

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

## Die höheren Homologen der Azophenol-, Azoxyphenol- und Azomethinphenoläther

Von C. Weygand und R. Gabler<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 24. April 1940)

Zur Untersuchung ihrer krystallin-flüssigen Formen haben wir zahlreiche höhere Homologe des p-Azoxy- und des p-Azoanisols, des Anisal-anisidins und anderer, ähnlich gebauter Substanzen aufgebaut, wobei präparative Erfahrungen gesammelt wurden, die auch anderweit nützlich sein können. Wir beschreiben daher, nachdem schon an anderer Stelle<sup>2)</sup> mehrfach über die Ergebnisse der morphologischen Untersuchungen berichtet worden ist, hier die Darstellung dieser Substanzen und die der noch unbekannteren Zwischenprodukte.

### 1. p-Nitrophenol-alkyläther

Die von L. Spiegel und S. Sabbath<sup>3)</sup> angegebene Methode, die Nitrophenoläther durch Erhitzen der Alkylbromide mit Nitrophenolkalium im Autoklaven darzustellen, befriedigte nicht. Besser gelang die Präparation im Einschlußrohr aus Duroboxglas:

Z. B. wurden 17,7 g staubtrocknes p-Nitrophenolkalium mit 20 g n-Butylbromid und 10 ccm abs. Alkohol 3 Stunden lang auf 170—190° erhitzt, nach dem Abkühlen die alkoholische Lösung vom ausgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert und wie üblich aufgearbeitet, wobei Ausbeuten von 92% d. Th. an n-Butoxy-nitrobenzol erhalten werden konnten.

<sup>1)</sup> R. Gabler, D 15, Leipzig 1939.

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] 151, 215 (1933); Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2399 (1938); Naturwiss. 27, 28 (1939); Ztschr. physik. Chem. Abt. B 44, 69 (1939).

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 1937 (1901).

Die höheren Homologen, etwa vom n-Octyläther ab, lassen sich jedoch so nicht mehr darstellen, da zu hohe Temperaturen nötig sind und die Rohre den entstehenden Druck nicht mehr aushalten. Man ist dann darauf angewiesen, an Stelle der Bromide die Jodide zu verwenden, die leichter reagieren.

Z. B. wurden aus 17,7 g Nitrophenolkalium, 31 g n-Nonyljodid und 10 ccm Alkohol nach 3-stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° 74% d. Th. an p-n-Nonoxynitrobenzol gewonnen.

Um das Arbeiten im Bombenrohr zu vermeiden, wurden andere Verfahren versucht. Man kann bei den niederen Gliedern die Alkyljodide längere Zeit mit einer Lösung von p-Nitrophenol in methylalkoholischem Kali kochen:

Z. B. wurden 14 g p-Nitrophenol und 22 g n-Amyljodid mit einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methanol 40 Stunden lang zum Sieden erhitzt, danach mit Äther aufgenommen, unverbrauchtes Nitrophenol mit Natronlauge ausgeschüttelt und dann wie üblich aufgearbeitet, wobei das p-n-Pentoxynitrobenzol in einer Ausbeute von 71% erhalten werden konnte, während im Bombenrohr mit Amylbromid 89% d. Th. anfielen.

Zur Verbesserung der Ausbeuten und zur Verkürzung der Reaktionsdauer wurden dann Versuche angestellt, die Umsetzung in höher siedenden Mitteln durchzuführen. Dafür wurden zunächst Butanol und Cyclohexanol herangezogen, mit dem in einem ähnlichen Falle (vgl. diese Mitteilung S. 338) gute Erfahrungen gemacht worden waren. Die Ergebnisse waren indessen schlecht, namentlich bei Cyclohexanol, das unter Wasserabspaltung z. T. in Cyclohexen übergeht.

Da der eine von uns<sup>1)</sup> früher bei der Umsetzung von Alkalienolaten und Alkylhalogeniden mit Aceton ausgezeichnete Erfahrungen gemacht hatte, wurden schließlich Ketone verwendet, bei denen derartige Störungen nicht zu erwarten waren.

