

m. Eed

Fustik

281

Zur Strukturfrage der Azoxyverbindungen

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Rolf Illgen
aus Zeulenroda

Referent: Prof. Dr. A. Butenandt
Korreferent: Privatdoz. Dr. E. Müller
Tag der Promotion: 9. November 1934

1 9 3 5

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

Zur Strukturfrage
der Azoxyverbindungen

II 38402



Sonderdruck aus „Liebig's Annalen“
Band 521, Heft 1

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 181/35

B-ka GPG
D/G-258/52

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt.

Herrn Privatdoz. Dr. phil. E. Müller danke ich herzlich für die zahlreichen Anregungen und die stete Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Wohl sowie Herrn Prof. Dr. A. Butenandt für das stets gezeigte Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die in der letzten Mitteilung¹⁾ über die Stereoмерie von Azoxybenzolen wiedergegebenen Dipolmessungen isomerer, symmetrischer Azoxyverbindungen hatten den sicheren Nachweis für das Vorliegen einer *cis-trans*-Isomerie erbringen können. Dagegen war es nicht möglich, zwischen der Formulierung der Isomeren nach dem Vorgang von Angeli²⁾ oder der alten Dreiringformel eine Entscheidung herbeizuführen. Gegen die Dreiringformel sprechen aber entschieden die von K. v. Auwers³⁾ an unseren Substanzen durchgeführten spektrochemischen Untersuchungen, so daß also alle bekannten *cis*- und *trans*-Formen der Azoxyverbindungen den Angelischen Vorstellungen entsprechend zu formulieren wären.

Bei dieser Sachlage erschien es uns wünschenswert, noch auf einem anderen als dem von Angeli bzw. v. Auwers beschrittenen Weg die Richtigkeit der Formulierung dieser Stoffklasse mit 3- und 5-wertigem Stickstoff zu erhärten. Dazu boten sich uns zwei Möglichkeiten: erstens in der Darstellung und Dipolmessung monosubstituierter *cis*-Azoxyverbindungen. Dieser Weg erwies sich aber aus präparativen Gründen als nicht gangbar. Die zweite Möglichkeit bestand in der Darstellung einer *optisch-aktiven* Azoxyverbindung, deren Aktivität *nur von der Asymmetrie* der —N=N— -Gruppe herrührt.



¹⁾ IV. Mitteilung: A. 500, 296 (1933).

²⁾ Vgl. dazu die Literaturangaben der Mitteilungen I—IV.

³⁾ A. 499, 123 (1932).

Wir versuchten daher, die Strukturfrage der Azoxyverbindungen nach einer Anregung von Herrn Geheimrat Wohl auf folgendem Wege zu lösen: Die Kondensation einer optisch-aktiven Hydroxylamin-Verbindung mit der entsprechenden Nitrosoverbindung von entgegengesetzter optischer Konfiguration — und umgekehrt — kann nur dann ein gleiches spaltbares Racemat geben, wenn das entstehende Kondensationsprodukt keinen Dreiring, also keine Symmetrieebene besitzt. Eine wesentliche experimentelle Bedingung für das Gelingen dieses Versuches ist die sichere Vermeidung von Racemisierungen oder Waldenscher Umkehr an den eingeführten Asymmetriezentren.

Bei der experimentellen Bearbeitung mußten wir sehr bald erkennen, daß die Reindarstellung optisch-aktiver Hydroxylamin- und Nitrosoverbindungen mit den verlangten Eigenschaften recht schwierig ist. Nach einer Reihe von vergeblichen Versuchen, p-Nitro-atro-lactinsäure, m-Nitro-mandelsäure oder das von Betti¹⁾ gefundene Oxy-naphtylphenyl-aminomethan zur Synthese optisch-aktiver Hydroxylamine heranzuziehen, fanden wir schließlich in der *Hydratropasäure*, $C_6H_5CH(CH_3)COOH$, das geeignete Ausgangsmaterial²⁾. Die Säure läßt sich unter peinlichster Einhaltung der im Versuchsteil eingehend beschriebenen Bedingungen mit guter Ausbeute in die p-Nitrohydratropasäure überführen. Die Spaltung in die optischen Antipoden gelingt mit Chinin und liefert für die reinen Stoffe die Drehwerte $[\alpha]_D^{22} = +10,9^\circ$ und $-11,2^\circ$.

