

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: Orangefarbene 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 erbracht¹⁾ —, 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-Abkömmlingen²⁾.

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 Ordnung³⁾. Schmp. II (kr.-fest → kr.-fl.) 242°;

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **105**, 231 [1923].

²⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **105**, 252 [1923].

bei etwa 345° erfolgt nach vorhergehender Bräunung eine völlige Zersetzung des Esters im kr.-fl. Zustand unter Gasentwicklung (CO₂). Der Übergang kr.-fl. → am.-fl. ist nicht zu erreichen (Schmp. I fehlt).

B. Die drei isomeren neutralen Phthalsäure-ester des *p*-Anisolazophenols, C₆H₄(CO.O.C₆H₄.N₂.C₆H₄.OCH₃)₂:

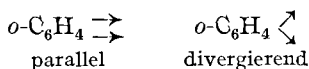
- 1) Der *ortho*-Phthalsäure-ester ist nicht kr.-fl., Schmp. 200°.
- 2) Der Isophthalsäure-ester ist sehr schwach en. kr.-fl. Schmp. II (kr.-fest — kr.-fl.) 260—261°; Schmp. I (kr.-fl. → am.-fl.) 266°.
- 3) Der Terephthalsäure-ester ist äußerst stark en. kr.-fl. (suprakristallinisch im fl. Gebiet); Schmp. II (kr.-fest → kr.-fl.) 262°; völlige Zersetzung der kr. Flüssigkeit bei etwa 322° ohne Übergang zur am.-fl. Phase.

C. Die drei isomeren neutralen Phthalsäure-ester des *p*-Oxybisazobenzols, C₆H₄(CO.O.C₆H₄.N₂.C₆H₄.N₂.C₆H₅)₂:

- 1) Der *ortho*-Phthalsäure-ester ist nicht kr.-fl., Schmp. 261°.
- 2) Der Isophthalsäure-ester ist sehr schwach en. kr.-fl., Schmp. II (kr.-fest → kr.-fl.) 286°, Schmp. I (kr.-fl. → am.-fl.) etwas höher als 292°.
- 3) Der Terephthalsäure-ester ist suprakristallinisch im festen Zustand; färbt sich gegen 400° schwärzlich, verkohlt und wird weder kr.-fl. noch am.-fl.

Aus diesem Verhalten der isomeren Phthalsäure-ester kann man die Winkelwirkung deutlich ersehen:

1. In *ortho*-Stellung gelingt es nicht, selbst bei starker linearer Verlängerung der Seitenketten, den kr.-fl. Zustand zu erzwingen (Oxy-bisazobenzol-ester). Die Seitenketten werden nicht einander parallel genähert — hierdurch könnte die Verbindung kr.-fl. werden —, sondern sie bleiben, dem Winkel von 60° folgend, in divergierender Richtung:



und geben deshalb in keinem Falle irgendwelchen kr.-fl. Effekt. Die Ester wurden sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem unsymmetrischen *o*-Phthalchlorid⁴⁾ hergestellt mit dem Erfolg, daß die hervorgehenden Ester identisch waren. Die unsymmetrische, sehr unwahrscheinliche Struktur der neutralen Ester würde die kr.-fl. Eigenschaften ebenfalls ausschließen.

2. In *meta*-Stellung sind in allen 3 Fällen sehr schwach kr.-fl. Zustände nachweisbar, welche dem stumpfen Winkel von 120° bei hinreichender Länge der Schenkel entsprechen. Ohne die *p*-Substituenten im phenolischen Teil der *meta*-Ester wird der kr.-fl. Zustand überhaupt nicht erreicht. Die Verlängerung der Seitenketten im *p*-Oxy-bisazobenzol-ester — auch der Unterschied C₂H₅O- und CH₃O- — ist fast bedeutungslos. Die Valenzrichtungen scheinen ziemlich fest zu liegen; zwischen der antikr.-fl. Wirkung der *m*-Divergenz der Schenkel und der kr.-fl. Wirkung der *p*-Verlängerung der Schenkel ist schon bei dem kürzesten *p*-Methoxy-azophenol-ester ein Ausgleich erfolgt, der bei den längeren Estern bestehen bleibt.