Sehr glatt und in einer Ausbeute von 90% d. Th. ließ sich das p-n-Butoxynitrobenzol aus Nitrophenolkalium und Butylbromid in Methyläthylketon gewinnen. Für höhere Glieder der Reihe eignet sich noch besser das Cyclopentanon:

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 687 (1928).

Z. B. wurden 20 g p-Nitrophenolkalium mit 25 g n-Heptylbromid (statt 21 g d. Th.) und 60 g Cyclopentanon unter kräftigem Rühren am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Bereits nach 30 Minuten war ein dicker Brei von Kaliumbromid abgeschieden; nach 2 Stunden waren keine Kaliumphenolat-Partikeln mehr zu bemerken. Nach weiteren 30 Minuten wurde der Kaliumbromidbrei körniger, da offenbar keine neuen Anteile mehr entstanden. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther aufgenommen, mit Natronlauge ausgeschüttelt und weiter wie oben aufgearbeitet. Dabei wurde das n-Heptoxynitrobenzol in einer Ausbeute von 89% d. Th. erhalten, die Hauptmenge des angewandten Cyclopentanons wurde zurückgewonnen.

Das zuletzt geschilderte Verfahren verdient also vor allen anderen den Vorzug, es läßt sich durch Verwendung von Cyclohexanon und Austausch der Bromide gegen die Jodide weiter modifizieren und eignet sich besonders zur Darstellung größerer Mengen.

Tabelle 1

p-Nitrophenyl-	Ausbeute in % d. Th.	Schmp.	Sdp.
1. n-butyläther . . . .	92	32°	160—163° 7 mm
2. n-amyläther . . . .	89	—	162—163 5
3. n-hexyläther . . . .	83	26	172—174 5
4. n-heptyläther . . . .	89	—	184—185 5
5. n-octyläther . . . .	76	24	196—197 5
6. n-nonyläther . . . .	74	20	206—207 7
7. n-decyläther . . . .	56	41	
8. n-undecyläther . . .	49	30	
9. n-dodecyläther . . .	55	53	

Substanz	Einwaage mg	N <sub>2</sub> cem (korr.)	N <sub>2</sub> ber. (%)	N <sub>2</sub> gef. (%)
1. C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	3,598	0,223	7,2	7,0
2. C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	3,071	0,180	6,7	6,7
3. C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	3,964	0,219	6,3	6,3
4. C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	4,863	0,258	5,9	6,0
5. C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	4,365	0,212	5,6	5,5
6. C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	4,808	0,224	5,3	5,4
7. C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	4,083	0,176	5,0	5,0
8. C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	4,120	0,180	4,8	4,9
9. C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> N . . . .	5,410	0,213	4,6	4,6

Die obige Tab. 1 gibt die Siede- und Schmelzpunkte der noch unbekanntenen Alkoxynitrobenzole; die drei höchsten

Glieder der Reihe fielen direkt krystallin an und brauchten nicht destilliert zu werden.

## 2. p-Azoxyphenol-di-n-alkyläther

Zur Reduktion der Nitrophenoläther wurde die von K. Elbs<sup>1)</sup> für die Darstellung von p-Nitroanisol angegebene Methode etwas abgeändert:

Die Anodenflüssigkeit befindet sich in einem Becherglas hoher Form, als Anode dient ein Bleiblech. Die Kathodenflüssigkeit, mit Natriumacetat gesättigter 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Äthylalkohol, kommt in eine Tonzelle. Als Kathode dient entweder ebenfalls Bleiblech oder auch Nickeldrahtnetz. Man löst  $\frac{1}{10}$  Mol des betreffenden Nitroäthers in je 300 ccm Kathodenflüssigkeit und elektrolysiert unter sehr gutem Rühren mit anfangs geringer Stromstärke. Die Stromstärke soll auch später nicht über 2 Amp. auf 10 qcm gesteigert werden. Die Temperatur läßt sich mit Hilfe eines Eintauchkühlers, wozu man den Spitzkühler eines Beckmannschen Siedeapparats verwenden kann, oder durch Einstellen der ganzen Zelle in kaltes Wasser regulieren. Die Dauer der Elektrolyse wird nicht über 20 Amp.st. je  $\frac{1}{10}$  Mol Nitroäther ausgedehnt, um das Auftreten niederer Reduktionsprodukte zu vermeiden.