Führt man die Reduktion dieser Stoffe zu den entsprechenden Hydroxylamin-säuren sehr vorsichtig nach der von Bamberger angegebenen Methode durch, so erhält man farblose, im Vakuumexsiccator tagelang beständige Produkte mit den spezifischen Drehwerten $[\alpha]_D^{22} = +9,6^\circ$ und $-10,5^\circ$. Die Oxydation dieser Hydroxylamine zu den optisch-aktiven Nitrososäuren ($[\alpha]_D^{22} = +14,1^\circ$ und $-14,0^\circ$) gelingt mit Ferrichlorid.

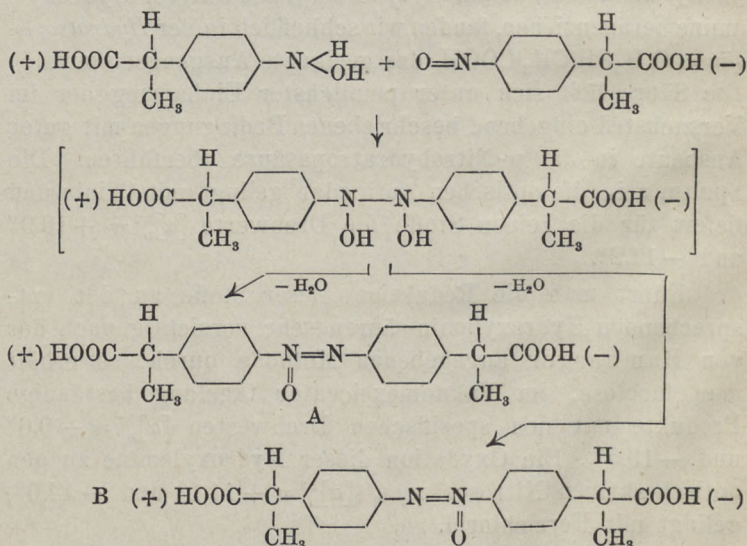
¹⁾ G. 30, 301 (1900); 31, 384 (1901); 32, 146 (1902).

²⁾ Unveröffentlichte Diplomarbeit von R. Illgen, 1932/33.

Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien eine Arbeit von Chu und Marvel¹⁾ über das gleiche Thema. Die Autoren führten eine *meso*- und eine *rac.* Azoverbindung durch Oxydation mit H₂O₂ (Eisessig) in die entsprechenden Azoxyverbindungen über und erhielten zwei verschiedene spaltbare Racemformen, was eindeutig für die unsymmetrische Anordnung der Azoxygruppe im Sinne Angelis spricht.

Da wir — die Richtigkeit der Angelischen Formulierung vorausgesetzt — auf einem ganz anderen Wege als dem von Marvel beschrittenen zu dem gleichen Endergebnis gelangen mußten, setzten wir die Arbeit fort.

Die Kondensation der (+)-Hydroxylamin- mit (+)-Nitrosohydratropasäure lieferte eine aktive Azoxyverbindung $[\alpha]_D^{22} = +14,3^\circ$, während die Umsetzungen der (+)-Hydroxylamin- mit (-)-Nitrososäure und umgekehrt ein inaktives Kondensationsprodukt entstehen ließen. Zur endgültigen Lösung des Problems wäre es nun erforderlich gewesen, diese inaktive Azoxyverbindung zu spalten. Leider mußten



¹⁾ Am. Soc. 55, 2841 (1933); dort auch weitere Literatur zur Strukturfrage der Azoxyverbindungen.

wir aus äußeren Gründen die Fortsetzung der Arbeit an dieser Stelle abbrechen. Unsere Versuche lassen aber, wenn man auf Grund der Marvelschen Ergebnisse in dem inaktiven Produkt eine Racemverbindung sieht, einen weiteren Schluß zu. Die Entstehung eines optisch-inaktiven Stoffes ist dann nur verständlich, wenn der Reaktionsweg, gemäß der vorstehenden Formulierung, über eine symmetrische inaktive Zwischenstufe verläuft.

