergehendem Sintern; nicht kr.-fl. (Gef. N 11.6).

Palmytyl-,  $C_{30}H_{45}N_3O_2$  aus Aceton kristallisiert. Schmp. 152—153°; monotr. kr.-fl. (Gef. N 9.0).

Benzoyl-,  $C_{21}H_{19}N_3O_2$ , gelbe Nadeln aus Eisessig; Schmp. 230—232°; nicht kr.-fl. Ber. C 73.0, H 5.5, N 12.2. Gef. C 72.8, H 5.2, N 12.2.

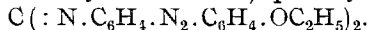
*N, N'*-Thiocarbonyl-bis-[*p'*-äthoxy-*p*-amino-azobenzol],



entsteht bei 8—10-stdg. Kochen einer Lösung von *p'*-Äthoxy-*p*-amino-azobenzol (3 g) in Alkohol (50 ccm) und überschüssigem Schwefelkohlenstoff mit wenig kryst. Schwefel. Ein dicker, gelber Brei des Thiocarbamids scheidet sich nach und nach aus. Dieselbe Verbindung erhielten wir durch Einwirkung von Phenylsenföhl<sup>4)</sup> (7 g) auf Äthoxy-amino-azobenzol (10 g) in Alkohol (150 ccm) durch 3—4-stdg. Erhitzen im Wasserbade. Das Rohprodukt wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und der Rückstand aus Pyridin unter Zusatz von wenig Alkohol umgelöst; kleine Mengen lassen sich auch aus kochendem Amylacetat kristallisieren; sehr wenig löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  rot; gelbe Blättchen; Schmp. 207°; nicht kr.-fl.; 2 kr.-feste Formen werden beim Erkalten der amorphen Schmelze und auch bei langsamem Anwärmen der primären festen Krystalle sichtbar. Nach wiederholtem Aufschmelzen erfolgt weitgehende Zersetzung unter Lackbildung und Verdampfung.

$C_{29}H_{28}N_6O_2S$ . Ber. C 66.4, H 5.3, N 16.0, S 6.1. Gef. C 66.6, H 5.1, N 16.4, S 6.2.

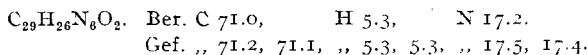
*N, N'*-Bis-[*p*-(*p'*-äthoxy-benzolazo)-phenyl]-carbodiimid,



Ein Gemisch von 1 g des Thio-carbamids, 4 g getrocknetem reinen Quecksilberoxyd und 25 ccm trockenem reinem Benzol wurde im Wasserbade erhitzt. Das in Benzol wenig lösliche Thio-carbamid tritt langsam in Reaktion mit dem Quecksilberoxyd, was an der Dunkelfärbung desselben sichtlich ist. Nach 15-stdg. Kochen wurde das rötliche Benzol abfiltriert, zum großen Teil abdestilliert und im Vakuum unter Ausschluß von Feuchtigkeit weiter eingengt; orangefarbige, stark doppelbrechende, prismatische Tafeln aus Benzol; schwer löslich in Petroläther und Äther, leicht löslich in Benzol und Toluol und dadurch vom unveränderten Thio-carbamid zu

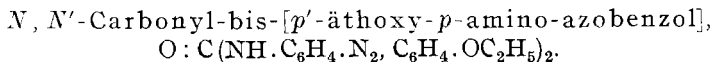
<sup>4)</sup> vergl. Berju, B. 17, 1405 [1884].

scheiden; enantiotrop kr.-fl. Schlieren; Schmp. I 166°, II 157°; die amorphe Schmelze zeigt keine Unterkühlungs-Erscheinung.

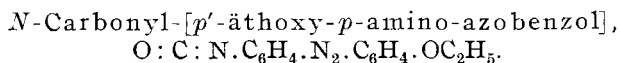


Mol.-Gew. in Naphthalin: Gef. 495, 486, ber. 490.