Wesentlich sind gute Tondiaphragmen, da es sonst zum Übertreten des Anolythen in die Tonzelle kommt. Auch das Umgekehrte wurde beobachtet. In solchen Fällen ist Mühe und Material meist verloren.

Nach Beendigung der Elektrolyse saugt man die ausgeschiedenen Azoxyphenoläther ab und konzentriert die Mutterlauge. Zur Reinigung krystallisiert man aus Äthanol um, nötigenfalls unter Benzolzusatz bei den höheren Gliedern, die Ausbeuten betragen 50—80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d. Th.

Dabei erscheinen die Äther, mit Ausnahme des Butyläthers, sämtlich in Gestalt von gelben Blättchen. Auch den Butyläther kann man in Blättchen erhalten, wenn man aus Aceton umkrystallisiert, doch geht meist schon unter der Mutterlauge die Umwandlung in die stabile, Nadelchen bildende Form vor sich. Über solche und andere Polymorphieerscheinungen wird bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

<sup>1)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7, 147 (1900).

In der folgenden Tab. 2 sind die angewandten Mengen, die Ausbeuten sowie die Schmelzpunkte und die krystallin-flüssigen Fixpunkte zusammengestellt. Dabei bedeutet Kl.p. den Klärpunkt einer Pl- oder Bz-Form, Uwp. einen Umwandlungspunkt Bz/Pl. Man vergleiche auch die Arbeit: Über die thermische Persistenz von krystallin-flüssigen Phasen von C. Weygand und R. Gabler<sup>1)</sup>.

Tabelle 2

p-Azoxyphenol-	Angew. Menge Nitrophenol-alkyläther in g	Ausbeute in % d. Th.	Schmp.	Klpp. u. Uwp.	
				Pl	Bz
1. di-n-butyläther	9,8	3,8 g = 45	107°	134°	
2. di-n-amyläther	10,5	6,6 = 71	82	119	
3. di-n-hexyläther	11,2	8,6 = 86	81	127	72°
4. di-n-beptyläther	11,8	8,2 = 77	74	122,5	92
5. di-n-octyläther	12,6	6,3 = 55	76	124,5	106
6. di-n-nonyläther	13,3	9,0 = 75	77	121	113
7. di-n-decyläther	13,9	11,3 = 88	78	123	119,5
8. di-n-undecyläther	14,7	12,4 = 84	78		120,5
9. di-n-dodecyläther	15,4	11,1 = 72	82		122

Substanz	Einwaage mg	N <sub>2</sub> ccm (korr.)	N <sub>2</sub> ber. (%)	N <sub>2</sub> gef. (%)
1. C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	5,143	0,373	8,2	8,4
2. C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	3,720	0,253	7,6	7,7
3. C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,181	0,259	7,0	7,0
4. C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	3,554	0,214	6,6	6,8
5. C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,435	0,244	6,2	6,3
6. C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	3,859	0,199	5,8	6,0
7. C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,074	0,201	5,5	5,7
8. C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,463	0,207	5,2	5,3
9. C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,193	0,185	4,9	5,1

### 3. p-Azophenol-di-n-alkyläther

Die Azophenoläther lassen sich höchstens bis zum di-n-Butyl-derivat elektrolytisch gewinnen. Da man stets Azoxy- und Azoäther nebeneinander bekommt, muß man in diesem Falle über die Chlorhydrate der Azoverbindungen trennen, was wegen deren zu geringer Löslichkeit bei den höheren Gliedern nicht mehr möglich ist.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2399 (1938).

Sie wurden daher aus Azophenol und den Alkyljodiden durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali gewonnen. Zwar sind die Ausbeuten bei diesem Verfahren nicht gut, sie wurden aber wegen seiner Einfachheit in Kauf genommen.

