

Der Körper wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum bei  $100^{\circ}$  zur Analyse konstant getrocknet.

0.1078, 0.0924 g Sbst.: 0.1116, 0.0946 g AgCl. — Gef. Cl. 25.60, 25.32.

Die Analysenzahlen sind um 3 % höher als der Chlorgehalt einer von Eller<sup>9)</sup> auf ähnliche Weise dargestellten und chlorierten Huminsäure. Die sonstigen Eigenschaften des von Eller beschriebenen Produktes stimmen mit dem von uns beobachteten Verhalten vollkommen überein.

Das Xylose-Lignin unterscheidet sich von dem Fructose-Produkt hauptsächlich durch seine völlige Unempfindlichkeit gegen Natronlauge. Selbst beim Erhitzen unter Druck mit 10-proz. Natronlauge ging nur wenig in Lösung, so daß auf die Methylierung verzichtet wurde. Die Elementaranalyse des auf Konstanz getrockneten Produktes ergab Werte, welche vollkommen in die Reihe der Lignine hineinfallen, nämlich:

4.711 mg Sbst.: 11.265 mg  $\text{CO}_2$ , 2.010 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , Spur Rest. — Gef. C 63.73, H 4.78.

Das Arabinose-Lignin hatte die folgende Zusammensetzung:

0.0436 g Sbst.: 0.0976 g  $\text{CO}_2$ , 0.01176 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. C 61.05, H 4.52.

Man sieht daraus, daß die verharzten Pentosen einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt haben als das Fructose-Produkt.

### 307. D. Vorländer und Annelotte Frölich: Die Isomerie der krystallin-flüssigen *p*-Phenetol-azoxy-benzoesäure-ester.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1934.)

Die krystallin-flüssigen (kr.-fl.) Eigenschaften des *p*-Azoxy-phenetols und des *p*-Azoxy-benzoesäure-äthylesters zeigen so große Unterschiede, daß man die beiden Azoxykörper zwei verschiedenen Hauptformen von optisch-inaktiven kr.-fl. Substanzen zuschreiben könnte<sup>1)</sup>. Azoxyphenetol ist kr.-fl. monomorph und bildet im kr.-fl. Zustande sehr leicht bewegliche Tropfen und Schlieren, die nach ihrer Licht-Absorption<sup>2)</sup> den amorphen Schmelzen näher stehen als den festen Krystallen. Der ebenfalls monomorphe Azoxy-benzoesäure-ester gibt dagegen zähflüssige, in mancher Hinsicht den festen Krystallen näher kommende Stäbchen<sup>3)</sup> und konische Gebilde, sog. Pocken<sup>4)</sup>, deren Entstehung auf Verschiedenheiten in der Wirkung der Oberfläche der kr.-fl. Schmelze und des Tragglasses, sowie auf die von äußeren Umständen abhängige Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung hinweist<sup>5)</sup>. Stäbchen und Pocken gehören genetisch zusammen; erstere werden temperatur-abwärts sichtbar in der kr.-fl. Schmelze mit Deckglas, letztere in derselben Schmelze ohne Deckglas. Ihrer verschiedenen Neigung

<sup>1)</sup> A. 431, 180 [1923].

<sup>2)</sup> Vorländer, B. 40, 4532 [1907]. Die verschiedenen Arten von kr. Flüssigkeiten, Physikal. Ztschr. 31, 431 [1930].

<sup>3)</sup> Jos. Fischer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 160, 101 [1932]; W. Kast u. Ornstein, Ztschr. Physik 87, 763 [1934].

<sup>4)</sup> Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 57, 357 [1906], 105, 211, Tafeln [1923]. Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten [Leipzig, 1924], S. 79; Bild Nr. 36—45.

<sup>5)</sup> Chem. Krystallographie der Flüssigkeiten [Leipzig, 1924], Bild Nr. 30—34.

<sup>5)</sup> Feldtkeller u. R. Walter, Ztschr. Krystallogr. 60, 349 [1925].

zur krystallinen Ordnung zufolge, zeigen die Verbindungen vom Azoxy-phenetol-Typus die geringere und die des Azoxy-benzoësäure-esters die größere Schmelzwärme beim Übergang kr.-fl.  $\rightarrow$  am.-fl.<sup>6)</sup>: Azoxy-phenetol 1.6 kal, Azoxy-benzoësäure-äthylester 15.6 kal; der letztere Wert steht der Schmelzwärme von manchen festen Krystallen nahe. Die wesentliche Ursache für die Verschiedenheiten der kr.-fl. Schmelzen beider Verbindungen sowohl in ihrer sichtbaren Krystall-Struktur, als auch in ihren Röntgen-Interferenzen liegt in der sehr verschiedenen Zähigkeit der kr.-fl. Schmelzen (Fig. 5 und 6), während die Brechungsindizes und Dichten viel weniger voneinander abweichen:

Temp. (kr.-fl.)	Zähigkeit <sup>7)</sup> (Wasser = 1)	Dichte	Brechungsindizes <sup>8)</sup> (Mittelwerte)	
			$n_{ao}$	$n_o$
<i>p</i> -Azoxy-phenetol <sup>9)</sup> bis 168°	137 bis 0.66	1.101 bis 1.078	1.81	1.513
<i>p</i> -Azoxy-benzoësäure-äthylester <sup>10)</sup> bis 121°	114 (etwa) 16000 bis 2500	1.176 bis 1.154	1.79	1.497

Bei dem sehr leicht beweglichen Azoxy-phenetol kann man sich die parallelisierten Moleköl-Stäbchen<sup>11)</sup> in dauernder, teils um ihre Achse pendelnder Bewegung und Drehung, teils in einer um eine Gleichgewichtslage hin und her gezerrten, der Achse annähernd parallelen Verschiebung befindlich vorstellen (Fig. 1), während dieselben Bewegungen und Schiebungen beim zäflüssigen Azoxy-benzoësäure-äthylester zu einer gewissen Ruhelage und zu höherer Ordnung der Stäbchen-Aggregate gekommen sein mögen (Fig. 2):

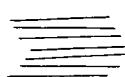


Fig. 1.



Fig. 2.

Die Röntgen-Interferenzen<sup>12)</sup> bieten bei beiden Verbindungen einen dem mittleren Querabstand zwischen den Moleköl-Stäbchen etwa zukommenden Halo, der dem Halo der amorphen Schmelze gleicht, beim Azoxy-benzoësäure-ester außer-

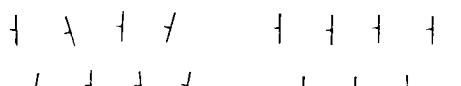


Fig. 3.



Fig. 4.

*p*-Azoxy-phenetol. *p*-Azoxy-benzoësäure-ester.

<sup>6)</sup> Rudolf Schenck, Kryst. Flüssigkeiten [Leipzig, Engelmann 1905]; de Kock, Ztschr. physikal. Chem. **48**, 156 [1904]; Georg Kreiss, Dissertat. Halle 1925; K. Thinius, Dissertat. Halle 1928. <sup>7)</sup> auf den Kurvenbildern  $\eta$  in Poisen.

<sup>8)</sup> P. Gaubert, Bull. Soc. Mineral. Paris **36**, 187 [1913]. Diese Messungen können nur als Schätzungen gelten; wahrscheinlich ist die Doppelbrechung des Azoxy-benzoësäure-esters größer als die des Azoxy-phenetols. <sup>9)</sup> Rudolf Schenck, a. a. O.

<sup>10)</sup> A. H. Krummacher, Dissertat. [Halle, 1929]. Transact. Faraday Soc. **29**, 905 [1933]. <sup>11)</sup> B. **40**, 1970 [1907], **41**, 2035 [1908].