Da Schwefelwasserstoff auf die Benzol-Lösung des Carbodiimids nicht einzuwirken schien, und da beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in bei 160–165° geschmolzenes Diimid eine tiefer gehende Zersetzung eintrat (Bildung von Äthoxy-amino-azobenzol), so haben wir trocknen  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine Lösung von Diimid (0.3 g) in geschmolzenem Naphthalin (15 g) bei 80–90° während 40 Min. einwirken lassen. Auf diesem Weg wird das Carbodiimid in das ursprüngliche nicht kr.-fl., oben beschriebene Thio-carbamid zurückverwandelt; Trennung von Naphthalin mit Äther; Umkrystallisieren aus Pyridin + Alkohol; Schmp. 207°.



Dieser Harnstoff entsteht bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf das Thio-carbamid in heißer alkoholischer Suspension, sodann beim Erhitzen einer Lösung des Carbodiimids in Eisessig + wenig Wasser, im letzteren Falle erfolgt ein Farbumschlag von rot in gelb. Das in Eisessig schwer lösliche, gelbe Rohprodukt wurde aus Pyridin umgelöst; gelbe, kurze, prismatische Krystalle; schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Nitro-benzol; beginnt oberhalb 275° unter Braunfärbung sich zu zersetzen und schmilzt gegen 305° zu einem dunkelbraunen Lack; nicht kr.-fl. Dasselbe Produkt gewinnt man ferner aus dem unten beschriebenen Isocyanat (aus Äthoxy-amino-azobenzol und Phosgen) durch Zugabe von Wasser zur Aceton-Lösung des Isocyanats; die Reaktion beginnt schon in der Kälte; beim Erwärmen der Aceton + Wasser-Mischung entweicht  $\text{CO}_2$ ; der schwerlösliche Harnstoff wurde wie angegeben aus Pyridin umkrystallisiert; nicht kr.-fl., Schmp. gegen 306° unt. Zers.



Bei den Versuchen zur Umsetzung des Äthoxy-amino-azobenzols mit Phosgen stießen wir auf das Isocyanat, das man aus der Einwirkung von überschüssigem Phosgen auf eine heiße Lösung des Äthoxy-amino-azobenzols (5 g) in trockenem Benzol (100–150 ccm) leicht darstellen kann<sup>5)</sup>, wenn man so lange Phosgen unter Rückfluß einleitet oder eine 20-proz. Lösung von Phosgen in Toluol zusetzt, bis das ausgeschiedene, dunkel violette Hydrochlorid nahezu in Lösung gegangen ist. Nach dem Abfiltrieren der rotbraunen Lösung und nach dem Abdunsten von Benzol bzw. Toluol im Vakuum bleibt eine in Benzol leicht lösliche, bräunliche Krystallmasse des Isocyanats zurück. Prismatische, orangefarbene Krystallaggregate aus

<sup>5)</sup> vergl. Vittenet, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 586 (C. 1899, II 195). Das aus nicht-äthoxyliertem *p*-Amino-azobenzol dargestellte Isocyanat schmilzt bei 99°; wir fanden, wie zu erwarten, daß es nicht kr.-fl. ist.

Petroläther; leicht löslich in Äther; enantiotrop kr.-fl. Schlieren; Schmp. I 141<sup>0</sup>, II 117<sup>0</sup>; erstarrt fast ohne Unterkühlung; wird beim Aufbewahren allmählich verändert; ist in Übereinstimmung mit der Theorie viel stärker kr.-fl. als die oben angeführte Formylverbindung.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ . Ber. C 67.4, H 4.9, N 15.7. Gef. C 67.4, 67.3, H 4.9, N 15.9.

*N*-Carbomethoxy- $[p'$ -äthoxy-*p*-amino-azobenzol],  
 $CH_3O.CO.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OC_2H_5$ .