Je 0,54 g Azophenol wurden mit einer Lösung von 0,5 g Kaliumhydroxyd in wechselnden Mengen Methanol und mit überschüssigem Alkyljodid am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich neben Kaliumjodid auch der Azoäther häufig krystallin abschied. Nach dem Erkalten wurden die festen Anteile abfiltriert, gewaschen und getrocknet und mit heißem Benzol extrahiert. Der nach dem Vertreiben des Benzols verbleibende Rückstand wurde aus einem Benzol-Alkohol-Gemisch umkrystallisiert. Sämtliche Azophenoläther krystallisieren in Blättchen, die niederen Glieder sind dunkelgelb, der n-Dodecyläther ist hellgelb. Mehrfach treten polymorphe Formen auf.

In der folgenden Tab. 3 findet man die näheren Angaben, wegen der Bezeichnung wolle man den vorangehenden Absatz vergleichen.

Tabelle 3

p-Azophenol-	Je 0,54 g Azo-phenol angewandt		Dauer des Erhitzens Std.	Aus- beute % d. Th.	Schmp.	Klpp. u. Uwpp.	
	Jodid g	Methanol ccm				Pl	Bz
1. äthyläther	0,50	10	4	56	159°	150°	
2. n-butyläther	0,50	10	10	32	135	124	
3. n-amyläther	0,50	10	5	45	112	106	
4. n-hexyläther	1,0	20	10	20	102	114	
5. n-heptyläther	1,0	20	20	15	102	109	97°
6. n-octyläther	1,0	20	20	11	98		
7. n-nonyläther	1,0	25	15	15	103	107	99
8. n-dodecyläther	1,5	30	30	6	106		107

Substanz	Einwaage mg	N <sub>2</sub> ccm (korr.)	N <sub>2</sub> ber. (%)	N <sub>2</sub> gef. (%)
2. C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	3,418	0,257	8,6	8,6
3. C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	3,800	0,260	7,9	7,9
4. C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	2,631	0,173	7,3	7,5
5. C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,485	0,268	6,8	6,8
6. C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,655	0,254	6,4	6,3
7. C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	4,747	0,251	6,0	6,1
7. C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . . .	5,125	0,230	5,1	5,1

## 4. p-Alkoxybenzaldehyde

Zur Darstellung der Homologen des Anisal-anisidins, für die wir die Gruppenbezeichnung Azomethinphenoläther vorschlagen möchten, wurden die höheren Alkoxybenzaldehyde gebraucht.

In Anlehnung an eine Vorschrift von A. Hildesheimer<sup>1)</sup> für p-Äthoxybenzaldehyd wurden je 6,1 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) p-Oxybenzaldehyd und 4 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Methanol gelöst und mit einem 20%-igen Überschuß an dem betreffenden Alkyljodid zum Sieden erhitzt, wobei sich Kaliumjodid ausscheidet. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser, verd. Salzsäure, Natriumbicarbonatlösung, nochmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers i. V. fraktioniert. Da die Reaktionsdauer bei den höheren Gliedern in unbequemer Weise anstieg, wurde mit Erfolg Cyclohexanol als Lösungsmittel verwendet:

Die oben angegebenen Reagenzien wurden in je 50 ccm Cyclohexanol gelöst und unter Rühren 4 Stunden lang im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah sinngemäß wie oben, die Ausbeuten waren praktisch die gleichen wie mit Methanol. Die in der folgenden Tab. 4 angegebenen Zeiten gelten für Methanol. Mit Cyclohexanol reichten 4 Stunden auch bei den höheren Gliedern aus.

Tabelle 4

p-Oxybenzaldehyd-	Angew. Menge Alkyljodid in g	Reaktionsdauer in Stdn.	Ausbeute in % d. Th.	Sdp.
1. n-butyläther	11	25	5,7 g = 64	148–149° 10 mm
2. n-amyläther	12	20	6,0 = 63	145–146 5
3. n-hexyläther	12,7	30	6,3 = 61	154–155 6
4. n-heptyläther	13,6	40	8,3 = 75	162–164 7
5. n-octyläther	14,4	30	7,6 = 65	162–163 4
6. n-nonyläther	15,2	45	7,7 = 62	181–183 4
7. iso-propyläther	10,2	9	5,1 = 62	135–136 16
8. iso-amyläther	12,0	24	6,3 = 66	136–137 5
9. iso-hexyläther	12,7	48	7,4 = 72	175–176 15

<sup>1)</sup> Wien. Monatsh. 22, 499 (1901).