<sup>12)</sup> W. Kast, Ztschr. Physik **42**, 81; Ann. Physik **83**, 391 [1927]; ebenda (5) **19**, 571 [1934]; K. Herrmann, Glamann u. Krummacher, Ztschr. Krystallogr. **74**, 73 [1930], **79**, 134 [1931], **81**, 317 [1932].

dem noch eine andere Interferenz, die der Länge der Moleküle entspricht und beim Azoxy-phenetol eben wegen dessen Beweglichkeit nicht herauskommen kann. Die Verschiedenheiten beider Krystall-Strukturen finden ferner darin einen Ausdruck, daß Mischungen von Azoxy-phenetol und Azoxy-benzoësäure-ester im kr.-fl. Gebiet kein Schmelzpunkts-Diagramm von Krystallen vollkommener Mischbarkeit ohne Minimum geben, ein zuverlässiges Zeichen für die Unterschiede in der Krystall-Struktur beider Verbindungen und für deren Anpassungs-Unfähigkeit.

Gerade bei diesen Versuchen über die flüssigen Mischkrystalle<sup>13)</sup> gewinnt man eine willkommene Bestätigung für die aus Beziehungen zwischen molekularer Gestalt und kr.-fl. Eigenschaften lange zuvor erkannte Bedeutung der molekularen Nebenachsen und Seitenketten<sup>14)</sup>, deren Einfluß in der Mitte der Moleküle größer ist, als etwaige Änderungen an den Enden derselben. Schon der seitlich vorragende Sauerstoff der Azoxykörper kann die kr.-fl. Mischbarkeit mit dem entsprechenden Azokörper hindern<sup>15)</sup>.

Merkwürdig tritt der Einfluß der Seitenketten hervor beim Vergleich der kr. Flüssigkeiten mit mechanisch doppelbrechenden Ölen<sup>16)</sup>, in denen letzteren das Modell für die vielgenannten Molekel-Schwärme verwirklicht wurde: bei den kr. Flüssigkeiten haben die seitlich oder winklig nebenachsig stehenden Teile der Moleküle von Benzol-Derivaten eine ganz gewaltig störende, die kr.-fl. Eigenschaften mindernde oder ganz hindernde Wirkung; bei den mechanisch anisotropen Ölen aber können die Seitenketten am Benzol sogar in *o*- und *m*-Stellung die mechanische Doppelbrechung (mit Bezug auf das unsubstituierte

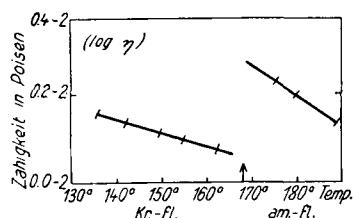


Fig. 5. *p*-Azoxy-phenetol  
Zähigkeit  $\log \eta$ .

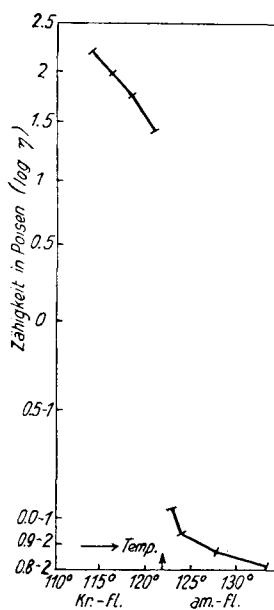


Fig. 6. *p*-Azoxy-benzoë-  
säure-äthylester  
Zähigkeit  $\log \eta$ .

Benzol) steigern. Die gabelförmige Nitrogruppe in *p*-Stellung kann geradezu den kr.-fl. Tod herbeiführen (vergl. *p*-Nitro-benzal- mit *p*-Tolylal-*p*-amino-zimtsäure-ester u. a.), während sie die mechanische Doppelbrechung im Nitro-benzol bis zu einem

<sup>13)</sup> Robert Walter, B. 58, 2303 [1925].

<sup>14)</sup> Vorländer, Kryst.-flüssige Substanzen, Stuttgart, 1908.

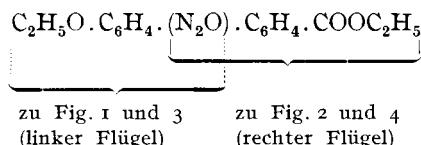
<sup>15)</sup> vergl. hierzu B. 66, 1666 [1933].

<sup>16)</sup> Vorländer u. R. Walter, U. Kirchner, Jos. Fischer, Ztschr. physikal. Chem., 118, 1 [1925]; ebenda (A) 152, 47 [1931]; B. 65, 1756 [1932].

sonst nicht erreichbaren Höchstwerte hebt. Die kr. Flüssigkeiten enthalten sicherlich keine Schwärme, weder nach Art der Bienen oder Mücken, noch nach der gerichteten Art der Vögel- oder Fischzüge<sup>17</sup>). Der Nitrogruppe ähnlich, doch relativ schwächer, wirkt die gabelförmige Isopropylgruppe in *p*-Stellung (auf Krystallinität senkend, auf mechanische Anisotropie hebend), was gegen eine überragende Wirkung von Dipolen auf die kr.-fl. Eigenschaften sprechen könnte.

Ergänzend zu den schematisch in Fig. 1 und 2 veranschaulichten Längsachsen treten somit bei *p*-Azoxy-phenetol und Azoxy-benzoësäure-ester die Benzol-Scheibchen und alle sonst winkelig aus der Hauptachse vorragenden Moleköl-Teile und zwar in der Weise, daß diese Quer- oder Nebenachsen beim assoziativ krystallinen Zusammenhang der Moleküle stark mitarbeiten. Berücksichtigt man z. B. die seitlich abstehenden Benzol-Scheibchen und die Azoxy-Sauerstoffatome (angedeutet durch -| in der Ansicht parallel den Moleköl-Achsen), so können diese Scheibchen parallel gerichtet sein, doch im beweglichen kr.-fl. Azoxy-phenetol weitgehend um eine Gleichgewichtslage mit der Drehung der Längsachsen pendeln und daher keine Röntgen-Interferenzen geben (Fig. 3), während sie beim zähflüssigen Azoxy-benzoësäure-ester geordneter sein würden, die Benzol-Scheibchen einander ziemlich parallel liegend und die Azoxy-Sauerstoffatome nach einer Richtung weisend (Fig. 4), doch immerhin bei beiden Zuständen soweit ungeordnet, daß die den festen Krystallen eigenen Röntgen-Interferenzen noch nicht hervorgehen können<sup>18)</sup>. Von energetischen Äußerungen ungesättigter Gruppen, konjugierten Doppelbindungen u. a. muß hier abgesehen werden.

Diese Betrachtungen waren erforderlich, um unsere Versuche mit den isomeren, bisher unbekannten *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure-estern verständlich zu machen. Man gewinnt die Ester aus der *p*-Oxybenzol-*p*-azo-benzoësäure (*p*-Amino-benzoësäure, diazotiert, gekuppelt mit Phenol) durch Äthylierung des Phenol-Hydroxyls und Oxydation der Phenetol-azo-benzoësäure mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung, dann durch Esterifizierung der Phenetol-azoxy-säure (mit Alkohol + konz.  $H_2SO_4$ ), bzw. durch ähnliche, in der Reihenfolge der Operationen abgeänderte Synthesen. Die Ester sind gleichsam Bastarde aus *p*-Azoxy-phenetol und *p*-Azoxy-benzoësäure-estern. Der eine Teil entspricht dem Azoxy-phenetol und könnte dessen kr.-fl. Äußerungen gemäß Fig. 1 und 3 in die Gesamt molekel mitbringen, der andere Teil führt die kr.-fl. Struktur nach Fig. 2 und 4 mit sich, z. B.



Angenommen, die kr.-fl. Eigenschaften des Bastards entsprächen gemäß dem linken Flügel vorwiegend der Krystall-Struktur des Azoxy-phenetols nach Fig. 1 und 3, so könnte dessen Beweglichkeit eine strengere Ordnung nach Art des Azoxy-benzoësäure-esters in Fig. 2 und 4 auf dem rechten Flügel der Molekel stören oder hindern, und umgekehrt würde die vorherrschende starre Krystall-Struktur nach Fig. 2 und 4 die Beweglichkeit nach Fig. 1

<sup>17)</sup> Ztschr. Krystallogr. 79, 278 [1931].

