

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorinm der Universität Leipzig

Über krystallin-flüssige Substanzen mit neuartigen Flügelgruppen vom Typus $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ —

Von C. Weygand, R. Gabler und N. Bircan¹⁾

(Eingegangen am 6. Januar 1941)

Bekanntlich haben bei krystallin-flüssig auftretenden Substanzen in den allermeisten Fällen die Molekülflügel, also die p-ständigen, fast immer aliphatischen Seitenketten, einen entscheidenden Einfluß auf die Lage der kr.fl. (krystallin-flüssigen) Fixpunkte.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß besonders Alkoxygruppen mit unverzweigten Paraffinresten die kr.fl. Eigenschaften begünstigen, während einfache Alkylreste weniger wirksam sind. Daß den letzteren jedoch an sich eine sehr merkliche Wirkung zukommt, geht aus den Untersuchungen von C. Weygand und W. Lanzendorf²⁾ an der homologen Reihe der Diphenylpyridazine sowie von C. Weygand und R. Gabler³⁾ an den homologen p-Alkylbenzoesäuren deutlich hervor. Gewöhnlich reicht jedoch die Substitution mit Alkylresten zur Erzeugung kr.fl. Formen nicht aus, so ist nach W. Kast⁴⁾ das p,p'-Diäthyl-azoxybenzol ebensowenig kr.fl. wie Azoxybenzol selbst, während Dimethoxy-azoxybenzol, Azoxyanisol, die am besten bekannte und untersuchte aller kr.fl. Substanzen darstellt.

Wie C. Weygand und R. Gabler in letzter Zeit mehrfach hervorgehoben haben, hat man es hierbei jedoch nur mit einer allerdings oft erheblichen Senkung der Fixpunkte zu tun.

¹⁾ D 15 (1940).

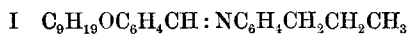
²⁾ J. prakt. Chem. [2] 151, 221 (1938).

³⁾ Z. physik. Chem. Abt. B, 46, 270 (1940).

⁴⁾ Physik. Ztschr. 36, 869 (1935); Naturwiss. 25, 234 (1937).

Es hängt von mancherlei Umständen ab, ob man mit Hilfe besonderer Kunstgriffe die kr.fl. Formationen in solchen Fällen noch realisieren kann oder nicht.

Außerdem kann die Wirkung der fraglichen Molekülvariation keineswegs immer festgestellt werden. Sie ist, wie C. Weygand und G. Gabler⁵⁾ zeigten, bei gewissen Azomethin-phenoläthern auf die schlierigen Pl-Formen (nematisch) beschränkt und läßt die mosaikartigen Bz-Formen (smektisch) unberührt. So besitzen das p-n-Nonoxybenzal-p-n-propylanilin (I) und dessen Sauerstoff-analoges, das p-n-Nonoxybenzal-p-äthoxyanilin (II) je zwei Bz-Formen mit paarweise identischen



Fixpunkten, 84° und 79°, aber nur II hat eine Pl-Form mit dem Klärpunkt (Klpt.) 115°.

Nicht immer liegen die Verhältnisse so übersichtlich; schon bei dem nächst niederen Analogengpaar der Reihe, dem p-n-Nonoxybenzal-p-äthylanilin (III) und dem p-n-Nonoxybenzal-p-methoxyanilin (IV) tritt ein zunächst verwirrender Umstand III $\text{C}_9\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ IV $\text{C}_9\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$

auf: Das CH_2 -Analoge (III) besitzt wie das höhere Homologe (I) wieder zwei Bz-Formen, deren Fixpunkte in ähnlichem Abstand voneinander und etwas tiefer gelegen sind, 77 und 74°. Beim O-Analogen (IV) dagegen findet man zwar eine Pl-Form mit dem Klpt. 96°, die erwarteten Bz-Formen aber sind nicht zu erhalten. Das rührt jedoch nur daher, daß man die Schmelze des p-n-Nonoxybenzal-p-methoxyanilins nicht weit genug unterkühlen kann, weshalb die krystallin-feste Modifikation auftritt, bevor die Temperatur, bei der die Bz-Form erscheinen müßte, erreicht wird. Jedenfalls aber wird auch in diesem Falle durch den Austausch von O gegen CH_2 die Pl-Form des O-Analogen zum Verschwinden gebracht.