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Substanz	Einwaage mg	CO <sub>2</sub> mg	H <sub>2</sub> O mg	C ber. %	C gef. %	H ber. %	H gef. %
1. C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	4,750	12,877	3,396	74,2	73,9	7,9	8,0
2. C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	4,213	11,594	3,162	75,0	75,1	8,3	8,4
3. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4,519	12,470	3,467	75,6	75,3	8,7	8,6
4. C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	3,503	9,809	2,936	76,4	76,4	9,1	9,4
5. C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	4,092	11,455	3,482	76,4	76,8	9,4	9,5
6. C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	3,778	10,730	3,300	77,4	77,4	9,7	9,8
7. C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	4,043	10,864	2,603	73,2	73,3	7,8	7,2
8. C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4,263	11,745	3,231	75,0	75,1	8,3	8,5
9. C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4,776	13,288	3,706	75,6	75,9	8,7	8,7

5. p-Azomethinphenoläther, RO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OR

Die Kondensation der p-Alkoxybenzaldehyde mit p-Phenetidin und dessen Homologen verläuft, wie zu erwarten, glatt beim Erwärmen äquimolekularer Mengen der Komponenten in 20—50 ccm Äthanol je  $\frac{1}{100}$  Mol; vielfach setzt die Reaktion schon in der Kälte ein. Durch Umkrystallisieren aus Äthanol erhält man die Azomethinphenoläther regelmäßig in farblosen Blättchen und in fast theoretischen Ausbeuten.

Die nachstehende Tab. 5 gibt die Daten für die einzelnen Glieder der Reihe. Über das Auftreten von zwei Bz-Formen vergleiche man die Arbeit: Über das Auftreten von mehr als zwei polymorphen, krystallin-flüssigen Phasen bei Azomethinverbindungen von C. Weygand und R. Gabler<sup>1)</sup>.

Tabelle 5

R—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH=N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —R'	R =	R' =	Schmp.	Klpp. u. Uwpp.		
				Pl	Bz I	Bz II
1. n-Propoxybenzal-phenetidin	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O—	—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	125 °	123,5 °		
2. n-Butoxybenzal- „	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O—	„	105,5	129,5		
3. n-Pentoxybenzal- „	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O—	„	102,5	119		
4. n-Hexoxybenzal- „	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O—	„	97,5	122,5		
5. n-Heptoxybenzal- „	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O—	„	100,5	118		
6. n-Octoxybenzal- „	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O—	„	99	119		
7. n-Nonoxybenzal- „	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O—	„	101,5	115	84 °	79 °
8. n-Hexadecybenzal-phenetidin	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O—	„	106,5	105,5	104	
9. n-Propoxybenzal-n-propoxyanilin	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O—	—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	133	(ber. 107)		
10. n-Butoxybenzal-n-butoxyanilin	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O—	—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	125	121		
11. n-Pentoxybenzal-n-pentoxyanilin	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O—	—OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	113	103		
12. n-Nonoxybenzal-anisidin	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O—	—OCH <sub>3</sub>	108	96		

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 151, 215 (1938).