3. In *para*-Stellung tritt die Wirkung der linearen Gestalt der Moleküle auf den kristallinen Zustand übermächtig hervor, eine Wirkung, die sich in gleicher Weise auf den kr.-flüssigen wie auf den kr.-festen Zustand erstreckt. Bei den kürzeren Estern A und B wird der flüssige Zustand supra-

4) E. Ott, A. 392, 274 [1912]; Scheiber, B. 46, 2368 [1913].

krystallinisch, und daher bleibt beim Erhitzen die amorphe Schmelze unerreicht; bei dem längeren Oxy-bisazobenzol-ester C wird der feste Zustand suprakrystallinisch, so daß jede Möglichkeit zur Erzwingung der kr.-fl. und der am.-fl. Phase durch Temperatur-Steigerung unter gewöhnlichem Druck fehlt. Konstitutive molekulare Einflüsse wirken in gleicher Weise auf flüssige wie auf feste Krystalle.

Daß bei den schwach kr.-fl. Eigenschaften der *meta*-Ester tatsächlich linear konstitutive Einflüsse durch *p*-Verlängerung der Seitenketten tätig sind und nicht etwa die Einflüsse der Anhäufung von Azogruppen, folgt aus dem Verhalten der sternförmig gestalteten Trimesinsäure-tris-oxy-azophenol-ester; diese sind nicht kr.-fl.

a) Trimesinsäure-tris-phenetolazophenol-ester: Schmp. 242—244°; nicht kr.-fl.;

b) Trimesinsäure-tris-anisolazophenol-ester: Schmp. 245—246°; nicht kr.-fl. Auch mittels *p*-Oxy-bisazobenzol entsteht kein kr.-fl. Ester.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet mit Ernst Schroedter und Walter Zeh.)

Ester der *ortho*-Phthalsäure.

p-Äthoxy-azophenol-ester: Die Lösung von 1.5 g Phthalylchlorid in 6—8 ccm Benzol haben wir mit einer Lösung von 4.0 g bei 105° entwässertem *p*-Phenetol-azophenol in 40 ccm Benzol und 1.5 g trockenem Pyridin vermischt und das Gemisch 15—20 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt. Dabei geht der Niederschlag, der anfänglich beim Mischen der kalten Flüssigkeiten entsteht, in Lösung, und nach 4-stdg. Stehen und Erkalten bildet sich wieder ein teilweise krystalliner, brauner Niederschlag, in dem der gesuchte Ester enthalten ist. Der Niederschlag (4.6 g) wird nach dem Filtrieren von der Benzol-Mutterlauge und nach dem Trocknen auf Ton mit kalter Salzsäure, dann mit kalter verd. Sodaaesung verrieben und gewaschen, bis das Filtrat fast farblos abläuft (unverändertes Phenetol-azophenol), dann mit Wasser gewaschen und schließlich abermals auf Ton getrocknet. Der in Alkohol und Äther schwer lösliche rohe Ester (2.4 g) läßt sich aus heißem Pyridin, Eisessig oder auch aus kochendem Essigester umkrystallisieren (erhalten 0.7—0.9 g); gelbe bis orangefarbige, doppelbrechende Blättchen oder Schüppchen von schiefwinkligem Umriß und schiefer Auslöschungsrichtung (Winkel etwa 55°; vermutlich triklin). Schmp. 214—215° (Sintern und dunkel rötliche Färbung bei etwa 211°); nicht kr.-fl.; erstarrt aus der amorphen Schmelze ohne Unterkühlung; wird von Sodaaesung leichter zerlegt als die isomeren Ester.

$C_{26}H_{30}N_4O_6$. Ber. C 70.4, H 4.9. Gef. C 70.1, H 4.7.

