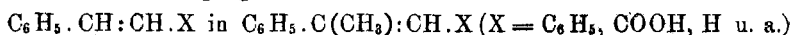


48. H. Ley und G. Pfeiffer: Optische Untersuchungen über die Konstitution aromatischer Amine.

[Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 15. November 1920.)

Vor einiger Zeit wurde die Beobachtung¹⁾ gemacht, daß bei gewissen ungesättigten Verbindungen, die ein konjugiertes System aufweisen, der Übergang von:



mit einer Verflachung der Absorptionsbande und einer Verschiebung der Lichtabsorption nach kürzeren Wellen verknüpft ist, daß somit in diesen Fällen dem Methyl ein hypsochrömer Effekt zukommt. Ein ähnlicher Effekt kommt auch, wie später gefunden wurde, überraschenderweise der sonst typisch auxochromen Alkoxy-Gruppe bei der Einführung in die α -Stellung des Styrols zu.

Anfänglich schien es, als ob derartige ausgesprochene Hypsochrom-Effekte ausschließlich bei ungesättigten Systemen mit offener Kette auftreten. Wie die vorliegende Untersuchung aber zeigt, stellen sich diese abnormen optischen Wirkungen auch bei gewissen Derivaten des Benzols, vor allem bei *N*-Dimethyl-anilin nach Einführung bestimmter Gruppen ein. Da sich diese orthosubstituierten Dimethyl-aniline auch in bezug auf andere physikalische Konstanten und auch rein chemisch in vielen Punkten anomal verhalten, so ist es möglich, einer Reihe von Zusammenhängen nachzugehen, die vielleicht geeignet sind, einen tieferen Einblick in die Konstitution des Benzols zu gewähren. Über einen Teil der Resultate ist in Folgendem zu berichten,

I. Lichtabsorptionen einiger Phenyl-dialkyl-amine.

Die Messungen gingen vom *N*-Dimethyl-anilin aus, für das wir ein ähnliches Absorptionsspektrum ermittelten, wie Baly²⁾. Es besitzt zwei Stellen selektiver Absorption bei $1/\lambda = 3400$ und 4000 (rec. Å). Ähnlich sind die Absorptionskurven des Diäthyl-, Di-propyl- und Diamyl-anilins; mit steigendem Molekulargewicht der

¹⁾ B. 50, 243 [1917]; 51, 1808 [1918]; Z. wiss. Phot. 18, 177 [1918].

²⁾ Soc. 87, 1342.

Alkyle tritt geringe Verschiebung nach längeren Wellen ein¹⁾. Wird nun in *para*-Stellung ein Methyl eingeführt, so erleidet die Absorption des Dimethyl-anilins, wie aus Analogien zu erwarten, eine beträchtliche Verschiebung nach Rot. Im übrigen ist die Schwingungskurve dieser homologen Verbindung derjenigen der Grundsubstanz durchaus ähnlich, wie ein Blick auf die Fig. 1 zeigt: die anfängliche Absorption der *para*-Verbindung ist gegen die des Dimethyl-anilins etwa 90 Einheiten nach längeren Wellen verschoben, sowohl das kurz- als auch langwellige Band ist deutlich ausgeprägt. Anders verhält sich die *ortho*-Verbindung, die wesentlich durchlässiger ist als die Grundsubstanz und sich von dieser auch im Charakter der Absorptionskurve wesentlich unterscheidet; das erste Band ist bei etwa 3500 nur angedeutet.

N-Dimethyl-*m*-toluidin zeigt ähnliche Absorptionsverhältnisse wie die *para*-Verbindung und die Grundsubstanz, so daß auf die Wiedergabe der Kurve verzichtet werden kann.