18) Naturwiss. 21, 781 [1933]

und 3 unmöglich machen, falls beide elterliche Erbanlagen von einander abhängig in einer Moleköl zusammen gekoppelt sind. Wenn beide Flügel der Moleköl sich gleichzeitig, unabhängig voneinander nach Fig. 1 und 3 bzw. Fig. 2 und 4 äußern, so müßte dieser Zustand eine Verrenkung der Gesamt moleköl zur Folge haben oder ein medial-krystallinisch neues Individuum erzeugen. Bemerkenswert in dieser Richtung ist die Tatsache, daß die Schmelzpunkte der Bastarde tiefer liegen, als die der beiden Eltern, als ob diese „gemischt“ wären.

Unsere Versuche haben nun ergeben, daß in den Bastarden jede der elterlichen Erbanlagen getrennt und nicht gleichzeitig zur Entwicklung kommt; es entstehen zwei kr.-fl. Formen. In sprunghafter Abhängigkeit von der Temperatur haben die Phenol-azoxybenzoësäure-ester entweder die kr.-fl. Eigenschaften des Azoxyphenetols oder die der Azoxybenzoësäure-ester mit geringen gegenseitigen Hemmungen.

Dieses eigenartige Ergebnis entspricht der Vorstellung, daß die Gesamt moleköl verhältnismäßig starr ist, und daß einzelne Teile der Moleköl sich nicht zerren oder drehen lassen, während der übrige Teil der Moleköl stille hält. Wahrscheinlich gehört die ganze mittelständige Azoxygruppe, wie in der Formel oben durch die Klammer angedeutet ist, bei kr.-fl. Äußerungen der Moleköl entweder zum einen oder zum anderen Flügel; wenn der eine Flügel mit der Azoxygruppe in Aktion tritt, so ist der andere lahm gelegt; letzterem fehlt dann der zur krystallinen Assoziation und Kraftfeld-Entwicklung gehörende Parasubstituent. Das krystalline Kraftfeld liegt demnach in den doppelbrechenden Schmelzen nicht gleichförmig über der ganzen Moleköl, sondern hat bestimmte, von der Temperatur abhängige Dichte-Maxima<sup>19)</sup>.

Die rohe Phenol-azoxybenzoësäure besteht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Angelic aus einem Gemisch von zwei struktur-isomeren Säuren a und b, deren Trennung nach mehrjährigen Irrfahrten gelungen ist. Wir gedenken hier der treuen Vorarbeiten der Assistenten Albert Lainau, Kurt Thinius, Ulrich Kirchner und Josef Fischer und des Laboranten Gustav Reichelt.

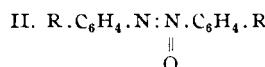
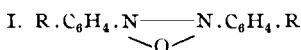
Eine Trennung der verschiedenen Säuren wurde erst möglich, nachdem erkannt war, daß sich die Ester kr.-fl. verschieden verhalten, z. B. der Äthylester der einen Säure ist monomorph kr.-fl., der der anderen dimorph kr.-fl.<sup>20)</sup>. Beim wiederholten Umkrystallisieren der rohen *p*-Phenetol-azoxybenzoësäure aus Eisessig ergab die Mutterlauge bei der Fällung mit Wasser immer wieder eine Säure (2–5 %), deren Äthylester 1×kr.-fl. war, während die Hauptmenge der aus kochendem Eisessig beim Erkalten auskrystallisierten, schwerer löslichen Säure aus Eisessig einen 2×kr.-fl. Äthylester lieferte. Beim Umkrystallisieren der Äthylester-Gemische aus Weingeist zeigte sich umgekehrt, daß der zuerst krystallisierende, schwerer lösliche Teil vornehmlich

<sup>19)</sup> vergl. ähnliche Ergebnisse und Vorstellungen bei der Bildung isomerer molekulärer Addukte verschiedener Art: B. 36, 1488, 3529 [1903]; A. 341, 1 [1905], 345, 155 [1906]; B. 56, 1150, 1153 [1923].

<sup>20)</sup> Das Gemisch von isomeren *p*-Anisol-azoxybenzoësäure-methyl-estern ließ sich nicht trennen, da unterschiedliche Kennzeichen für die isomeren Ester fehlten. Auch bei einem Gemisch von *p*-Phenetol-azoxy-phenolen kam man aus dem Gewirr von verschiedenen Mischungen isomerer Phenole und deren Acetaten nicht heraus in Ermangelung bestimmter Kennzeichen der festen Krystalle und der kr.-fl. Formen.

den kr.-fl. monomorphen Äthylester (a) enthielt (100 ccm gesättigte Alkohol-Lösung enthielten bei 19–20° 0.40 g a-Ester), während der kr.-fl. dimorphe, in Alkohol löslichere Ester (b) vorwiegend in der Mutterlauge verblieb (100 ccm gesättigte alkohol. Lösung enthielten bei 19–20° 0.56 g b-Ester). Ein langwieriger, verlust-reicher Krystallisationsgang, bei dem das anfangs kr.-fl. monotrop (mo.) dimorphe Gemisch (b) sich mit zunehmender Entmischung in den reinen kr.-fl. enantiotrop (en.) dimorphen Ester b verwandelte, ermöglichte dann die Trennung bis zur Konstanz der kr.-fl. Eigenschaften. Durch Verseifung der beiden isomeren Äthylester erhält man sodann nach dem Umkristallisieren aus Eisessig die beiden isomeren Phenetol-azoxy-benzoësäuren a und b, daraus mit Thionylchlorid die zwei Säure-chloride und eine Reihe weiterer Abkömmlinge der a- und b-Reihe, Ester, Amide u. a., bei denen gewöhnlich die größere Neigung zur kr.-fl. Dimorphie bei der b-Reihe liegt.

Die Zuteilung der verschiedenen isomeren Säuren zur a- oder b-Reihe ist problematisch; wir haben einstweilen auf die isomeren kr.-fl. Aldehyd-Kondensprodukte der bekannten a- und b-*p*-Amino-azoxybenzole<sup>21)</sup> Bezug genommen, bei denen die b-Abkömmlinge eine größere Neigung zur kr.-fl. Dimorphie haben, als die a-Produkte. Eine Entscheidung über die Lage des Azoxy-Sauerstoffs der isomeren Phenetol-azoxy-benzoësäure-ester läßt sich nicht erbringen. Aus dem a- und b-Äthylester wurden zwei isomere, schön krystallisierende, aber nicht kr.-fl. Mononitroderivate gewonnen; a: Schmp. 135°; b: Schmp. 124–126°; hierbei schien der a-Ester bei Zimmer-Temperatur mit Salpetersäure (sp. Gew. 1.4) in Eisessig-Lösung leichter nitrierbar zu sein, als unter gleichen Bedingungen der b-Ester. Da der Phenetol-Flügel leichter nitrierbar sein müßte, falls er azoxy-freier läge, so haben wir den Schwerpunkt des Azoxy-Sauerstoffs beim a-Ester auf die entgegenstehende Seite, auf den Carboxäthyl-Flügel, geschoben. Die unten gegebene, neue Formulierung der Azoxygruppen hat vielleicht vor den von Angeli eingeführten Strukturformeln gewisse Vorteile<sup>22)</sup>: Beseitigung der Verzweigung durch den Azoxy-Sauerstoff und dafür größere Stabilisierung der Molekel durch den Dreiring; Milderung der fatalen anti-liquokristallinen Wirkung der Nitrogruppen-Struktur = N = O; bessere Möglichkeit der Fortleitung der kr.-fl. Azoxy-Wirkung auf die beiden Flügel der Molekel; Deutung der Unfähigkeit zur kr.-fl. Dimorphie bei gleichflügeligen Azoxykörpern vom Typus des *p*-Azoxy-phenetols und der *p*-Azoxy-benzoësäure-ester. Eine Verbindung von der Formel I kann übereinstimmend mit der Er-



fahrung nicht kr.-fl. dimorph sein, während II dimorph kr.-fl. auftreten würde, denn hier sind die beiden Flügel links und rechts verschieden. Man könnte freilich meinen, daß die dimorphe kr.-fl. beweglichen Phasen der Azoxy-phenoläther in jedem Verhältnis miteinander mischbar und somit unsichtbar sein würden. Doch steht dem entgegen, daß alsdann die zugehörigen kr.-festen Phasen ein Gemisch oder ein Eutektikum bilden müßten, was nach allen Untersuchungen und Messungen der festen Krystalle des Azoxy-anisols u. a., sowie des Azoxy-benzoësäure-esters nicht vorliegt.