Dieses Urethan entsteht aus dem Isocyanat durch Kochen mit Methylalkohol; beim Erkalten der Lösung krystallisiert es aus. Prismatische Tafeln; schwach enantiotrop kr.-fl. Schlieren; Schmp. I 166<sup>0</sup>, II 160<sup>0</sup>.

$C_{16}H_{17}N_3O_3$ . Ber. C 64.2, H 5.7, N 14.0. Gef. C 64.0, 64.1, H 5.7, 5.8, N 14.2.

*N*-Carbäthoxy- $[p'$ -äthoxy-*p*-amino-azobenzol],  
 $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OC_2H_5$ ,

entsteht aus dem Isocyanat und kochendem absol. Alkohol, oder aus dem Amino-azokörper und chlorkohlensaurem Äthyl (und Pyridin); lange, gelbe, monokline Nadeln (von teils gerader, teils schiefer Auslöschung) aus Alkohol; monotr. kr.-fl. Schmp. 165<sup>0</sup>.

$C_{17}H_{19}N_3O_3$ . Ber. C 65.2, H 6.1, N 13.4. Gef. C 65.1, 65.5, H 5.8, 6.1, N 13.8, 13.6.

Das aus kochendem Isopropylalkohol und Isocyanat entstehende Isopropylcarbonat ist nicht kr.-fl.; gelbe Nadeln aus Benzol; Schmp. 151<sup>0</sup> (gef. C 65.6, H 6.0, N 12.9).

Das Isocyanat, *N*-Carbonyl- $[p'$ -äthoxy-*p*-amino-azobenzol], läßt sich zur Kennzeichnung von Alkoholen verwerten, wobei neben den gewöhnlichen Schmelzpunkten noch die kr.-fl. Eigenschaften differenzierend mitsprechen.

#### Einwirkung von Aldehyden auf *p'*-Äthoxy-*p*-amino-azobenzol.

Da man bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden leicht zu stark kr.-fl. Abkömmlingen gelangt, so könnte hier die äthoxylierte Aminoazoverbindung zur Kennzeichnung von Aldehyden mitunter von Vorteil sein gegenüber dem gewöhnlichen Aminoazobenzol. Versuche mit aliphatischen Aldehyden, auch mit Citral und Citronellal, ergaben keine Erfolge<sup>6)</sup>, was in besonderen Fällen von Vorteil sein mag, wenn es gilt, aromatische Aldehyde neben aliphatischen zu erkennen. Die Umsetzung mit den aromatischen Aldehyden geht bei Zimmer-Temperatur in alkoholischer oder benzolischer Lösung vor sich und kann durch Erwärmen der Mischung im Wasserbade beschleunigt werden.

Benzaldehyd: Die Verbindung bildet gelbe Blättchen aus Alkohol, stark enantiotr. kr.-fl.; schmilzt aufwärts kr.-fl. (Schlieren), dann am.-fl.; abwärts erscheint kr.-fl. I → kr.-fl. II → kr.-fest (oder kr.-fl. → kr.-fest I → kr.-fest II). Eine Entscheidung, ob kr.-fl. II sehr zähe flüssig oder kr.-fest

<sup>6)</sup> Die Produkte waren ölig; doch gab käufliches Citronellal in einem Falle kleine Mengen einer krystallinen Abscheidung von nicht aufgeklärter Herkunft; en. kr.-fl.; Schmp. 155<sup>0</sup> und 187<sup>0</sup>.

ist, ließ sich noch nicht herbeiführen. Der Übergang kr.-fest  $\rightarrow$  kr.-fl. liegt bei  $135-137^{\circ}$ , und die amorphe Schmelze wird bei  $201-203^{\circ}$  erreicht.

$C_{21}H_{19}N_3O$ . Ber. C 76.6, H 5.8, N 12.8. Gef. C 76.7, H 5.6, N 12.9.