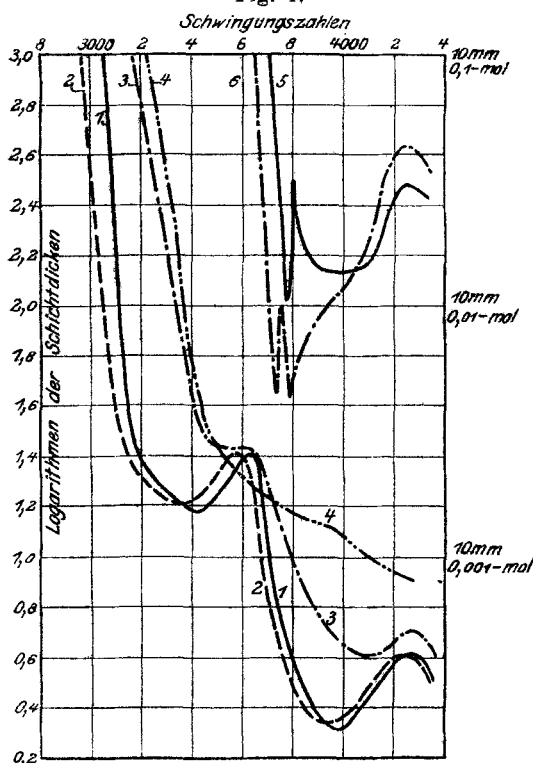
Um einen Überblick über die spektralen Verschiebungen zu erhalten, mögen die anfänglichen Grenzb absorptionen in 0.1-mol. Lösung bei einigen Schichtdicken angegeben werden.

mm	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$		
		<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>
10	3053	3037	2967	3175
4	3069	3053	2972	3251
2.5	3090	3078	3005	3326
1	3125	3101	3053	3341

Auch in der Reihe der *N*-Dimethyl-xylidine wurden abnorme Absorptionsverhältnisse beobachtet. Wird in das sich normal verhaltende Dimethyl-*p*-toluidin ein weiteres Methyl eingeführt, so beobachtet man im 1.3.4-Dimethyl-xylidin eine Anomalie: zwischen 3400 und 3500 lediglich Andeutung eines Bandes, auch das kurzwellige Band ist nur undeutlich entwickelt. Noch größer ist diese Anomalie beim 1.3.2-Dimethyl-xylidin, wo beide Methylene in *ortho*-Stellung zur stickstoffhaltigen Gruppe stehen: zugleich mit der Verschiebung der Absorption nach Ultraviolett wird der Charakter der Absorption wesentlich geändert (Fig. 1). In der Nähe von 3500 ist die Andeutung selektiver Absorption zu erkennen. Das kurzwellige Band ist nicht mehr vorhanden; ob ein bei 3750 liegendes kleines Band, das in der Figur nicht gezeichnet ist, reeller Natur ist, bedarf weiterer Untersuchung mit Hilfe einer genauen photometrischen Methode, die bereits in Angriff genommen ist.

¹⁾ Die Messungen werden in anderem Zusammenhange später gegeben.

Fig. 1.



1. Dimethyl-anilin.
2. Dimethyl-*p*-toluidin.
3. Dimethyl-*o*-toluidin.
4. 1.3.2-Dimethyl-xyloidin.
5. Dimethyl-anilin + 5 Mole HCl.
6. Dimethyl-*o*-toluidin + 5 Mole HCl.

In Alkohol.

Im Gegensatz zu den genannten Isomeren verhält sich 1.2.4-Dimethyl-xyloidin mit unbesetzter *ortho*-Stellung normal und besitzt eine Absorptionskurve, die durchaus der des Dimethyl-anilins entspricht und zwei Banden bei ca. 3400 und 4000 aufweist.

Die gleichen Unterschiede finden wir bei *p*- und *o*-Chlor-dimethyl-anilin, wo die *ortho*-Verbindung wieder durchlässiger ist als die Grundsubstanz.

mm 0.1-mol.	$C_6H_5.N(CH_3)_2$	$C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$	
		<i>o</i>	<i>p</i>
10	3053	3069	2900
4	3069	3113	2922
2.5	3090	3125	2934
1	3125	3175	2967

Die Bänder der *ortho*-Verbindung liegen bei etwa 3550 bzw. 4000, die der *para*-Verbindung bei ca. 3180 bzw. 3800. Die Absorptionskurve letzterer ähnelt wieder der des Dimethyl-anilins.