Wir haben uns nun die Frage gestellt, welchen Einfluß die Unterbrechung der Alkoxyketten durch weitere O-Atome auf die thermische Persistenz der kr.fl. Formen haben könne. Es zeigte sich, daß die Molekülvariation $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{ROCH}_2\text{O}$

⁵⁾ Naturwiss. 27, 28 (1939).

ausnahmslos eine Senkung der kr.f. Fixpunkte bewirkt, so daß in den meisten Fällen die kr.f. Natur völlig verschwindet.

Es lag nahe, das mit dem Acetalcharakter der betreffenden Substanzen in Verbindung zu bringen, indem möglicherweise bei solcher Nachbarschaft der beiden O-Atome zwischen diesen noch Beziehungen herrschen könnten, die sich entsprechend auswirken. Wir haben daher auch Substanzen mit Seitenketten vom Typus $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ untersucht, also Äthylenglykol-äther, bei denen eine Wechselwirkung der O-Atome nicht mehr zu erwarten ist. Auch hier ist jedoch keine günstige Wirkung auf die kr.f. Natur festzustellen: die kr.f. Fixpunkte liegen ausnahmslos tiefer als die der CH_2 -Analoge, wenn auch nur noch um erheblich geringere Beträge in der Größenordnung von 10° . Vielleicht beruht das auf dem etwas abweichenden Valenzwinkel von $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gegen $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, wodurch die Linearität der Ketten gestört werden könnte.

Sehr bemerkenswerterweise erstreckt sich die störende Wirkung in beiden Fällen auf beide kr.f. Formtypen, Pl und Bz, in ähnlicher Weise; eine entschiedene Differenzierung wie beim Austausch des ersten Sauerstoffatoms gegen die Methylengruppe findet nicht statt. Es wird die Aufgabe künftiger Untersuchungen sein, den Gesetzmäßigkeiten derartiger Abwandlungen des molekularen Baus noch weiter nachzugehen, um einen tieferen Einblick in die morphologischen Bedingungen der kr.f. Natur zu gewinnen.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über das Ausmaß der Wirkung.


Versuche

Als Ausgangsmaterialien für die gewünschten Azo-, Azoxy- und Azomethinverbindungen wurden die Äther des p-Nitro- und p-Aminophenols sowie die des p-Oxybenzaldehyds mit den oben gekennzeichneten Resten $\text{ROCH}_2\text{O}-$ und $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ gebraucht.

1. Alkoxy-methoxy-nitrobenzole, $\text{ROCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

Nach einer Patentschrift⁶⁾ soll das p-Methoxy-methoxy-nitrobenzol bzw. das Formaldehyd-methyl-p-nitrophenylacetal,

⁶⁾ DRP. 209 608; C. 1909, I, 1681.

	Schmp.	Pl	Bz I	Bz II
1 a. Azoxyphenol-di-propyläther ⁷⁾	116 °	122	—	—
1 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	109	—	—	—
2 a. Azoxyphenol-di-hexyläther ⁸⁾	81	127	72	—
2 b. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	31	—	—	—
3 a. Propoxybenzal-propoxyanilin ⁹⁾	133	107	—	—
3 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	47	—	—	—
4 a. Propoxybenzal-phenetidin ⁹⁾	125	123,5	—	—
4 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$	80,5	—	—	—
5 a. Butoxybenzal-phenetidin ⁹⁾	105,5	129,5	—	—
5 b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$	64	—	—	—
6 a. Propoxybenzal-aminozimtester ¹⁰⁾	64	—	159	131
6 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	54	—	79	76
7 a. Azophenol-di-butyläther ¹¹⁾	135	124	—	—
7 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	135	110	—	—
8 a. Butoxybenzal-phenetidin ⁹⁾	105,5	129,5	—	—
8 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	109	116	—	—
9 a. Butoxybenzal-aminozimtester ¹⁰⁾	66	—	162	134
9 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	65	—	154	unsch.
10 a. Propoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azoanisol	107,5	227	—	—
10 b. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{N}$  $\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	118	189	—	—