Zimtaldehyd: Goldgelbe Blättchen aus Benzol; stark enantiotrop kr.-fl.; abwärts erscheint aus dieser kr. Flüssigkeit eine zweite monotrop kr.-fl. Phase, beide in Schlieren; sodann folgen 2 kr.-feste Phasen. Im Röhrchen wird aufwärts der Übergang kr.-fest  $\rightarrow$  kr.-fl. bei  $159^{\circ}$  und kr.-fl.  $\rightarrow$  am.-fl. bei  $244^{\circ}$  sichtbar.

$C_{23}H_{21}N_3O$ . Ber. C 77.8, H 5.9, N 11.8. Gef. C 78.0, H 5.9, N 11.9.

Anisaldehyd: Tafelige Krystalle aus Aceton; sehr stark en. kr.-fl.; sintert bei  $154^{\circ}$  und fließt bei  $155-156^{\circ}$  zusammen (Übergang kr.-fest  $\rightarrow$  kr.-fl.); der I. Schmp. (kr.-fl.  $\rightarrow$  am.-fl.) ist mit Sicherheit nicht zu erreichen; verdampft, über dem Gebläse erhitzt, aus dem kr.-fl. Zustande, ohne am.-fl. zu schmelzen.

$C_{22}H_{21}N_3O_2$ . Ber. N 11.7. Gef. N 11.9.

#### Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *N*-Acetyl-*p'*-äthoxy-*p*-amino-azobenzol.

Die dunkelrote Lösung der Acetylverbindung (Schmp.  $213^{\circ}$ ) in der 12-fachen Menge Eisessig wird bei allmählichem Zusatz von überschüssigem Perhydrol (24-proz.) während 4-5-stdg. Erhitzen auf  $90-95^{\circ}$  nur wenig lichter gefärbt.

Beim Erkalten krystallisiert eine neue Verbindung in gelben Nadeln aus; Schmp.  $199-201^{\circ}$  (kr.-fest  $\rightarrow$  am.-fl.) nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig + Wasser; schwer löslich in Benzol; gibt mit Eisessig + Salzsäure-Gemisch kaum eine Farbvertiefung. Die Verbindung — wir halten sie für *N*-Acetyl-*p'*-äthoxy-*p*-amino-azoxybenzol — ist monotr. kr.-fl. (im Unterschied zu der nicht kr.-fl. Azoverbindung).

$C_{16}H_{17}N_3O_3$ . Ber. C 64.2, H 5.7. Gef. C 64.1, H 5.9.

Durch Erwärmen mit überschüssiger alkohol. Kalilauge bis zur vollständigen Lösung wird die Acetylverbindung in ein aus wäßrigem Alkohol krystallisierendes, bei  $142-145^{\circ}$  schmelzendes, gelbes Amin verwandelt, vermutlich *p'*-Äthoxy-*p*-amino-azoxybenzol; monotrop kr.-fl. Die genauere Untersuchung steht noch aus.

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ . Ber. C 65.4, H 5.8, N 16.3. Gef. C 65.3, H 6.1, N 16.5.

Eine Steigerung der kr.-fl. Eigenschaften erfolgt stets beim Übergang vom Azo- zum Azoxykörper, eine Erscheinung, die mit der jetzt vorwiegend geltenden Formulierung der Azoxyverbindungen, mit der gabelförmigen Stellung des Sauerstoffs nicht recht zu vereinigen ist.

Die folgenden Verbindungen wurden fast ebenso hergestellt wie die Äthoxy-Abkömmlinge:

*p*-Methoxy-diazoaminobenzol: Gelbe Blättchen aus Benzin, Schmp.  $88-90^{\circ}$ ; nicht kr.-fl., ziemlich empfindlich gegen Licht, Luft und Wärme, namentlich im rohen Zustande.

$C_{13}H_{13}N_3O$ . Ber. N 18.5. Gef. N 18.7.

*p'*-Methoxy-*p*-amino-azobenzol: Rote Prismen aus Alkohol; Schmp.  $151-153^{\circ}$ , nicht kr.-fl.

$C_{13}H_{13}N_3O$ . Ber. C 68.7, H 5.7, N 18.5.  
Gef. „ 68.4, 68.2, „ 5.9, 5.7, „ 18.6.