Analoge Differenzen finden wir ferner bei *N*-Dimethyl-*o*- und *p* anisidin, $C_6H_4(OCH_3).N(CH_3)_2$. Letzteres besitzt zwei Bänder bei 3200 und 4100; das sehr viel schwächer absorbierende Dimethyl-*o* anisidin hat ein schmales Band bei etwa 3550 und ein zweites Band in der Nähe von 4000; charakteristisch ist, daß seine Absorptionskurve im Vergleich zum Dimethyl-anilin wieder nach kürzeren Wellen verschoben ist; folgende Tabelle unterrichtet darüber.

mm 0.1-mol.	$C_6H_5.N(CH_3)_2$	$C_6H_4(OCH_3).N(CH_3)_2$	
		<i>p</i>	<i>o</i>
10	3053	2845	3125
4	3069	—	3175
1	3125	2922	3272

Durch Salzbildung wird das durch die $N(CH_3)_2$ -Gruppe in das Molekül hineingebrachte störende Moment wieder ausgeschaltet, indem die ungesättigte $(CH_3)_2N$ -Gruppe in den gesättigten Komplex $((CH_3)_2N \dots H)$ übergeführt wird; damit geht parallel eine bedeutende Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen. Die salzsauren Salze absorbieren im Gebiete der Kohlenwasserstoffe¹⁾, und es ist wesentlich, daß bei ihnen die normalen bathochromen Wirkungen der Methylene zum Ausdruck kommen: salzsaures Dimethyl-*o*-toluidin absorbiert stärker als das Chlorhydrat des Dimethyl-anilins (Fig. 1); die schmalen Bänder zwischen 3700 und 3800 gehören dem Benzol bzw. Toluol an. Die Chlorhydrate des 1.3.4- und 1.3.2-Dimethyl-xylidins sind durch etwas stärkere Absorption ausgezeichnet als das Salz des Dimethyl-anilins; die schmalen Bänder sind bei jenen nicht mehr deutlich erkennbar.

Eine Ausnahme von den bisherigen Beobachtungen zeigt sich bei den *N*-Dimethyl-nitranilinen. Entsprechend dem stark chromophoren Charakter des Substituenten, tritt hier intensive Absorption im Sichtbaren ein, die bei der *ortho*-Verbindung weiter nach längeren Wellen verschoben ist als bei dem Isomeren: in 0.1-mol alkoholischer Lösung und 10 mm Schichtdicke setzt die kontinuierliche Absorption des *ortho*-Derivates bei etwa 1980, die des Isomeren bei 2200 ein; die Köpfe der Banden liegen bei 2200 (8 mm, 0.001-mol.) bzw. 2580 (1.6 mm, 0.001-mol.); außerdem wurde bei der *ortho*-Verbindung noch ein kurzwelliges Band bei etwa 4050 (1.2 mm, 0.001-mol.) beobachtet,

¹⁾ Vergl. Baly, Collie, Soc. 87, 1332.

das etwa dem analogen Bande des Dimethyl-anilins entspricht. Der Charakter der Absorption der Grundsubstanz hat somit in den Nitroverbindungen eine völlige Änderung erfahren, die mit einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Substituenten $N(CH_3)_2$ und NO_2 etwa durch Nebenvalenzen in Beziehung stehen dürfte.

Es ist jetzt die Frage zu erörtern, wie weit die Stellung der Substituenten in dem Benzolkern an und für sich die Farbe wesentlich beeinflusst. Systematische Untersuchungen über Lichtabsorption stellungsisomerer Benzolderivate liegen noch nicht vor. Aus den vorhandenen, gelegentlich ausgeführten Messungen folgt, daß in der Regel größere Unterschiede nicht vorhanden sind, besonders, wenn es sich um indifferente Substituenten handelt¹⁾.