Beide, *p*-Azoxy-phenetol und Azoxy-benzoësäure-äthylester, zeigen innerhalb des kr.-fl. Gebiets verschiedene Form-Änderungen, die nicht als Phasen-Wandlungen, sondern nur als Textur-Änderungen anzusprechen sind (Pseudomorphosen der kr. Flüssigkeit nach den vorangehenden festen Krystallen, verschiedenartige Haftung der kr.-fl. Schmelze am Glase usw.). Der Azoxy-ester wird temperatur-aufwärts etwa 1° vor dem Übergang kr.-fl. → am.-fl. ziemlich plötzlich dünner flüssig, und zugleich

<sup>21)</sup> Hermann Schuster, Dissertat. Halle 1934; Journ. prakt. Chem. [2] 140, 193 [1934]. <sup>22)</sup> vergl. hierzu auch Journ. prakt. Chem. [2] 140, 195 [1934].

treten (ohne Deckglas) die konischen Gebilde (Pocken) auf, welche temp.-abwärts unterkühlt erhalten bleiben vom Eintritt des kr.-fl. Gebiets bis zum Einwachsen der kr.-festen Phase. Besondere Anhaltspunkte, daß diese Erscheinung auf kr.-fl. Dimorphie beruht, haben sich nicht ergeben. Spannungswulste, Runzeln und Schrumpfungsringe, von französischen Forschern (Grandjean, Friedel) irrtümlicherweise für flächig geschichtete Stufen-Tropfen gehalten, bieten weder einen Beweis für verschiedene Arten von kr. Flüssigkeiten, noch für Phasen-Änderungen. Die Gebilde, die sich zuweilen phantastisch in der zähen Schmelze bewegen, dann auch festlegen, wurden kinematographisch untersucht; sie entstehen durch Schrumpfung von zähflüssigen, meist unterkühlten Krystallmassen unter besonderen Bedingungen von großem Temperaturgefälle, von Plastizität und Oberfläche der kr.-fl. Masse, sowie von Adhäsion am Tragglae.

Die Zeit-Temperatur-Kurve des Azoxy-phenetols und des Azoxybenzoësäure-esters ist von Georg Kreiss<sup>23)</sup> und besonders eingehend von Kurt Thinius<sup>24)</sup> mittelst der sehr empfindlichen Differentialmethode von Roberts und Austen<sup>25)</sup> aufgenommen worden, ergab aber keine anderen Umwandlungspunkte, als kr.-fest  $\rightarrow$  kr.-fl. und kr.-fl.  $\rightarrow$  am.-fl., und keine Dimorphie im kr.-fl. Gebiet.

In Fig. 7 ist die äußere Badtemperatur in Millivolt als Abszisse, die Temperatur-Differenz  $\Delta$  als Ordinate ebenfalls in Millivolt (Spiegel-Galvanometer) aufgetragen. Jede Umwandlungs-Erscheinung wird als Abweichung von der Parallelen zur Abszisse in der Kurve vermerkt.  $\Delta$  erscheint bei steigender und sinkender Temperatur mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Maxima der Abweichung in Richtung der Ordinate entsprechen den Umwandlungspunkten, welche temperatur-abwärts infolge von Unterkühlung oder beginnender Zersetzung der Schmelze etwas erniedrigt werden. Die langen Parallelen, auf denen  $\Delta$  zwischen diesen Punkten zeitlich konstant bleibt, sind im Bilde verkürzt.

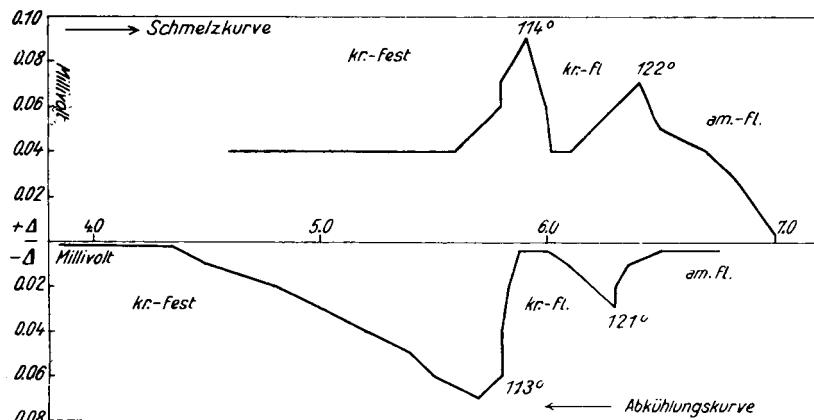


Fig. 7. *p*-Azoxy-benzoësäure-diäthylester.

Beim *p*-Azoxy-phenetol hat kürzlich Lothar Mensdorf nach isomeren Formen gesucht; es ergab sich eine neue kr.-feste Form I an dem aus Petroläther krystallisierten Azoxy-phenetol, die sich beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunkts kr.-fest  $\rightarrow$  kr.-fl. in das bekannte kr.-fest II

<sup>23)</sup> Dissertat. Halle 1925.

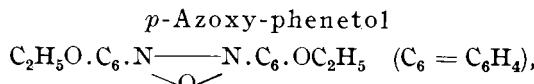
<sup>24)</sup> Dissertat. Halle 1928.

<sup>25)</sup> Dittler, Mineralsynthet. Praktikum, Leipzig 1914, S. 64; Fenner, Ztschr. anorgan. Chem. 85, 169 [1914].

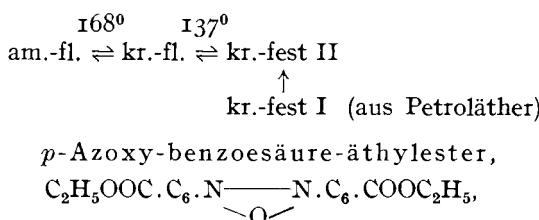
umwandelte; auch hier läßt sich eine kr.-fl. Dimorphie nicht nachweisen; verschiedene Präparate, dargestellt aus *p*-Azophenetol +  $H_2O_2$  und aus *p*-Phenetyl-hydroxylamin + *p*-Nitroso-phenetol<sup>26)</sup> bei Eiskälte, gaben keine wesentlichen Unterschiede.

## Die beiden Äthylester der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure.

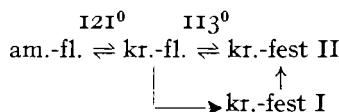
Eine Zusammenstellung der kleinen Familie ergibt folgendes<sup>27)</sup>:  
*Eltern:*



beim Schmelzen monomorph en.-kr.-fl.; sehr bewegliches kr. Öl in Tropfen und Schlieren. Zwei kr.-feste Formen:

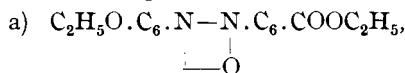


beim Schmelzen monomorph en.-kr.-fl. zähes Öl in Pocken und Stäbchen. Zwei kr.-feste Phasen:

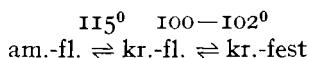


### *Abkömmlinge:*

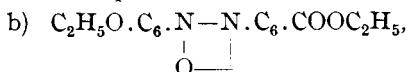
### *a*-Äthylester der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure,



gelbe Nadeln aus Alkohol, prismatische Tafeln oder Platten; beim Schmelzen monomorph en.-kr.-fl.; ziemlich bewegliches kr. Öl, meist strukturlos einachsig, opt. positiv. 1 kr.-feste Form.



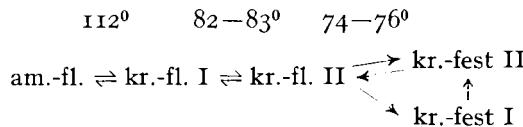
### *b*-Äthylester der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure,



<sup>26)</sup> Rising, B. 37, 46 [1904].