Die Benzol-Mutterlauge enthielt unverändertes Phenetol-azophenol; in den sodaalkalischen Waschwässern befand sich keine Estersäure.

p-Methoxy-azophenol-ester: Hellgelbe Blättchen aus Eisessig, nicht kr.-fl. Schmp. 200°; Sintern und Dunkelfärbung bei etwa 196°.

$C_{34}H_{28}N_4O_6$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.8, 9.4.

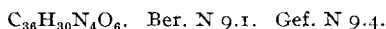
p-Oxy-bisazobenzol⁵⁾-ester: Im rohen Zustande ein dunkelrotbrauner Niederschlag, wird aus Pyridin + Benzol umkrystallisiert; rote Blättchen; nicht kr.-fl. Schmp. 257° (Sintern 255°).

$C_{44}H_{30}N_8O_4$. Ber. N 15.2. Gef. N 16.2, 15.4.

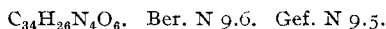
⁵⁾ Angeli, C. 1913, II 1042.

Ester der Isophthalsäure.

p-Äthoxy-azophenol-ester: 3.0 g entwässertes Phenetol-azophenol, gelöst in 30 ccm Benzol und 1.2 g Pyridin, wurden vermisch mit einer Lösung von 1.0 g Isophthalchlorid⁶⁾ in 5 ccm Benzol. Der gelbbraune Niederschlag wurde während des Erhitzens im Wasserbade (15 Min.) dichter; nach dem Erkalten, Abdunsten und Trocknen 3.2 g; nach dem Waschen mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser und nach dem Trocknen hell gelbbrauner Rückstand 1.7 g; Auskochen mit Alkohol; sehr wenig löslich in kochendem Toluol, Xylol, Essigester, Amylacetat; Umkrystallisieren aus heißem Pyridin; hellgelbe, glänzende, doppelbrechende Blättchen; erhalten 0.6—0.8 g Azo-ester; scheinbar trikline Krystalle (Auslöschungs-Richtung etwa 47°), sehr schwach enantiotr. kr.-fl. Schlieren; amorphe Schmelze erstarrt mit geringer Unterkühlung; schmilzt beim Erhitzen zwischen 247° und 249° unter Rotfärbung zu einer trüben Flüssigkeit (Schmp. II), und 4—6° höher beginnt die Klärung der Flüssigkeit unter Bildung der amorphen Schmelze (Schmp. I); beim Erhitzen im Röhrchen beginnt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens schon 5—8° unterhalb des Schmelzens die Substanz sich dunkel zu färben.



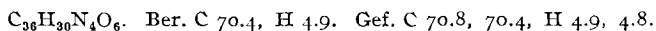
p-Methoxy-azophenol-ester: Feine, hellgelbe Nadelchen oder Krystallfitter aus Pyridin; enantiotr. kr.-fl., geringe Unterkühlung beim Erstarren; Sintern bei 252°; Schmp. II 255—257°, Schmp. I 263—266°.



p-Oxy-bisazobenzol-ester: Rotbraune Krystalle, enantiotr. kr.-fl. mit kleinem Existenzgebiet; Schmp. II 286°; Schmp. I oberhalb 292°. Die kr.-fl. Schmelze ist zähflüssig, klebt an der Wandung und läuft im Röhrchen nicht zu einem Tropfen zusammen. Der obere Schmelzpunkt ist wegen der dunklen Farbe der Schmelze im Röhrchen schwer zu erkennen, doch unter dem Heizmikroskop gut zu sehen.