Die bei den substituierten *N*-Dimethyl-anilinen gefundenen sehr beträchtlichen Abweichungen, die sich besonders auf die Form der Absorptionskurve beziehen, berechtigen zu der Annahme, daß dem abnormen optischen Effekt beim Dimethyl-*o*-toluidin eine wesentliche Veränderung im Bau des aromatischen Kerns bei der Ausgangssubstanz zugrunde liegt. Man könnte daran denken, daß im Dimethyl-*o*-toluidin die basenbildende Eigenschaft der $N(CH_3)_2$ -Gruppe eine wesentliche Änderung erlitten habe; wie später eingehend gezeigt werden soll, ist das nicht der Fall. Die sich vom Dimethyl-*o*-toluidin ableitende Base ist sogar etwas stärker als die vom Dimethyl-anilin. Eine Stütze für die Annahme, daß durch den Eintritt der Substituenten in die *ortho*-Stellung des Dimethyl-anilins eine Zustandsänderung der Lückenbindungen des Benzolkerns erfolgt, finden wir in

II. Beobachtungen über Komplexverbindungen der tertiären Amine

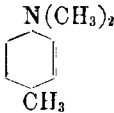
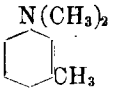
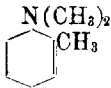
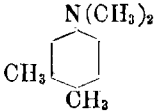
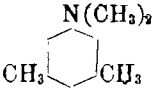
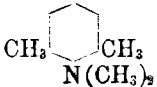
mit hochnitrierten Verbindungen²⁾ z. B. Trinitro-benzol. Dimethylanilin bildet, wie seit langem bekannt³⁾, mit diesem Reagens eine im festen Zustande tief violette Verbindung: $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, die sich unter teilweiser Dissoziation mit rotvioletter Farbe in Chloroform löst. Die Tendenz zur Bildung derartiger Komplexe ist wesentlich

¹⁾ Beträchtlich werden diese Differenzen bei Gegenwart zweier reaktiver Gruppen wie OH und CH:CH.COOH in den isomeren Oxy-zimtsäuren; Ph. Ch. 94, 416 [1920]. Eine eingehende spektralphotometrische Untersuchung, inwieweit die verschiedene Stellung der Substituenten im Benzolkern die Absorption beeinflusst, ist in Angriff genommen.

²⁾ Über Beobachtungen mit Tetranitro-methan; Nitroform und anderen Nitroverbindungen ist später zu berichten.

³⁾ Hepp, A. 215, 377.

lich geringer bei der *ortho*-Verbindung, die im festen Zustande durch gelbbraune Farbe ausgezeichnet ist. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Farben der dargestellten Verbindungen, sowie über die der Lösungen in Chloroform, deren Konzentration in bezug auf beide Komponenten ungefähr 0.05-mol. war.

			
Farbe der Lösung:	rotviolett	rotbraun	gelb
Farbe d. fest. Verb.:	schwarzviolett	schwarzglänzend	gelbbraun
			
Farbe der Lösung:	rotviolett	gelbrot	hellgelblich
Farbe d. fest. Verb.:	schwarzviolett	braun	rot

Besonders auffällig ist die helle Farbe des 1.3.2-Dimethyl-xylidin-Komplexes, im Gegensatz zu der 1.2.4-Verbindung; gleichfalls unterscheiden sich die isomeren *N*-Dimethyl-chlor-aniline in ihrem Verhalten gegen Trinitro-benzol; die Lösung der *para*-Verbindung ist dunkelbraun, die des *ortho*-Derivates hellbraun; analoge Unterschiede weisen die Anisidin-Komplexe auf.

Auch die Spektren der stellungsisomeren Komplexe unterscheiden sich in charakteristischer Weise, was am Beispiel des Dimethyl-*p*- und -*o*-toluidins untersucht wurde, die mit dem Dimethyl-anilin-Komplex verglichen wurden. Zur Untersuchung gelangten chloroformische Lösungen, die den Komplex in 0.02-mol. Lösung enthielten. Fig. 2 gibt eine ungefähre Übersicht über die Grenzabsorptionen¹⁾: während der *para*-Komplex analog dem des Dimethyl-anilins ein deutliches Band im Grünen besitzt, absorbiert die Dimethyl-*o*-toluidin-Verbindung unter gleichen Verhältnissen kontinuierlich.