27) Hiermit seien die Angaben in Ztschr. Krystallogr. 79, 288 [1931] ergänzt und berichtigt. Die Beschreibung des Äthylesters dort stimmt mit weitgehend gereinigtem *b*-Ester nahezu überein. Auch die Versuche von Alfons Apel, B. 65, 1101 [1932], wurden mit annähernd gereinigter *b*-Säure ausgeführt. Die theoretischen Folgerungen aus diesen älteren Versuchen werden durch unsere vorliegenden Arbeiten nicht berührt.

gelbe Nadeln, auch Blättchen aus Alkohol, weniger gut ausgebildet, als beim *a*-Ester; beim Schmelzen dimorph en.-kr.-fl.; kr.-fl. I als ziemlich bewegliches, kr.-fl. II als zähes Öl, beide meist strukturlos einachsig, opt. positiv; bei kr.-fl. II selten Pocken und Stäbchen; Spannungs-Runzeln; 2 kr.-feste Phasen:



Bei den zähflüssigen kr. Phasen ist temperatur-aufwärts das erste sichtbare Sintern der kr.-festen Masse im Röhrchen als wahrscheinlichster Schmelzpunkt anzusehen; das später eintretende Zusammenlaufen der zähen Masse zu Tröpfchen beruht zumeist darauf, daß die zähe Masse mit steigender Temperatur dünner flüssig wird. Sprunghafte Änderungen der Zähigkeiten und Strukturen von kr. Flüssigkeiten bei Übergängen kr.-fl. II  $\rightarrow$  kr.-fl. I sind um so besser zu erkennen, je reiner die Präparate vorliegen. Beobachtungen im Schmelzröhren müssen sich mit denen am Polarisations-Heizmikroskop zur Übereinstimmung bringen lassen.

3.628 mg *a*-Ester: 8.64 mg CO<sub>2</sub>, 1.71 mg H<sub>2</sub>O. — 8.043 mg Sbst.: 0.664 ccm N (22°, 723 mm).

3.830 mg *a*-Ester: 9.10 mg CO<sub>2</sub>, 1.87 mg H<sub>2</sub>O. — 6.706 mg Sbst.: 0.541 ccm N (22°, 723 mm).

Gef. C 64.9, 64.8, H 5.3, 5.5, N 9.1, 8.9.

3.757 mg *b*-Ester: 8.95 mg CO<sub>2</sub>, 1.87 mg H<sub>2</sub>O. — 4.374 mg Sbst.: 0.362 ccm N (23°, 723 mm).

3.550 mg *b*-Ester: 8.44 mg CO<sub>2</sub>, 1.77 mg H<sub>2</sub>O. — 6.180 mg Sbst.: 0.503 ccm N (22°, 723 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.0, H 5.7, N 8.9. Gef. C 65.0, 64.8, H 5.6, 5.6, N 9.1, 9.0.

Man erkennt aus der Zusammenstellung der Familie, daß entweder der eine Flügel des Phenol-azoxy-benzoësäure-äthylesters gemäß Fig. 1 und 3 die führende kr.-fl. Assoziation übernimmt, oder der andere Flügel nach Fig. 2 und 4.

Der *a*-Ester tritt kr.-fl. monomorph auf und entspricht in seinem Charakter ziemlich dem *p*-Azoxy-phenetol, ist aber etwas weniger beweglich und leichter einachsig aufzurichten, als dieses. Beim *a*-Ester fällt der Impuls von dem Carboxäthyl-Flügel „rezessiv“ ganz aus, so daß nur die vom Phenol-Flügel abstammende bewegliche kr.-fl. Phase auftritt.

Der *b*-Ester ist kr.-fl. dimorph, und zwar hat die kr.-fl. Phase I den beweglichen Charakter des *p*-Azoxy-phenetols, kr.-fl. II etwa den des zähflüssigen *p*-Azoxybenzoësäure-äthylesters, doch fehlen bei kr.-fl. II temperatur-aufwärts, unterhalb des Übergangs kr.-fl.  $\rightarrow$  am.-fl., die Pocken; auch temperatur-abwärts fehlen diese gewöhnlich, und nur zuweilen, je nach der Unterkühlung der kr.-fl. Schmelze II, erscheinen Andeutungen von Pocken und Stäbchen. Das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen, das, nach der Ableitung vom Azoxy-benzoësäure-ester, vom rechten Carboxäthyl-Flügel aus möglich wäre, vermindert sich in der zähflüssigen kr.-fl. Phase II durch Verkoppelung mit dem linken Phenol-Flügel zu beinahe völliger kr. Strukturlosigkeit. Die Neigung zur einachsigen Aufrichtung<sup>28)</sup> unter Deckglas ist bei beiden kr.-fl. Phasen I und II größer als bei den Eltern. Spannungs-Wulste treten bei der zähen kr.-fl. Phase II tem-

<sup>28)</sup> W. Kast, Ann. Physik [4] 73, 154 [1924].; Zocher u. Birstein, Ztschr. physikal. Chem. 142, 113 [1929]; Vorländer u. Jos. Fischer, B: 63, 2506 [1930].

peratur-abwärts (ohne Deckglas) viel deutlicher auf, als bei dem Azoxy-benzoësäure-äthylester (Zusammenhang mit der einachsigen Aufrichtung).

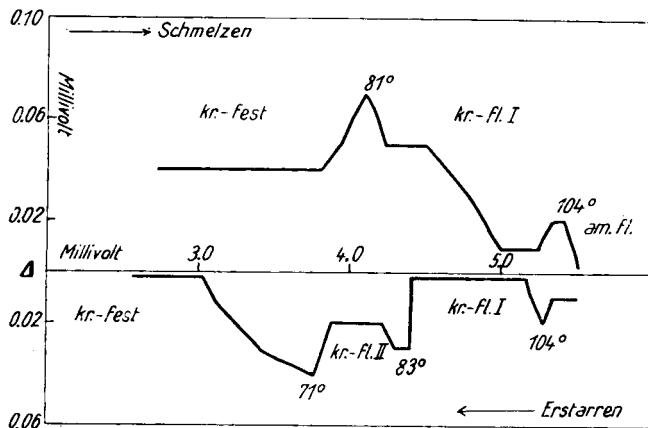


Fig. 8. Phenetol-azoxy-benzoësäure-äthylester  
Wärme-Tönungen.

Wir bringen in Fig. 8 die von Kurt Thinius nach der Differentialschaltung von Roberts-Austen gemessenen, in Millivolt ausgedrückten relativen Wärme-Tönungen, die beim Schmelzen und Erstarren des *b*-Esters an den verschiedenen Übergangs-Punkten auftreten. Der angewandte *b*-Ester war nicht völlig rein, nur temperatur-abwärts dimorph kr.-fl. Für den Nachweis, daß wirklich zwei verschiedene kr.-fl. Phasen vorliegen, dürften die Messungen ausreichen.

#### Misch-Schmelzpunkts-Diagramm der beiden isomeren Äthylester der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure.

Die beiden isomeren Ester *a* und *b* sind außerordentlich thermostabil und lassen sich durch Schmelzen, Lösen und Erhitzen der Lösungen nicht ineinander umwandeln.

Abgewogene Mengen der festen Krystalle der Ester *a* und *b* wurden verrieben, bis zur beginnenden Amorphie geschmolzen, gut vermischt, nach dem Erkalten zur kr.-festen Masse gepulvert in Röhrchen eingefüllt, im Bade erhitzt und mit der Lupe temperatur-abwärts beobachtet (Fig. 9). Zuerst wird, vom Ester *a* ausgehend, ein partielles Sintern der Masse schwach merkbar (Solidus-Kurve *s*), dann ohne scharfen Übergang zunehmende Sinterung und allmähliche Erweichung bis zur homogen aussehenden, mehr oder weniger zähflüssigen, trüben kr. Schmelze (Liquidus-Kurve *l*); schließlich erfolgt Klärung der trüben Schmelze beim Eintritt der Amorphie (*k*-Linie). Das Schmelzintervall zwischen der *s*- und *l*-Kurve vergrößert sich anfangs bedeutend bis auf etwa 9° und verkleinert sich mit zunehmendem Gehalt an *b*-Ester bis auf etwa 2° bei 87% *b*-Ester + 13% *a*-Ester. Dieses Minimum war je nach Reinheit der beiden Ester etwas veränderlich und ging gelegentlich auf 76% *b*-Ester + 24% *a*-Ester zurück. Weiterhin teilt sich mit zunehmendem Gehalt an *b*-Ester das Misch-intervall, und man erkennt, in Übereinstimmung mit der mikroskopischen Beobachtung, wie die zwischen 45% und 87% *b*-Ester monotope, zähflüssige kr.-fl. Phase II jetzt enantiotrop auftritt.