Die beiden Verbindungen A und B sind, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann, optische Antipoden.

Der Firma *E. Merck-Darmstadt* danken wir bestens für die Überlassung von Atropasäure.

Die Arbeit wurde fernerhin unterstützt durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, wofür wir unseren ergebenen Dank sagen.

Experimenteller Teil.

Atropasäure und Hydratropasäure. Die Darstellung der Atropasäure erfolgte durch Spaltung von Atropin¹⁾ Die Hydrierung der Säure zur Hydratropasäure gelang ohne Schwierigkeiten auf katalytischem Wege²⁾.

Nitrierung der Hydratropasäure³⁾.

4 Ansätze von je 2,5 g der gut getrockneten und eisgekühlten Hydratropasäure werden nacheinander nitriert. Unter lebhaftem Umschütteln läßt man $7\frac{1}{2}$ Minuten lang alle 6 Sekunden 1 Tropfen rauchende Salpetersäure zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird noch $2\frac{1}{2}$ Minuten geschüttelt und dann im Eis stehen gelassen. Nun wird zum ersten Ansatz 5 Minuten lang wie vorher rauchende Salpetersäure zugegossen, $2\frac{1}{2}$ Minuten weitergeschüttelt und wieder ins Eis gestellt. Die übrigen Ansätze werden ebenso behandelt. Die Prozedur wird so lange wiederholt, bis die tiefrote Farbe der nitrierten Hydratropasäure in Gelb umschlägt. Nach je 2-stündigem Stehen bei 0° und Zimmertemperatur werden die 4 Ansätze auf 2 kg Eis geschüttet und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Die weiße, zunächst gummiartige Masse wird allmählich krystallin. Ausbeute 11 g Nitrohydratropasäure = 85 Proc. d. Th.

Zur Trennung der *o-* und *p-Nitrohydratropasäure* werden 5 g rohe Nitrosäure in 5 cem 50-proc. Essigsäure mit Tierkohle kurz aufgekocht, filtriert und mit 2,5 cem heißer 50-proc. Essigsäure nachgespült. Das erkaltete Filtrat wird mit kleinen Stückchen reiner fester Kohlensäure versetzt und so lange gerieben, bis ein Niederschlag ausfällt. Da dieser

¹⁾ Nach Fittig-Wurster, A. 195, 145 (1879).

²⁾ Pd-Tierkohle als Katalysator.

³⁾ Vgl. dazu P. Trinius, A. 227, 264 (1885).

bei Zimmertemperatur rasch wieder in Lösung geht, ist es zweckmäßig, um das Gefäß einen Eismantel frieren zu lassen. Anschließend wird in einer eisgekühlten Nutsche der Niederschlag abgetrennt. Der Stoff schmilzt bei 105—110°, ist also fast reine o-Säure. Das mit 3 ccm Wasser verdünnte Filtrat wird unter Eiskühlung so lange gerieben, bis ein Krystallbrei ausfällt. 1 g dieser unreinen p-Säure (Schmelzpunkt 76—80°) wird in 1 ccm 35-proc. Essigsäure heiß gelöst und durch Reiben unter Eiskühlung wieder ausgefällt. Man erhält so reine p-Säure vom Schmelzpt. 87°. Ausbeute nach Aufarbeitung der Mutterlaugen 1,5 g reine p-Säure = 30 Proc. der rohen Nitrosäure.