Was die Konstitution dieser Komplexe betrifft, so stellen wir uns auf den Boden der Wernerschen Theorie²⁾, die durch Pfeiffer³⁾ wesentlich vertieft worden ist. Danach sind es die Lückenbindungen des Benzolkerns, deren Restvalenzen sich mit denen der Nitrogruppe absättigen. Ohne auf die speziellen Vorstellungen näher einzugehen,

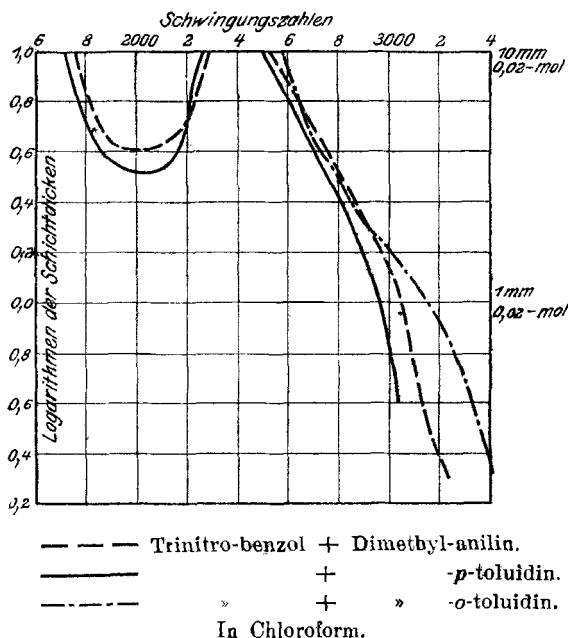
¹⁾ Wegen der Flachheit des Bandes läßt sich die genaue Lage desselben nach der gewählten Methode der Grenzabsorptionen schlecht feststellen. Quantitative Messungen dieser und analoger Komplexe sind in Angriff genommen.

²⁾ B. 42, 4324 [1909].

³⁾ A. 412, 253.

durch welchen Chromophor bei der Zusammenlagerung der Komponenten die Ausbildung einer neuen Eigenschwingung im Molekül des Komplexes zustande kommt, liegt die Annahme nahe, daß die Farbvertiefung des Komplexes mit der Zunahme der Reaktivität der Lückenbindung der Dimethyl-anilin-Komponente größer wird.

Fig. 2.



Dem abnorm absorptiometrischen Verhalten in der Reihe der *ortho*-substituierten Aniline geht weiter eine

III. Anomalie in der Molekular-refraktion und -dispersion parallel, wie jetzt näher zu zeigen ist¹⁾. Für *N*-Dimethyl-anilin fanden wir fast die gleichen Werte der Molrefraktion und -dispersion wie die früheren Beobachter. Die Untersuchung der Dimethyl-toluidine ergab folgendes: Die Werte der *para*-Verbindung sind in Übereinstimmung mit Brühl; die größte Abweichung besteht für die Linie H_7 . Von den berechneten wenig verschieden sind die Refraktions- und Dispersionswerte für das *meta*-Derivat, während in Überein-

¹⁾ Für die Atomrefraktionen des Stickstoffs der *sek.* aromatischen Amine wurden die von Brühl gefundenen Werte $r_N = 4.105$, $r_Y = 5.210$ und $r_D = 4.363$, im übrigen die Eisenlohrschen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff benutzt.

stimmung mit Brühl bei Dimethyl-*o*-toluidin die gefundenen Werte hinter den berechneten ganz wesentlich zurückbleiben. Noch größer ist (s. folg. Tabelle) diese Dépression beim Dimethyl-*m*-xylylidin-(1.3.2) während Dimethyl-xylylidin-(1.2.4) nach unseren Beobachtungen eine nicht unbeträchtliche Exaltation in Refraktion und Dispersion zeigt. Das vom gewöhnlichen *m*-Xylylidin sich ableitende Dimethyl-Derivat-(1.3.4) verhält sich der 1.3.2-Verbindung ähnlich, doch ist die Depression weniger groß. Auch bei *N*-Dimethyl-*o*-chlor-anilin geht der absorptiometrischen eine refraktometrische Anomalie einher, wobei allerdings auf den Vergleich mit dem festen *para*-Derivat verzichtet werden mußte.