Der gesamte Verlauf der s- und l-Kurve deutet auf verschiedene, höchst verwickelte Vorgänge, die in dem Diagramm nur unvollständig zur Anschau-

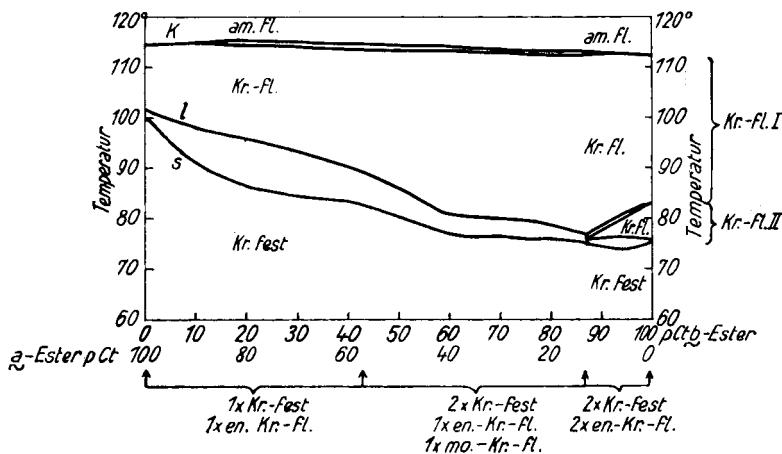


Fig. 9. Schmelzpunkte der Mischungen von  $a+b$ -Äthylester  
der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure.

ung kommen können, weil einerseits durch den *b*-Ester die zwei verschiedenen kr.-festen Formen in unkontrollierbarer Weise hinzutreten, anderseits die mikroskopisch sichtbaren Übergangspunkte der monotrop kr.-fl. Phase II zur kr.-fl. Phase I zwischen 45 % und 87 % *b*-Ester fehlen, da sie bei unseren Beobachtungs-Bedingungen im Röhrchen temperatur-aufwärts unterhalb der s-Kurve liegend unerreichbar waren. Doch kann man aus dem Diagramm immerhin entnehmen, daß sowohl die kr.-festen Phasen miteinander, als auch die bewegliche kr.-fl. Phase des *a*-Esters (vom Azoxy-phenetol-Charakter) mit der zähflüssigen kr.-fl. Phase II des *b*-Esters (vom Azoxy-benzoësäure-ester-Typus) keine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Temperatur-Minimum geben. Wie schön eine lückenlose Reihe von kr.-fl. Schmelz-Gemischen aussehen kann, zeigt die *k*-Linie, welche mit ihren 26 Einzelmessungen kaum  $1-2^0$  von der Geraden abweicht. Beweglichere, minder geordnete kr. Flüssigkeiten müssen gemäß Fig. 1 und 3 einen höheren Grad von Mischbarkeit haben, als die zäheren, straffer geordneten nach Fig. 2 und 4. Die beiden beweglichen kr.-fl. Phasen I (vom Azoxy-phenetol-Charakter) aus *a*-Ester und *b*-Ester sind vollkommen miteinander mischbar, und man könnte sie, zumal da die Schmelzpunkte nahe bei einander liegen ( $112^0$  und  $115^0$ ), für identisch halten, wenn sie nicht temperatur-abwärts ein so gänzlich verschiedenes Verhalten zeigten (vergl. oben die Zusammenstellung der Familie). Auch die amorphen Schmelzen dieser beiden Ester sind aus gleichem Grunde nicht identisch (*a*: am.-fl.  $\rightarrow$  kr.-fl.  $\rightarrow$  kr.-fest; *b*: am.-fl.  $\rightarrow$  kr.fl. I  $\rightarrow$  kr.-fl. II  $\rightarrow$  kr.-fest).

Die Messung der Brechungsindices im heizbaren Abbé-Refraktometer ergab für die amorphen Schmelzen der beiden reinen Äthylester *a* und *b* folgende Werte, welche zeigen, daß die beiderseitigen amorphen Schmelzen nicht identisch sind:

Temp.	amorphe Schmelze	
	<i>a</i> -Ester <i>n</i>	<i>b</i> -Ester <i>n</i>
122°	1.6060	1.6020
119°	1.6063	1.6028
115°	1.6074	1.6043
113°	1.6087	1.6053

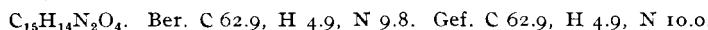
Mit einem heizbaren, mit Spezialprismen ausgerüsteten Pulfrich-Refraktometer (Carl Zeiss, Jena) konnten wenigstens für die erste kr.-fl. Phase eines ziemlich reinen Äthylesters *b* die beiden Brechungsindizes temperatur-abwärts bestimmt werden (Fig. 10 nach Messungen von Jos. Fischer).

### Die beiden *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäuren.

Durch Verseifung der möglichst reinen beiden Äthylester *a* und *b* mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 15–20° (2.5 g Ester, 5 g KOH, 50 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser, 1–2 Tage auf der Schüttelmaschine) entstehen die in warmem Wasser löslichen Kaliumsalze der Säuren. Die mit verd. HCl ausgefällt Säuren unterscheiden sich nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Eisessig nur wenig. Die *a*-Säure besteht aus dunkelgelben Nadeln, die *b*-Säure aus heller gelben, glänzenden Blättchen oder Tafeln; beide enthalten kein Krystallwasser. Ihr Verhalten beim Schmelzen ist nahezu das gleiche: Die Säuren fangen an bei 233–234° (korrig. +5°) zu sintern und sind bei 236° (korrig. +5°) trübe kr.-fl. aufgeschmolzen, beweglich. Die kr. Flüssigkeit zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen und verdampft zum Teil aus dem kr.-fl. Zustand; die am. Phase ist kaum zu erreichen.

Jede der beiden Säuren liefert bei der Esterifizierung mit Alkohol und konz.  $H_2SO_4$  wieder ihren zugehörigen Äthylester. Von den Kaliumsalzen ist das *b*-Salz etwas leichter löslich in Wasser als das *a*-Salz.

0.1239 g Säure: 0.2855 g  $CO_2$ , 0.0537 g  $H_2O$ . — 0.0634 g Säure: 5.5 ccm N (18°, 746 mm).



Die Säuren lassen sich auffassen als Bastarde aus *p*-Azoxy-phenetol und *p*-Azoxybenzoësäure; letztere ist unschmelzbar und unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

### Die beiden Säure-chloride der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure

zeigen gegenüber dem früher beschriebenen Gemisch<sup>29)</sup> einige wesentliche Unterschiede. — *a*-Säure-chlorid: Rötlich gelbe Nadeln, oder prisma-

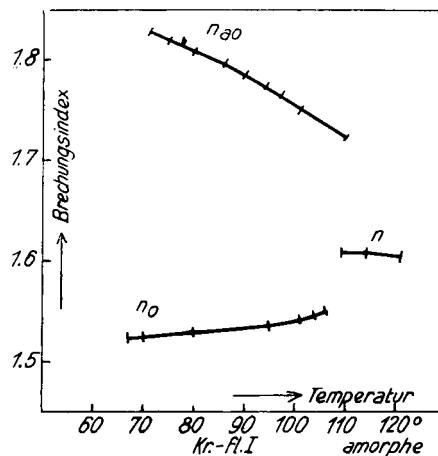


Fig. 10. *b*-Äthylester der *p*-Phenetol-azoxybenzoësäure.