*p-Hydroxylamino-hydratropasäure*¹⁾. 0,5 g reine p-Nitrosäure wurden in 4 ccm Wasser mit 0,25 g Natriumbicarbonat versetzt und zur klaren Lösung 0,2 g Ammoniumchlorid gegeben. Hierauf fügte man 0,4 g Zinkstaub zu. Ohne den Stopfen zu lüften, wurde 1¼ Stunde bei Handwärme kräftig geschüttelt, wobei anfangs gekühlt, später erwärmt werden mußte. Das eisgekühlte Reaktionsgemisch wird rasch von Zinkschlamm abgenutscht und dieser mit 1 ccm Wasser ausgewaschen. Das fast farblose Filtrat färbt sich bei der Berührung mit Luft leicht gelb. Es reduziert neutrale Silbernitratlösung in der Kälte sehr kräftig. Um die freie Säure zu erhalten, wurde die eisgekühlte Natriumsalzlösung in ein mit Eis-Kochsalz gekühltes Gemisch von 0,3 ccm konz. HCl und 0,4 ccm H₂O gegossen und in dieser Kältemischung unter Stickstoff stehenlassen. Bereits nach kurzer Zeit begann die Hydroxylaminsäure rein weiß auszufallen. Nach 2 Stunden wurde der Eisbrei vorsichtig aufgetaut, die Säure abgenutscht und mit Eiswasser nachgespült. Das so erhaltene gelbweiße Produkt reduziert ebenfalls neutrale Silbernitratlösung in der Kälte kräftig. Es ist fast stets analysenrein, wurde aber zur Kontrolle aus wenig Methylalkohol mit viel Wasser umgefällt. Die Säure sintert bei 95—96° (Heizbad auf 85° vorgewärmt) und schmilzt klar von 155—158° als rotes Öl. Im Vakuumexsiccator hält sie sich längere Zeit, ohne ihre Reduktionsfähigkeit einzubüßen.

3,340 mg Subst.: 0,225 ccm (23,5°, 755 mm).

C₉H₁₁O₃N Ber. N 7,73 Gef. N 7,70.

p-Nitroso-hydratropasäure. Zur Lösung von 2,3 g Ferrichlorid in 30 ccm Eiswasser fügt man in einem Schütteltrichter in einem Guß die eisgekühlte Lösung von 0,5 g Hydroxylaminhydratropasäure in 1,5 ccm Äthylalkohol, schüttelt etwa 15 Sekunden lebhaft, nimmt dann rasch mit Benzol von Zimmertemperatur auf, trennt die blaugrüne Benzolschicht von der gelbgrün gefärbten wäßrigen Lösung (Azoxy-säure) ab, trocknet kurz mit Natriumsulfat und dunstet in einem Vakuum-Exsiccator im Dunkeln über Paraffin ein. Der Rückstand bestand aus einem schwachgelblich gefärbten Pulver, das sich als reines Nitroso-

¹⁾ Vgl. E. Bamberger, B. 42, 2306 (1909).

produkt erwies und in einem auf 90° vorgewärmten Bad bei 93° mit tiefgrüner Farbe schmolz. Der Nitrosostoff ist äußerst temperatur-empfindlich, so daß ein Umkrystallisieren nicht möglich war. Sogar beim Umfällen aus wenig Methanol mit viel Wasser schmolz nur noch ein Teil bei 95°, der Rest bei 140°; die umgefällte Substanz war ausgesprochen gelb und ging nicht mehr grün, sondern gelb in Lösung. Man erhält aber beim Dekantieren mit sehr wenig kaltem Methylalkohol ein farbloses Produkt. Im lichtgeschützten, evakuierten und mit Paraffin beschickten Exsiccator ist die Nitrososäure mehrere Tage haltbar. Ausbeute 0,15 g = 30 Proc. d. Th.

4,747 mg Subst.: 10,595 mg CO₂, 2,200 mg H₂O.

C₉H₉O₃N Ber. C 60,33 H 5,03 Gef. C 60,8 H 5,2.

Azoxyhydratropasäure. 0,15 g Hydroxylamino-hydratropasäure werden in wenig Methylalkohol gelöst und in einem Guß zu einer frisch dargestellten Methanollösung von 0,15 g Nitroso-hydratropasäure gegeben. Nach dem Stehenlassen über Nacht ist die grüne Farbe in Gelb umgeschlagen und Silbernitratlösung wird auch in der Hitze nicht mehr reduziert. Zur Ausfällung wird bis zur bleibenden Trübung mit Wasser angespritzt und über Nacht im Eisschrank stehen lassen. Das hellgelbe Produkt wurde aus wenig Methanol und viel Wasser umgefällt. Ausbeute 0,23 g = 83 Proc. d. Th. Schmelzp. 198°.