*N,N'*-Thiocarbonyl-bis-*[p'*-methoxy-*p*-amino-azobenzol], dargestellt nach dem Verfahren von Berju mittels Phenylsenföls; Schmp. nach vorhergehender Bräunung bei etwa 215°; nicht kr.-fl. 2 kr.-feste Phasen; es wurde weiter mit HgO verwandelt in:

*N,N'*-Bis-*[p*-(*p'*-methoxy-benzolazo)-phenyl]-carbodiimid: Orange-farbene Tafeln aus Benzol; Schmp. 165°; monotr. kr.-fl. Schlieren; eine zweite kr.-feste Form ist fraglich.

$C_{27}H_{22}N_6O_2$ . Ber. C 70.1, H 4.8. Gef. C 70.6, H 5.1.

*N*-Formyl-*p'*-methoxy-*p*-amino-azobenzol: Blättchen aus Benzol, Schmp. 178°; monotr. kr.-fl.

$C_{14}H_{18}N_3O_2$ . Ber. N 16.5. Gef. N 16.9.

*N*-Acetyl-*p'*-methoxy-*p*-amino-azobenzol: Prismatische Krystalle aus Benzol, Schmp. 183°; nicht kr.-fl.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$ . Ber. N 15.6. Gef. N 15.9.

#### 449. D. Vorländer: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzol-Abkömmlingen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]  
(Eingegangen am 4. September 1929.)

Aus der Formel des Benzol-Sechsecks folgt, daß die bei der Substitution tätigen, nach außen gerichteten Valenzen der Ring-Kohlenstoffatome ziemlich bestimmte, aber sehr verschiedene Winkel miteinander bilden. Wenn diese Valenz-Richtungen in derselben Ebene mit dem nahezu scheibenförmig zu denkenden gleichseitigen Benzol-Sechseck liegen — ich habe früher aus den krystallinisch-flüssigen (kr.-fl.) Erscheinungen experimentelle Beweise hierzu erbracht<sup>1)</sup> —, so kommt man bei der Disubstitution in *ortho*-Stellung auf einen Winkel von 60°, in *meta*-Stellung 120° und in *para*-Stellung 180° = einer Geraden. Die Anordnung der Außenwinkel am Benzol-Sechseck läßt selbst für den Fall einer geringfügigen Änderung der Winkel und einer bei der Substitution erfolgenden Verzerrung des Sechsecks den Schluß zu, daß die Valenz-Richtungen sehr viel starrer und bestimmter in den kr.-fl. Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zur Äußerung kommen werden, als bei den Methan-Abkömmlingen<sup>2)</sup>.

Aus der Fülle der zu dieser Frage gehörenden Arbeiten wurde die folgende kleine Untersuchung herausgezogen, um die Winkel-Wirkung experimentell darzulegen:

A. Verwandelt man die 3 isomeren Phthalsäuren in die neutralen, sehr gut krystallisierenden Ester des *p*-Phenetol-azophenols,  $C_6H_4(CO.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.O.C_2H_5)_2$ , so zeigt sich folgendes:

- 1) Der *ortho*-Phthalsäure-ester ist nicht kr.-fl.; Schmp. 215°.
- 2) Der Isophthalsäure-ester ist schwach enantiotr. kr.-fl. Existenzgebiet etwa 4°; Schmp. II (kr.-fest → kr.-fl.) 252°; Schmp. I (kr.-fl. → am.-fl.) 256°.
- 3) Der Terephthalsäure-ester ist äußerst stark enantiotr. kr.-fl.; im flüssigen Gebiet suprakrystallinisch, d. h. die krystalline Anordnung der Flüssigkeit ist in der Hitze beständiger als die molekulare Ordnung<sup>3)</sup>. Schmp. II (kr.-fest → kr.-fl.) 242°;

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **105**, 231 [1923].

<sup>2)</sup> vergl. die voranstehende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **105**, 252 [1923].