bei der Reaktion von p-Nitrophenol-natrium mit Monochlor-dimethyläther in alkoholischer Lösung entstehen. Wir erhielten dabei immer nur andere Produkte, hatten jedoch bei Verwendung von Aceton statt Alkohol Erfolg:

a) p-Methoxy-methoxynitrobenzol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. — Man übergießt 82 g bei 130° getrocknetes p-Nitrophenolkalium mit 200 ccm über Calciumchlorid getrocknetem Aceton, läßt unter Eiskühlung bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und dauerndem Rühren im Lauf von 3 Stunden das Gemisch von 50 ccm Aceton und 39 g Monochlordimethyläther zutropfen

⁷⁾ D. Vorländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 804 (1906).

⁸⁾ C. Weygand u. R. Gabler, J. prakt. Chem. [2] **155**, 336 (1940).

⁹⁾ Ebenda S. 339.

¹⁰⁾ Ebenda S. 341.

¹¹⁾ Ebenda S. 337.

und rührt anschließend noch 3 Stunden bei Eiskühlung. Die Chlordimethyläthermenge liegt etwas unter der theoretischen, damit das Auftreten von Chlorwasserstoff vermieden wird. Nach beendeter Umsetzung gibt man 8 ccm 2n-Kalilauge zu, um unveränderten Chlordimethyläther zu zerstören, filtriert von dem Gemisch aus Kaliumchlorid und nicht umgesetztem Phenolat ab, wäscht mit Aceton, trocknet die acetonische Lösung mit Calciumchlorid und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird i. V. fraktioniert, wobei unter 14 mm bei 166—167° 75 g eines gelben Öls übergehen, entsprechend 86% d. Th. Der Schmelzpunkt liegt in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 24—25°.

b) p-n-Butoxy-methoxynitrobenzol, $C_4H_9OCH_2OC_6H_4NO_2$. — In der gleichen Weise wurden aus 35,4 g p-Nitrophenolkalium und 23 g n-Butyl-chlormethyläther (s. u.) 28 g eines gelben Öls vom Sdp. 159° unter 5,5 mm erhalten, entsprechend 66% d. Th. Der Schmelzpunkt liegt bei 13,5°.

4,554 mg Subst.: 0,247 ccm N_2 .

$C_{11}H_{15}O_4N$ Ber. N 6,2 Gef. N 6,2

c) n-Butyl-chlormethyläther, $C_4H_9OCH_2Cl$. — Der noch unbekannte n-Butyl-chlormethyläther wurde in der üblichen Weise aus 74 g n-Butylalkohol und 32 g Paraformaldehyd durch Behandeln mit Chlorwasserstoff dargestellt. Die Ausbeute betrug 110 g, entsprechend 90% d. Th.; der Siedepunkt liegt unter 14 mm bei 36°.

Chlorbestimmung nach Mohr. 0,7154 g Subst.: 57,9 ccm n/10- $AgNO_3$.

$C_5H_{11}OCl$ Ber. Cl 29,0 Gef. Cl 28,7

2. Alkoxy-methoxybenzaldehyde, $ROCH_2OC_6H_4CHO$

a) p-Methoxy-methoxybenzaldehyd, $CH_3OCH_2OC_6H_4CHO$. — Der in der oben zitierten Patentschrift⁶⁾ ebenfalls beschriebene Aldehyd wurde nach der bei den Nitrophenoläthern bewährten Methode aus 13 g p-Oxybenzaldehydkalium mit 6 g Monochlordinimethyläther in Aceton bei Eiskühlung genau wie Methoxymethoxynitrobenzol gewonnen. Die Ausbeute betrug 7,5 g, entsprechend 61% d. Th., das farblose Öl siedet unter 11 mm bei 139°.

b) p-Äthoxy-methoxybenzaldehyd, $C_2H_5OCH_2OC_6H_4CHO$. — Ganz entsprechend wurden aus 20 g p-Oxybenzaldehydkalium und 10 g Monochlormethyläthyläther 12,5 g eines farblosen Öls erhalten, entsprechend 70% d. Th. Der Siedepunkt liegt unter 7 mm bei 128—129°.