Tabelle 5 (Fortsetzung)

Substanz	Einwaage mg	N <sub>2</sub> ccm (korr.)	N <sub>2</sub> ber. (°/o)	N <sub>2</sub> gef. (°/o)
1. C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N . .	3,794	0,164	5,0	4,9
2. C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N . .	3,695	0,158	4,7	4,8
3. C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N . .	3,980	0,157	4,5	4,5
4. C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> N . .	4,396	0,164	4,3	4,2
5. C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> N . .	3,988	0,147	4,2	4,2
6. C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N . .	4,970	0,175	4,0	4,1
7. C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> N . .	4,401	0,147	3,8	3,9
8. C <sub>31</sub> H <sub>47</sub> O <sub>2</sub> N . .	4,317	0,125	3,0	3,3
9. C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N . .	5,075	0,194	4,7	4,4
10. C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> N . .	4,611	0,178	4,3	4,4
11. C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N . .	5,165	0,175	4,0	3,9
12. C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N . .	5,655	0,204	4,0	4,2

6. p-Alkoxybenzal-p-alkylaniline, RO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.R

In genau der gleichen Weise, wie oben bei den Azomethin-phenoläthern beschrieben, wurde der p-n-Nonoxybenzaldehyd mit p-Toluidin, p-Äthylanilin und p-n-Propylanilin kondensiert. Ferner wurde noch das Kondensationsprodukt aus n-Octoxybenzaldehyd und p-Toluidin dargestellt. Man vergleiche hierzu die Arbeit: Über den Einfluß des Molekülbaues auf das Vorkommen von krystallinen Flüssigkeiten von C. Weygand und R. Gabler<sup>1)</sup>.

Tabelle 6

R.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH:N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .R'	R =	R' =	Schmp.	Klpp. u. Uwpp.		
				Pl	Bz I	Bz II
1. n-Nonoxybenzal-toluidin . . .	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	-CH <sub>3</sub>	73°	76°	74°	70°
2. n-Nonoxybenzal-äthylanilin .	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65		77	74
3. n-Nonoxybenzal-n-propylanilin	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	51		84	79
4. n-Octoxybenzal-toluidin . . .	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	-CH <sub>3</sub>	70	75	67	59

Substanz	Einwaage mg	N <sub>2</sub> ccm (korr.)	N <sub>2</sub> ber. (°/o)	N <sub>2</sub> gef. (°/o)
1. C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> ON . . .	5,350	0,194	4,2	4,2
2. C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> ON . . .	4,955	0,177	4,0	4,1
3. C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> ON . . .	4,880	0,159	3,8	3,8
4. C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> ON . . .	5,050	0,190	4,3	4,4

<sup>1)</sup> Naturwiss. 27, 28 (1931).

7. p-Alkoxybenzal-p-aminozimtsäure-äthylester,  
 $\text{RO.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CH.COOC}_2\text{H}_5$

Die Kondensation der höheren Alkoxybenzaldehyde mit p-Aminozimtsäureester erfolgt glatt durch Kochen von je  $\frac{1}{100}$  Mol der Komponenten in je 15 ccm Äthanol. Beim Abkühlen erstarrt der Ansatz nach einer Reaktionsdauer von nur 10 Minuten zu einem hellgelben Krystallbrei. Beim Umkrystallisieren aus Äthanol erhält man die Substanzen in Gestalt hellgelber Nadelchen oder Blättchen in fast theoretischer Ausbeute. Aus den in der folgenden Tab. 7 angegebenen krystallin-flüssigen Fixpunkten ersieht man, daß die Bz-, Klär- und Umwandlungspunkte nicht alternieren.

Tabelle 7

p-Oxybenzalamino- zimtsäureester	Schmp.	Kr.-fl. Klpp. u. Uwpp.	
		Bz I	Bz II
1. n-propyläther . . . . .	64°	159°	131°
2. n-butyläther . . . . .	66	162	134
3. n-amyläther . . . . .	62	158	128
4. n-hexyläther . . . . .	49	156	126
5. n-nonyläther . . . . .	74	154	116

Substanz	Einwaage mg	N <sub>2</sub> cem (korr.)	N <sub>2</sub> ber. (‰)	N <sub>2</sub> gef. (‰)
1. C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N . . .	5,112	0,193	4,2	4,3
2. C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> N . . .	4,477	0,154	4,0	4,0
3. C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N . . .	3,608	0,124	3,8	3,9
4. C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> N . . .	3,558	0,120	3,7	3,8
5. C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> O <sub>3</sub> N . . .	5,345	0,188	3,3	3,2