4,055 mg Subst.: 9,380 mg CO₂, 1,940 mg H₂O.

C₁₃H₁₃O₅N₂ Ber. C 63,16 H 5,26 Gef. C 63,09 H 5,35.

Spaltung der p-Nitrohydratropasäure.

3 g reine p-Nitrohydratropasäure werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, dann gibt man eine Lösung von 3 g Chininhydrat in 40 ccm Methylalkohol zu und läßt 3 Tage im Eisschrank stehen. Von dem Niederschlag wird abgetrennt und 5-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man bekommt so die Fraktion A₁, welche die reine (+)-Säure als Salz enthält. Die Mutterlaugen werden mit dem Filtrat vereinigt, das i. V. bei Zimmertemperatur auf das ursprüngliche Volumen eingedampft wird. Hierauf versetzt man es mit einer Lösung von 3 g Chininhydrat in 20 ccm Methylalkohol, läßt 6–8 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert ab. Der Niederschlag wird 7-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert und man gewinnt so die Fraktion A₂, die ebenfalls die reine (+)-Säure enthält. Die Mutterlaugen werden zum Filtrat gegeben und wieder auf das ursprüngliche Volumen eingeeengt. Der Methylalkohol wird dabei stets i. V. bei Zimmertemperatur weggenommen. Nach 8–10-stündigem Stehen ist die Fraktion A₃ ausgefallen, sie wird filtriert und das Filtrat auf die Hälfte des vorhandenen Volumens eingedampft, über Nacht im Eisschrank stehen lassen und so die vierte Fraktion gewonnen. Diese Operation wird

wiederholt bis zur Fraktion A₇. A₃—A₆ enthalten ein Gemisch der optisch aktiven Nitrosäure. Aus ihnen wird die freie Nitrosäure zurückgewonnen, die den Trennungsprozeß von neuem durchläuft. A₇ dekantiert man einige Male mit kaltem Aceton und krystallisiert 2-mal aus Methylalkohol um. Diese Fraktion enthält das Chininsalz der (–)-Nitrosäure. Die Mutterlauge werden mit dem Filtrat vereinigt, das zur Trockne eingedampft wird. Der Rückstand besteht aus einer braunen, harzigen Schmiere, aus der sich durch Behandeln mit kaltem Aceton noch etwas farbloses Chininsalz gewinnen läßt. Man krystallisiert dieses 2-mal aus Methylalkohol um und erhält A₈, das ebenfalls die reine (–)-Nitrosäure als Chininsalz enthält. Ausbeute: A₁ 1,8 g, A₂ 3,6 g, A₃ 1,5 g, A₄ 0,3 g, A₅ 0,2 g, A₆ 0,6 g, A₇ 0,08 g, A₈ 0,08 g.

Zur *Darstellung der freien (+)-p-Nitrohydratropasäure* wurden 5 g A₁A₂ unter Eiskühlung mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit gibt man 50 ccm eiskaltes Wasser in kleinen Portionen zu, knetet die Masse gut durch und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Dann wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und aus 35-proc. Essigsäure bei 40° umkrystallisiert. Schmelzp. 88,5°. Ausbeute 1,7 g = 93 Proc. d. Th.

4,976 mg Subst.: 10,140 mg CO₂, 2,140 mg H₂O.

C₉H₉O₄N Ber. C 55,38 H 4,62 Gef. C 55,4 H 4,8.

Drehung: 0,092 g in 25 ccm CH₃OH, 2 dm-Rohr.

$[\alpha]_D^{25} = + 10,9^\circ$; $[M]_D^{25} = + 21,3^\circ$.