4,200 mg Subst.: 10,295 mg CO_2 , 2,447 mg H_2O .

$C_{10}H_{12}O_3$ Ber. C 66,7 H 6,7 Gef. C 66,9 H 6,5

3. p-Methoxy-methoxyanilin, $CH_3OCH_2OC_6H_4NH_2$

55 g kristallisiertes Eisen-2-sulfat wurden in einem Gemisch von 70 ccm Wasser mit 30 ccm Methanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Dazu wurden unter dauerndem Rühren gleichzeitig 80 ccm konz. Ammoniak und die alkoholische Lösung von 4,17 g p-Methoxymethoxynitrobenzol zugetropft. Nach weiterem 1-stündigen Kochen wurde der Alkohol mit dem Ammoniaküberschuß abdestilliert, der Rückstand nach dem Erkalten 3-mal mit je 30 ccm Äther extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und über festem Kali getrocknet. Beim Fraktionieren gingen nach dem Verdampfen des Äthers unter 11 mm von 138—139° 2,5 g eines farblosen Öls über, entsprechend 71% d. Th.

4,450 mg Subst.: 0,370 ccm N_2 .

$C_8H_{10}O_2N$ Ber. N 9,2 Gef. N 9,4

4. Alkoxy-äthoxyäther des p-Nitrophenols und p-Oxybenzaldehyds

a) Methoxy-äthoxynitrobenzol, $CH_3OCH_2CH_2OC_6H_4NO_2$. — 20 g p-Nitrophenolkalium wurden mit 15 g Äthylen-bromhydrinmethyläther, dargestellt nach M. H. Palomaa und A. Kenetti¹²⁾ und 10 ccm abs. Alkohol im Bombenrohr aus Supremaxglas 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der nach dem Abkühlen kristallin erstarrte Inhalt wurde mit Methanol aufgenommen, beim Umkrystallisieren aus Methanol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 84° erhalten. Die Ausbeute betrug 14 g, entsprechend 64% d. Th.

3,343 mg Subst.: 0,210 ccm N_2 .

$C_9H_{11}O_4N$ Ber. N 7,1 Gef. N 7,2

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 797 (1931).

b) p-Methoxy-äthoxybenzaldehyd, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$.
 — In der oben beschriebenen Weise wurden 18,3 g p-Oxybenzaldehydkalium mit 16 g Äthylenbromhydrin-methyläther und 10 ccm Alkohol im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Aceton aufgenommen; das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wurde i. V. fraktioniert. Dabei gingen unter 6 mm 10 g eines farblosen Öls über, entsprechend 50% d. Th.

4,603 mg Subst.: 11,232 mg CO_2 , 2,652 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ Ber. C 66,7 H 6,7 Gef. C 66,7 H 6,5

5. Die Azoxyphenoläther sowie ein Azophenoläther wurden in der von C. Weygand und R. Gabler kürzlich¹³⁾ beschriebenen Weise durch elektrolytische Reduktion der Nitrophenoläther dargestellt. Auf S. 335, Z. 15, dieser Arbeit muß es heißen: 0,2 Amp. auf 10 qcm, statt 2 Amp. auf 10 qcm.

a) p,p'-Methoxy-methoxyazoxybenzol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}:$

O

$\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_3$. — 9 g p-Methoxy-methoxynitrobenzol wurden in 100 ccm mit Natriumacetat gesättigten Alkohols gelöst und in eine Tonzelle gebracht, die als Anode eine Bleiplatte enthielt. Als Anodenflüssigkeit diente gesättigte Sodalösung. Bei einer Stromstärke von 2 Ampère wurde bei dauerndem Rühren 2 Stunden lang elektrolysiert, die Temperatur wurde durch Einstellen der ganzen Zelle in Eiswasser gemäßigt. Der Inhalt des Tondiaphragmas wurde wie üblich aufgearbeitet, wobei nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 3,5 g der gelblichen, in Plättchen krystallisierenden Azoxyverbindung anfielen, was einer Ausbeute von 45% d. Th. entspricht, der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109°.