Schließlich machte sich auch bei *N*-Dimethyl-*o*-anisidin eine refraktometrische Anomalie in der gleichen Richtung bemerkbar, nur sind in diesem Falle die Effekte kleiner. Die Zahlen sollen bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden.

Wichtig erscheint noch der Hinweis darauf, daß *N*-Dimethyl-*o*-nitranilin ein von den bisherigen Verbindungen abweichendes Verhalten zeigt: der beobachtete Wert $M_D = 48.88$ ist wesentlich höher als der berechnete $M_D = 47.20$. Im Zusammenhange mit der absorptiometrischen Anomalie deutet die sehr beträchtliche Exaltation wohl auf eine Affinitätsbeziehung zwischen der Nitro- und Dimethyl-amino-Gruppe hin.

Bei der Berechnung der Molrefractionen wurde angenommen, daß die Stellung der $(CH_3)_2N$ -Gruppen im Benzolkern nicht von Einfluß ist, was sicher nicht streng zutreffen dürfte. Die Frage, ob ortsisomere Benzolderivate isospektisch sind, konnte von Brühl auf Grund eines wenig umfangreichen Materials nicht eindeutig beantwortet werden; erhebliche Unterschiede hat er kaum angetroffen, mit der Ausnahme des *o*- und *p*-Dimethyl-toluidins, für die er keine Erklärung hatte. Neueren Untersuchungen von v. Auwers¹⁾ zufolge bewirken *para*-ständige Methyl- in manchen Fällen merkliche Exaltationen. Mit Rücksicht auf die Arbeiten von v. Auwers und Eisenlohr wurde von einer eingehenden experimentellen Prüfung dieser Frage in der Reihe der tertiären aromatischen Amine abgesehen: die bei den *ortho*-substituierten Dimethylanilinen gefundenen spektrochemischen Anomalien gewinnen — worauf besonders hinzuweisen ist — für uns lediglich Bedeutung durch den Parallelismus mit dem abnormen absorptiometrischen Verhalten und den bei der Komplexbildung gemachten Beobachtungen.

¹⁾ B. 45, 2764 [1912]; A. 408, 217 [1915]; Eisenlohr, B. 54, 299 [1921].

		M _a	M _D	M _β	M _γ	M _γ - M _α
C ₆ H ₅ .N(CH ₃) ₂	ber.	40.48	41.01		42.96	2.24
	gef.	40.46	40.87	41.94	42.98	2.47
C ₆ H ₄ (CH ₃).N(CH ₃) ₂	ber.	45.08	45.62		47.67	2.59
ortho	gef.	44.25	44.62	45.55	46.37	2.12
meta	"	45.25	45.68	46.82	47.88	2.63
para	"	45.27	45.68	46.89	47.98	2.71
C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ .N(CH ₃) ₂	ber.	49.68	50.24		52.38	2.70
CH ₃ :CH ₃ :N = 1:3:2	gef.	48.65	49.01	49.96	50.87	2.22
CH ₃ :CH ₃ :N = 1:3:4	"	49.13	49.48	50.49	51.40	2.27
CH ₃ :CH ₃ :N = 1:2:4	"	50.00	50.47	51.76	52.87	2.87
C ₆ H ₄ Cl.N(CH ₃) ₂	ber.	45.32	45.87		47.94	2.62
ortho	gef.	44.96	44.59	45.97	46.86	2.27
C ₆ H ₄ (NO ₂).N(CH ₃) ₂	ber.		47.20			
ortho	gef.		48.81			

In der Reihe der *N*-Dimethyl-toluidine und -xylidine kommt übrigens das anomale Verhalten der *ortho*-Verbindungen auch in anderen physikalischen Konstanten, wie Siedepunkt, Dichte und Brechungs-exponent, zum Ausdruck; in der folgenden Tabelle sind einige Zahlen angegeben:

	Sdp.	d_{40}^{20}	n_D^{20}
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃).N(CH ₃) ₂	184—185.5 ^o	0.9287	1.5255
<i>p</i> -" "	209.6—210.6	0.9366	1.5460
1.3.2-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ .N(CH ₃) ₂	195—196.2	0.9147	1.5131
1.3.4-" "	203—205	0.9164	1.5201
1.2.4-" "	231.8—232.2	0.9386	1.5481

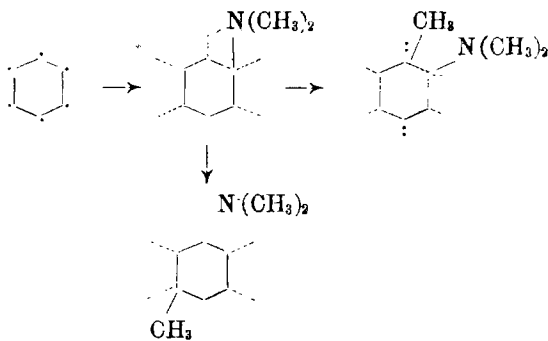
In der Regel weisen stellungsisomere Benzol-Derivate derartig erhebliche Unterschiede in den physikalischen Konstanten nicht auf.

Zur Deutung und Darstellung der eigenartigen optischen Effekte in der Gruppe des *N*-Dimethyl-anilins kann man folgende Arbeits-hypothese machen, deren vorläufiger Charakter besonders betont werde. Im Benzol liegt kein völlig neutralkonjugiertes System vor, sondern an jedem Kohlenstoffatom ist noch ein Affinitätsresiduum vorhanden, dessen Betrag durch Substituenten verändert, meist erhöht werden kann. Nach Einführung besonders reaktiver, ungesättigter Gruppen, wie N(CH₃)₂, werden die Beträge an Partialvalenz größer und zwar, da die Lückenbindungen des Kernes zusammenhängen, an jedem Kohlenstoffatom¹⁾; damit gehen die Benzol-Lückenbindungen in

¹⁾ Da man über die Natur der Lückenbindungen des Benzols noch wenig Sicheres weiß, sind diese in den folgenden Formeln nicht be-

einen reaktiveren Zustand über, der entfernt mit dem olefinischen zu vergleichen ist. Diese Zustandsveränderung zeigt sich absorptiometrisch in der völligen Veränderung der Absorptionskurve des Kohlenwasserstoffs und der beträchtlichen Verschiebung der Absorption nach Rot, sowie spektrochemisch in einer wesentlichen Erhöhung der Refraktions- und Dispersionswerte.

Substituenten in *ortho*-Stellung können diese Reaktivität der Lückenbindung wieder teilweise aufheben, so daß die Beträge an Partialvalenz an den einzelnen Kohlenstoffatomen wieder abnehmen, was man graphisch etwa folgendermaßen ausdrücken kann:



wo die wechselnde Größe des Affinitätsresiduums durch die verschiedene Länge der gestrichelten Linie wiedergegeben ist. Daß die Beträge von Partialvalenz an den sechs Kohlenstoffatomen des Dimethyl-anilins gleich sind (wie in der Figur angegeben), ist nicht wahrscheinlich; die Frage möge hier unerörtert bleiben.

Der letztgenannte Effekt wird sehr wahrscheinlich mitbedingt durch die räumliche Ausdehnung der Substituenten, denn in *meta*- und *para*-Stellung ist diese Wirkung nicht vorhanden. Der Zustand der Benzol-Lückenbindung im Dimethyl-*o*-toluidin ist in gewisser Beziehung dem eines Benzolderivates mit indifferenten Substituenten zu vergleichen. Der Abnahme der Reaktivität (Erhöhung des Sättigungszustandes) der Lückenbindung entspricht die erhebliche Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen, d. h. eine Erhöhung der Eigenfrequenz neben einer Verringerung der maximalen Extinktion, sowie eine Abnahme der Exaltation in Refraktion und Dispersion¹⁾.

sonders bezeichnet, sondern nur die an den sechs Kohlenstoffatomen wirkenden Affinitätsresidua. Elektroatomistisch können die Erhöhungen der Affinitätsbeträge durch die Lockerungen der Valenz-Elektronen bzw. durch größere Ausbuchtung der Kraftlinienfelder der im Benzol vorhandenen Lückenbindungen erklärt werden. (Vergl. Stark, Atomdynamik.)