(–)-*p-Nitrohydratropasäure*. 1 g A₇A₈ wird in der gleichen Weise mit 1 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser versetzt, wie es oben beschrieben wurde. Es wurde ebenfalls aus 35-proc. Essigsäure umkrystallisiert. Schmelzp. 86,5°. Ausbeute 0,33 g = 90 Proc. d. Th.

5,109 mg Subst.: 10,445 mg CO₂, 2,200 mg H₂O.

C₉H₉O₄N Ber. C 55,38 H 4,62 Gef. C 55,7 H 4,8.

Drehung: 0,039 g in 25 ccm CH₃OH, 2 dm-Rohr.

$[\alpha]_D^{25} = - 11,2^\circ$; $[M]_D^{25} = - 21,8^\circ$.

(+)-*p-Hydroxylamino-hydratropasäure*. 1,5 g (+)-p-Nitrohydratropasäure wurden nach der bereits angegebenen Vorschrift mit Zinkstaub reduziert. Bei 95—96° sintert die Substanz (Bad auf 85° vorgewärmt) und schmilzt unter Rotfärbung bei 155—158°. Ausbeute 0,69 g = 50 Proc. d. Th.

5,235 mg Subst.: 11,455 mg CO₂, 2,900 mg H₂O.

C₉H₁₁O₃N Ber. C 59,67 H 6,07 Gef. C 59,68 H 6,20.

Drehung: 0,573 g in 25 ccm CH₃OH, 2 dm-Rohr.

$[\alpha]_D^{25} = + 9,6^\circ$; $[M]_D^{25} = + 17,4^\circ$.

Der Drehwert änderte sich nicht nach dem Umfällen mit wenig Methylalkohol und viel Wasser.

(-)-*p*-Hydroxylamino-hydratropasäure. Schmelzpunkt und Ausbeute analog der (+)-Säure.

4,888 mg Subst.: 10,650 mg CO₂, 2,710 mg H₂O.

C₉H₁₁O₃N Ber. C 59,67 H 6,07 Gef. C 59,37 H 6,20.

Drehung: 0,0052 g in 5 ccm CH₃OH, 1 dm-Rohr.

$[\alpha]_D^{22} = -10,6^\circ$; $[M]_D^{22} = -19,2^\circ$.

(+)-*p*-Nitroso-hydratropasäure. 0,5 g (+)-*p*-Hydroxylamino-hydratropasäure wurden mit Ferrichlorid oxydiert. Schmelzp. 91° (Bad auf 85° vorgewärmt), tiefgrüne Farbe. Ausbeute 0,16 g = 32 Proc.

4,829 mg Subst.: 10,800 mg CO₂, 2,240 mg H₂O.

C₉H₉O₃N Ber. C 60,33 H 5,03 Gef. C 60,9 H 5,2.

Drehung: 0,1085 g in 25 ccm CH₃OH, 2 dm-Rohr.

$[\alpha]_D^{20} = +14,1^\circ$; $[M]_D^{20} = +25,2^\circ$.

(-)-*p*-Nitroso-hydratropasäure. Wie oben aus der (-)-Säure dargestellt. Schmelzp. 92°.

Drehung; 0,0848 g in 25 ccm CH₃OH, 2 dm-Rohr.

$[\alpha]_D^{22} = -14,0^\circ$; $[M]_D^{22} = -25,1^\circ$.

Azoxyhydratropasäure aus (-)-*p*-Hydroxylamin-säure und (+)-*p*-Nitrososäure.

Zur Kondensation wurden analysenreine und optisch reine Stoffe verwandt. Eine Lösung von 0,148 g (+)-*p*-Nitrosohydratropasäure in 25 ccm Methylalkohol wurde in einem Guß mit 20,7 ccm einer methylalkoholischen Lösung versetzt, die 0,179 g (-)-*p*-Hydroxylaminosäure in 25 ccm CH₃OH enthielt. Die Substanzen wurden gleichzeitig dargestellt, so daß die Kondensation mit frischen Lösungen erfolgen konnte. Nachdem über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen worden war, wurde das überschüssige Methanol, welches zum Polarisieren der Ausgangsstoffe notwendig gewesen war, bei Zimmertemperatur i. V. weggenommen. Hierauf wurde in der vorher beschriebenen Weise mit Wasser ausgefällt. Schmelzp. 198°.