<sup>29)</sup> B. 65, 1103 [1932].

tische Krystalle aus Petroläther, sintert bei  $144^0$ , schmilzt klar am. bei  $150^0$  bis  $152^0$ ; verdampft aus dem kr.-fl. Zustand und sublimiert in Nadeln; bildet eine mo.-kr.-fl. Phase in Pocken und Stäbchen-Form und zuweilen zwei kr.-feste Phasen. — *b*-Säure-chlorid: Gelbe Krystalle (Blättchen) aus Petroläther; sintert bei  $102-104^0$ , trübe zähflüssig bei  $122-124^0$ , klar am. dünnflüssig bei  $128-130^0$ , monomorph en.-kr.-fl. in eigenartigen Formen, wolkig; temperatur-abwärts aus der am. Schmelze in flüssigen Scheibchen oder in kleinen Tröpfchen mit Achsenkreuz; unter Deckglas flüssige Stäbchen vom Aussehen der kr.-fl. Zimtsäure-ester; 2 kr.-feste Phasen. — Das *p*-Azoxybenzoësäure-chlorid<sup>30)</sup> ist nicht oder wohl nur latent<sup>31)</sup> kr.-fl. und schmilzt bei  $155^0$ .

### Die beiden Allylester der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure.

Der Di-allylester der *p*-Azoxy-benzoësäure<sup>32)</sup> hat von allen anderen Estern dieser Säure die größte Ähnlichkeit mit dem Di-äthylester; er ist monomorph en.-kr.-fl. in Pocken und Stäbchen, zähflüssig, schmilzt bei  $90^0$  kr.-fl. und bei  $95-96^0$  am.-fl. Wegen dieses für kr.-fl. Substanzen günstigen tiefen Schmelzpunkts erschien die Herstellung der isomeren Ester unserer Phenetol-azoxy-säure besonders wünschenswert. Indessen stellte sich heraus, daß eine Trennung des rohen Gemisches der Allylester durch Kristallisation unmöglich war, da hier beide Ester kr.-fl. dimorph sind und die Schmelzpunkte kr.-fl.  $\rightarrow$  am.-fl. ebenso wie bei den isomeren Äthylestern sehr nahe beieinander liegen<sup>33)</sup>. Auch die Löslichkeits-Verhältnisse sind nur wenig verschieden. Wir mußten daher den oben beschriebenen mühsamen Weg über die reinen Äthylester, die beiden Säuren und die Säure-chloride gehen. Je 0.3 g der beiden Säure-chloride wurden mit je 1.0 g reinstem Allylalkohol  $1/2-1$  Stde. im Wasserbade erhitzt bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung; nach dem Erkalten entsteht ein Krystallbrei, abgesaugt, umkrystallisiert aus Petroläther oder aus Allylalkohol + Wasser; chlor-frei.

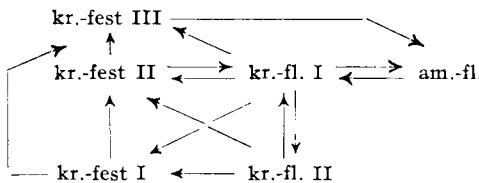
*a*-Allylester: Gelbe Tafeln, kr.-fest III, Schmp.  $99-101^0$  klar am.-fl.; temperatur-abwärts im Heizbade bei  $99.5^0$  bis  $95^0$  trübe kr.-fl. I beweglich; von hier aus temperatur-aufwärts bei  $99-100^0$  wieder am.-fl. klar. Läßt man die am.- oder kr.-fl. Schnielze bis zur Bildung von kr.-fest II erstarren, so erkennt man am Heizmikroskop, daß kr.-fest II sicher nicht identisch ist mit dem aus Petroläther oder Allylalkohol ursprünglich krystallisierten Präparat kr.-fest III, denn kr.-fest II schmilzt zunächst bei  $99^0$ , kr.-fl. I beweglich, schlierig unter lebhaftem Scintillieren und erst dann bei  $101-102^0$  am.-fl., während kr.-fest III direkt am.-fl. aufschmilzt bei einer vielleicht um  $1^0$  niedriger liegenden Temperatur. Gelingt es, die bewegliche kr. Flüssigkeit I an kleineren Tropfen zu unterkühlen, so treten abwärts auf: kr.-fl. II in Stäbchen oder Pocken, beim Erkalten einachsig zähe; dann kr.-fest I (sehr vergänglich) und kr.-fest II, das nach einigen Tagen bei  $15-20^0$  in das ursprüngliche kr.-fest III übergeht; kr.-fest III und II können beim Erstarren auch nebeneinander auftreten.

<sup>30)</sup> Transact. Faraday Soc. **29**, 905 [1933]; W. Täglich, Dissertat. Halle 1923.

<sup>31)</sup> R. Walter, B. **58**, 2305 [1925]. <sup>32)</sup> Transact. Faraday Soc. **29**, 906 [1933].

<sup>33)</sup> Das gleiche kr.-fl. Verhalten und die kaum abweichenden Übergangspunkte haben bei den Allylestern lange Zeit einen einheitlichen Ester vorgetäuscht, der, in 4 Fraktionen zerlegt, 29-mal umkrystallisiert war; vergl. Ztschr. Krystallogr. **79**, 288 [1931].

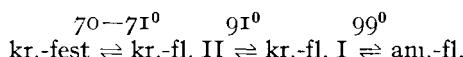
Im Gegensatz zum *a*-Äthylester zeigt der *a*-Allylester die beiden elterlicherseits zu erwartenden dimorph kr.-fl. Phasen vom Azoxy-phenetol- und Azoxy-benzoësäure-ester-Typus; kr.-fl. I (sehr beweglich) liegt mo. zu kr.-fest III und en. zu kr.-fest II, während kr.-fl. II (zähe) im mo. Verhältnis zu allen drei kr.-festen Formen steht. Die kr.-festen Formen III und II geben beim Erhitzen ein- und dieselbe am. Schmelze, III direkt, II auf dem Wege über kr.-fl. I:



4.04 mg Sbst.: 9.87 mg CO<sub>2</sub>, 1.95 mg H<sub>2</sub>O. — 5.458 mg Sbst.: 0.435 ccm N (20°, 731 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.2, H 5.5, N 8.6. Gef. C 66.6, H 5.4, N 8.9.

*b*-Allylester: Gelbe, feine, gebogene und verzweigte Nadeln aus Petroläther, beginnen zu sintern bei 70—71°, trübe zähflüssig bei etwa 85°, trübe dünnflüssig bei 91° und klar am.-fl. bei 99°. Der Ester bildet zwei en.-kr.-fl.-Phasen und eine kr.-feste Form; kr.-fl. I ist beweglich, schlierig vom Azoxy-phenetol-Charakter; kr.-fl. II zähe, ziemlich strukturlos (keine Pocken), zeigt Kontraktionsringe und lässt sich lange unterkühlen; unter Deckglas sind beide kr.-fl. Schmelzen straff einachsig, opt. positiv (keine Zimtsäure-ester-Stäbchen):



4.224 mg Sbst.: 10.23 mg CO<sub>2</sub>, 2.13 mg H<sub>2</sub>O. — 5.072 mg Sbst.: 0.392 ccm N (20°, 730 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.2, H 5.5, N 8.6. Gef. C 66.0, H 5.6, N 8.7.

Ein bei 64—67° sinternder, bei 78° kr.-fl. trübe und bei 95° am. schmelzender *b*-Allylester, der zweifellos mehrere Prozente des isomeren *a*-Esters enthielt, gleichwohl en.-kr.-fl. dimorph war, ergab bei der Analyse:

0.1745 g Sbst.: 0.4210 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1352 g Sbst.: 9.9 ccm N (18°, 750 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.2, H 5.5, N 8.6. Gef. C 65.8, H 5.6, N 8.5.

Die Bestimmungen der Brechungsexponenten (Fig. 11) im heizbaren Pulfrich-Refraktometer zeigen die Übergangssprünge zwischen den zwei kr.-fl.-Phasen und von diesen zur am. Schmelze (temperatur-abwärts unterkühlt) nach Beobachtungen von Jos. Fischer.