**Ester der Terephthalsäure.**

p-Äthoxy-azophenol-ester: Wurde in derselben Weise dargestellt wie die isomeren Ester. Der gelbbraune, krümlige Roh-ester wurde aus heißem Pyridin umkrystallisiert; gelbe, glänzende, doppelbrechende Blättchen oder prismatische Täfelchen von schiefwinkligem Umriß; sehr schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; enantiotr. kr.-fl. Schlieren. Dunkelfärbung bei etwa 237° (schon bei etwa 185° beginnend); Schmp. II (kr.-fest → kr.-fl.) 240—242°. Geht man von der krystallinischen Flüssigkeit temperatur-abwärts, so erscheinen 2 kr.-feste Phasen; aufwärts zersetzt sich die kr.-fl. Phase allmählich, ohne amorph zu schmelzen, und bei 340—348° erfolgt unter stürmischer Gasentwicklung (CO₂) vollständige Zersetzung zu einer schwarzen Masse; suprakrystallin im flüssigen Gebiet.

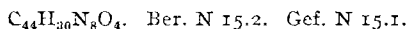


p-Methoxy-azophenol-ester: Gelbe Nadeln oder Stäbchen aus Pyridin; enantiotr. kr.-fl.; Schmp. II (kr.-fest → kr.-fl.) 252—255° nach

⁶⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 436; Reindel u. Siegel, B. **56**, 1554 [1923].

vorangehender Verfärbung. Verkohlung unter Gasentwicklung oberhalb 330°; suprakristallin im flüssigen Zustande.

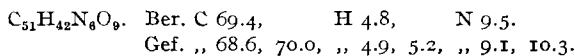
p-Oxy-bisazobenzol-ester: Nach dem Waschen und Auskochen mit Alkohol umkristallisiert aus einem Gemisch von 1 Gew.-Tl. Chinolin und 2 Gew.-Tln. Weingeist; feines, gelbes Krystallpulver, unschmelzbar; färbt sich beim Erhitzen oberhalb 390° schwärzlich und verkohlt allmählich; suprakristallin im festen Zustande.



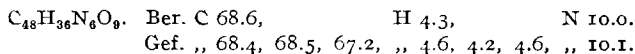
Ester der Trimesinsäure⁷⁾.

Die Säure (2 g) geht während 2—4-stdg. Erhitzens mit Phosphoroxychlorid (10 ccm) auf 120° unter allmählichem Zusatz von 5—8 g Phosphor-pentachlorid in Lösung. Nach dem Abdestillieren der Phosphorchloride im Vakuum bleibt das Trimesinsäurechlorid teils flüssig, teils krystallin zurück.

p-Äthoxy-azophenol-ester: Das Chlorid wurde ohne weitere Reinigung in 50 ccm trockenem Benzol soweit möglich gelöst und mit einer Lösung von 8 g entwässertem Phenetol-azophenol in 50 ccm heißem Benzol und 6—10 ccm Pyridin zur Reaktion gebracht. Nach ¼-stdg. Erwärmen im Wasserbade schied sich beim Erkalten ein Niederschlag aus, der jedoch nach dem Waschen mit Salzsäure und Sodalösung nur einen geringen Rückstand hinterließ. Die Hauptmenge des gebildeten Esters schied sich infolge der Löslichkeit des Esters in Pyridin beim Abdunsten des Benzol-Pyridin-Filtrats ab. Feine, gelbe, meist gekrümmte Krystallfäden aus kochendem Xylol oder aus Pyridin und wenig Wasser; erhalten 1.5 g; unlöslich in Säuren und Alkalien; schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Xylol, Äther, Aceton und Eisessig; leicht löslich in Pyridin. Konz. H₂SO₄ gibt rote Färbung; nicht kr.-fl.; Schmp. 242—244° nach vorangehender Dunkelfärbung und Sinterung.



p-Methoxy-azophenol-ester: Dargestellt und gewaschen wie beim Äthoxy-ester beschrieben; schwer löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol und Xylol; umkristallisiert aus kochendem Xylol, haarförmige, gekrümmte Krystalle; unlöslich in Alkalien; nicht kr.-fl.; Schmp. 245—246° nach vorangehender Dunkelfärbung; ein in Xylol unlöslicher Rückstand war unschmelzbar.



⁷⁾ Ullmann, B. 36, 1799 [1903].