5,288 mg Subst.: 12,175 mg CO₂, 2,430 mg H₂O. — 2,874 mg Subst.: 0,214 ccm N (22°, 750 mm).

C ₁₈ H ₁₈ O ₆ N ₂	Ber. C 63,16	H 5,26	N 8,13
	Gef. „ 62,8	„ 5,1	„ 8,5.

Die entstandene Azoxyverbindung zeigt keine Drehung.

Allerdings zeigten einige Ansätze eine geringe Linksdrehung. Wir möchten dem jedoch kein Gewicht beilegen, da die gefundene sehr kleine Drehung in Anbetracht der präparativen Schwierigkeiten der Darstellung der Ausgangsstoffe von einer in geringer Menge vorhandenen Verunreinigung herrühren kann.

Azoxy-hydratropasäure aus (+)-p-Hydroxylamino- und (-)-p-Nitroso-säure.

24,6 ccm Methanollösung mit einem Gehalt von 0,0827 g (-)-p-Nitrososäure wurden mit 3,6 ccm einer Lösung versetzt, die 0,5732 g (+)-p-Hydroxylaminsäure in 25 ccm Methylalkohol enthält. Die Aufarbeitung und Reinigung geschahen in der oben dargelegten Weise. Schmelzpunkt und Ausbeute zeigten keine Abweichung von den früher angegebenen Daten.

Die Azoxysäure wurde zur Messung aus Methylalkohol und Wasser, sowie aus Äther und Petroläther umgefällt. Die gefundene Drehung war praktisch Null.

(+)(+)-Azoxy-hydratropasäure aus (+)-p-Hydroxylamino- und (+)-p-Nitroso-säure.

0,1615 g (+)-p-Nitrosohydratropasäure in 24,6 ccm Methylalkohol wurden mit 7,05 ccm (+)-p-Hydroxylaminolösung, die in 25 ccm 0,573 g Hydroxylaminsäure enthält, versetzt. Die Aufarbeitung und Reinigung wurden wieder in der üblichen Weise vorgenommen. Schmelzpunkt und Ausbeute ergaben die früheren Zahlen.

Drehung: 0,2516 g in 25 ccm CH₃OH, 4 dm-Rohr.

$$[\alpha]_D^{22} = + 14,3^{\circ}; \quad [M]_D^{22} = + 48,9^{\circ}.$$

Lebenslauf

Ich, Rolf Illgen, geboren am 12. November 1908 als Sohn des Fabrikbesitzers Max Illgen in Zeulenroda/Thür. bestand am 26. Februar 1928 die Reifeprüfung an der Oberrealschule Zeulenroda, am 22. Juli 1931 das Vorexamen in Chemie an der Technischen Hochschule München und am 2. Mai 1933 die Diplomhauptprüfung an der Technischen Hochschule Danzig nach Anfertigung einer organisch-chemischen Arbeit. Am 8. Mai 1933 begann ich meine Doktorarbeit über das Thema: Zur Strukturfrage der Azoxyverbindungen.

Mündliche Doktorprüfung: 5. November 1934.





38402

Politechniki Gdańskiej

Lebenslauf

Ich, Hoff Illgen, geboren am 12. November 1908
als Sohn des Fabrikbesizers Martin Illgen in Zent-
rodafthar besant am 26. Februar 1928 die Reifeprüfung
an der Oberrealschule Xanten, am 22. Juli 1931 das
Diplom an der Chemischen Hochschule in Chemnitz
und am 2. Mai 1933 die Diplomprüfung
an der Technischen Hochschule Harz nach Ablegung
einer organisch-chemischen Arbeit. Am 8. Mai 1933 be-
kam ich meine Doktorarbeit über das Thema Zur
Strukturfrage der Azoxyverbindungen.

Mündliche Doktorprüfung: 6. November 1934