2,760 mg Subst.: 0,214 ccm N_2 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ Ber. N 8,8 Gef. N 8,9

b) p,p'-n-Butoxy-methoxyazoxybenzol,

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$

O

In der gleichen Weise wurden aus 11 g n-Butoxy-methoxynitro-

¹³⁾ J. prakt. Chem. [2] 155, 335 (1940).

benzol 5 g eines zähen Öls erhalten, das nach dem Aufnehmen mit Petroläther beim Abkühlen auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 31°, die Ausbeute betrug 50% d. Th.

4,644 mg Subst.: 0,290 ccm N₂.

C₂₂H₃₀O₅N₂ Ber. N 7,0 Gef. N 7,1

c) p,p'-Methoxy-äthoxy-azobenzol, CH₃OCH₂CH₂OC₆H₄N:N.C₆H₄OCH₂CH₂OCH₃. — Die Reduktion des Methoxy-äthoxy-nitrobenzols lieferte nicht die Azoxy-, sondern auffallenderweise die Azo-Stufe. Aus 5 g p-Methoxy-äthoxynitrobenzol wurden 2 g, entsprechend 49% d. Th., einer gelben krystallinen Substanz erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 135° zeigte.

2,974 mg Subst.: 0,220 ccm N₂.

C₁₈H₂₂O₄N₂ Ber. N 8,5 Gef. N 8,6

6. Die Azomethinverbindungen

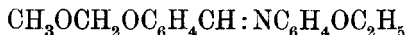
wurden sämtlich durch 10 Min. langes Erhitzen der alkoholischen Lösung von je 1/100 Mol Aldehyd und Amin auf dem Wasserbad erhalten.

a) p-Methoxy-methoxybenzal-p-methoxy-methoxyanilin, CH₃OCH₂OC₆H₄CH:NC₆H₄OCH₂OCH₃. — Farblose Krystallschuppen aus Methanol, Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 47°.

4,489 mg Subst.: 0,180 ccm N₂.

C₁₇H₁₉O₄N Ber. N 4,46 Gef. N 4,63

b) p-Methoxy-methoxybenzal-p-phenetidin,



Farblose Krystalle aus Methanol, Ausbeute 96% d. Th. Schmp. 80,5°.

4,580 mg Subst.: 0,188 ccm N₂.

C₁₇H₁₉O₃N Ber. N 4,91 Gef. N 4,67

c) p-Äthoxy-methoxybenzal-p-phenetidin,



Ganz schwach gelbliche Krystalle aus Methanol, Ausbeute 97% d. Th. Schmp. 64°.

3,091 mg Subst.: 0,128 ccm N₂.

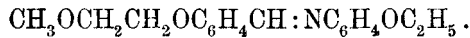
C₁₈H₂₁O₃N Ber. N 4,68 Gef. N 4,83

d) p-Methoxy-methoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$. — Gelblichgrüne Krystalschuppen aus Methanol, Ausbeute 92% d. Th. Schmelzpunkt 54°.

2,440 mg Subst.: 0,090 ccm N_2 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ Ber. N 4,13 Gef. N 4,30

e) p-Methoxy-äthoxybenzal-p-phenetidin,



Ganz schwach gelbliche Krystalle aus Methanol, Ausbeute 96% d. Th. Schmp. 109°.

4,099 mg Subst.: 0,168 ccm N_2 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,66

f) p-Methoxy-äthoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$. — Gelbe Nadeln aus Methanol, Ausbeute 95% d. Th. Schmp. 65°.

2,789 mg Subst.: 0,094 ccm N_2 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ Ber. N 3,97 Gef. N 3,93

g) p-n-Propoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{N}-\langle \text{C}_{10}\text{H}_6 \rangle-\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. — Rote Krystalle aus Benzol, Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 107°.

3,685 mg Subst.: 0,330 ccm N_2 .

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$ Ber. N 9,9 Gef. N 10,0

h) p-Methoxy-methoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-p-azoanisol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{N}-\langle \text{C}_{10}\text{H}_6 \rangle-\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. — Rote Krystalle aus Benzol, Schmp. 118°.

3,430 mg Subst.: 0,294 ccm N_2 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. N 9,88 Gef. N 9,84.