Die Zähigkeitskurve<sup>34)</sup> in Fig. 12 veranschaulicht deutlich, wie im Bastard die kr.-fl. Eigenschaften der beiden Eltern vereinigt sind: rechts unten der charakteristische Sprung am.-fl. → kr.-fl. in der Zähigkeit des Azoxy-phenetols von Fig. 5, und links oben die bis zu 100 Poisen stark ansteigende Zähig-

<sup>34)</sup> A. H. Krummacher, Dissertat. Halle 1929.

keitskurve von der Art des Azoxy-benzoësäure-esters, wie in Fig. 6. Die am. Phase des letzteren Esters ist gleichsam ersetzt durch kr.-fl. I + am.-fl. des Azoxy-phenetols.

Auf kr.-festem Gebiete findet man derartige Verhältnisse nicht.

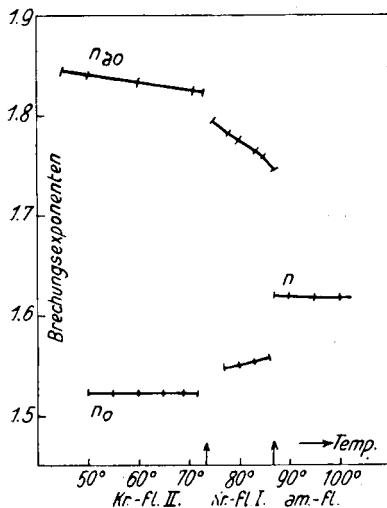


Fig. 11. *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure-allylester. Brechungsexponenten.

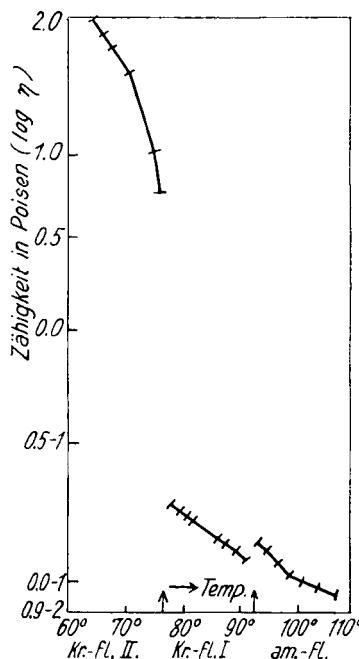


Fig. 12. *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure-allylester. Zähigkeit  $\log \eta$ .

### Die beiden Methylester der *p*-Phenetol-azoxy-benzoësäure.

Hier ist der eine der Eltern, der Azoxy-benzoësäure-methylester (Schmp. 206°), nicht kr.-fl. oder vielleicht latent kr.-fl. In voller Übereinstimmung mit der oben erläuterten „Erblichkeitslehre“ verschwindet demnach der Impuls vom Azoxy-methylester fast ganz, und nur der des Azoxy-phenetols tritt bei beiden Abkömmlingen hervor. Die isomeren Methylester der Phenol-azoxy-benzoësäure wurden aus den Säure-chloriden (0.5 g) durch Erwärmen mit 15 ccm wasserfreiem Methylalkohol hergestellt.

*a*-Methylester: Umkristallisiert aus Methylalkohol; gelbe, prismatische Tafeln; sintert bei 135°; trübe kr.-fl. beweglich bei 138°, am.-fl. bei 156°; monomorph en.-kr.-fl. schlierig; 1 kr.-feste Phase. — *b*-Methylester: Krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, büscheligen Blättchen; sintert bei 111°, trübe kr.-fl. I beweglich bei 114°, am.-fl. bei 148°. kr.-fl. I ist schlierig, en. zur kr.-festen Phase; an kleinen Tropfen wird kr.-fl. II sichtbar, doch nur temperatur-abwärts mo. zur kr.-festen Phase; eine 2. kr.-feste Form ist undeutlich, doch möglich.

0.1480 g Sbst.: 0.3449 g  $\text{CO}_2$ , 0.0687 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1468 g Sbst.: 0.3466 g  $\text{CO}_2$ , 0.0690 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1485 g Sbst.: 12.0 ccm N (20°, 746 mm) — 0.1399 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 743 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 64.0, H 5.3, N 9.3. Gef. C 63.5, 64.4, H 5.2, 5.3, N 9.2, 9.2.

Auf Grund der vorliegenden Versuche ist man imstande, kr.-fl. polymorphe Substanzen planmäßig darzustellen. Wenn man den kr.-fl. Charakter der Eltern kennt, so lassen sich die kr.-fl. Eigenschaften der synthetischen Abkömmlinge annähernd voraussagen. Für die Beurteilung der chemischen Struktur und der krystallin-assoziativen Äußerung von aromatischen Azoxyverbindungen ergeben sich neue Gesichtspunkte.

**308. Friedrich Schenck: Reduktion des *o*-Nitro-benzaldehydes zum *o*-Nitro-benzylalkohol.**

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. August 1934.)

Gelegentlich anderer Arbeiten sollte die Ketogruppe in den Nitroderivaten der isomeren 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäure-ester zur sekundären Alkoholgruppe reduziert werden, ohne die Nitrogruppe und den leicht durch Reduktionsmittel aufsprengbaren Cyclopropan-Ring zu verändern. Dazu schien das von Ponndorf<sup>1)</sup> und von Meerwein und Schmidt<sup>2)</sup> angegebene Verfahren, das als Reduktionsmittel Metallalkoholate, insbesondere Aluminium-alkoholate, verwendet, besonders geeignet, zumal schon Meerwein auf die glatte Reduktion des *p*-Nitro-benzaldehydes zum *p*-Nitro-benzylalkohol hinweist, und Schenck<sup>3)</sup> sich davon überzeugt hatte, daß allein dieses Verfahren brauchbar ist, um die Ringsprengung bei der Reduktion der Ketogruppe der obigen nicht nitrierten Cyclopropan-ester zu vermeiden. Um die Beständigkeit der Nitrogruppe gegen Aluminium-alkoholat auch meinerseits zu prüfen, wurde *o*-Nitro-benzaldehyd zum *o*-Nitro-benzylalkohol reduziert, nachdem festgestellt war, daß Nitro-benzol durch längeres Kochen mit Aluminium-isopropylat nicht verändert wird. Die Reduktion des *o*-Nitro-benzaldehydes sei kurz mitgeteilt, da sie 90 % Ausbeute liefert, und wohl geeignet ist, das auch in neuster Zeit noch verwendete Reduktionsverfahren mit wäßrigen Alkalien<sup>4)</sup> zu ersetzen, da bei der Cannizzaroschen Reaktion ja höchstens die Hälfte der angewandten Substanz in den Alkohol übergehen kann.

Versuch: 10 g *o*-Nitro-benzaldehyd werden mit der aus 1 g Aluminium und 50 ccm Isopropylalkohol bereiteten Aluminium-isopropylat-Lösung<sup>5)</sup> gekocht, so daß durch einen Widmer-Aufsatzt in 1 Stde. die Hälfte der Flüssigkeit übergeht. Der abdestillierte Alkohol wird durch neuen ersetzt und abermals 1 Stde. destilliert. Nach Verlauf dieser Zeit geht schon fast kein Aceton mehr über. Der Destillations-Rückstand wird mit Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure gewaschen und der Äther mit Tierkohle gekocht. Durch Einengen und Fällen mit Petroläther werden 9 g *o*-Nitro-benzylalkohol vom Schmp. 70–72° gewonnen, die, durch abermaliges Krystallisieren gereinigt, bei 74° schmelzen.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. **39**, 138 [1926].

<sup>2)</sup> A. **444**, 221 [1925].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 229 [1932].

<sup>4)</sup> Friedländer, Henriques, B. **14**, 2804 [1881]; Geigy, Königs, B. **18**, 2493 Anm. 2 [1885]; Lock, B. **63**, 861 [1930]; Sudhir Chandra Niyogi, Journ. Indian chem. Soc. **7**, 582 [1930] (C. **1930**, II 2889).

<sup>5)</sup> Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 241 [1932].