¹⁾ S. hierzu bes. v. Auwers, A. 408, 228.

Zur Frage nach der Konstitution des Benzols ist noch der Befund wichtig, daß die genannten optischen Anomalien in erster Linie bei den (tertiären) Phenyl-dialkyl-aminen auftreten; einen Hinweis auf dieses besondere Verhalten gibt die Betrachtung der Brühl'schen Werte für die Atomrefractionen des Amin-Stickstoffs¹⁾, die bekanntlich mit der Anzahl der mit dem Stickstoff direkt verbundenen Kohlenstoffatome wachsen und bei den aromatisch-aliphatischen Aminen (4—6) größer sind, als bei den rein aliphatischen (1—3). Wie die folgende kleine Tabelle zeigt, ist besonders auffällig die beträchtliche Änderung von 5 nach 6.

		r_α	Differenz
1	$\text{H N}(-\text{C}-) \dots$	2.311	
2	$\text{H N}(-\text{C}-)_2 \dots$	2.604	.293
3	$\text{N}(-\text{C}-)_3 \dots$	2.924	.320
4	$\text{H}_2\text{N}(\text{Bz}) \dots$	3.016	
5	$\text{H N Bz}(-\text{C}-) \dots$	3.408	.392
6	$\text{N Bz}(-\text{C}-)_2 \dots$	4.105	.697

z. B. bei dem Übergange von $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3)\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Der hohe Wert für die Refraktion des Stickstoffs in den tertiären Aminen der Klasse 6 legt die Vermutung nahe, daß in den r -Werten außer dem für den Stickstoff charakteristischen Wert noch Exaltationswerte für die Lückenbindungen des Benzolkerns enthalten sind. Man käme somit nicht allein zur Aufstellung variabler Werte für die Atomrefractionen des Stickstoffs, sondern auch variabler Refraktionswerte²⁾ für die Äthylen-Bindung, eine Annahme, die übrigens auch schon von Brühl³⁾ als diskutabel hingestellt worden ist, für die er aber keine nähere Begründung hatte; letztere ist erst durch die Beziehung zwischen refraktometrischen und absorptiometrischen Anomalien geschaffen. Die Erhöhung bzw. Erniedrigung der r -Werte im Falle der Amine vom Typus des Dimethyl-anilins wäre somit ein Ausdruck für die Vergrößerung bzw. Verkleinerung der an den Kohlenstoffatomen zur Verfügung stehenden Restvalenz⁴⁾, deren Vorhandensein

¹⁾ S. bes. Ph. Ch. 16, 497.

²⁾ Ähnliches gilt übrigens für die Atomdispersionen. Die Refraktions-(bzw. Dispersions-)Werte für die Äthylen-Bindung im Molekül der substituierten Dialkyl-aniline, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{X}).\text{N}(\text{CH}_3)_2$, sind wahrscheinlich nicht allein von der Stellung des X im Benzolkern, sondern auch von der Natur der Gruppe X abhängig.

³⁾ Ph. Ch. 16, 507 [1895]; ferner Eisenlohr, Ph. Ch. 79, 129 [1912].

⁴⁾ bzw. des Grades der Lockerung der Valenz-Elektronen des Kohlenstoffes an der Lückenbindung.

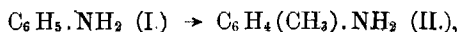
durch die Absorptionsmessungen und die an den Komplexen gemachten Beobachtungen angezeigt wird. Auf diese Weise wird ein Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Refraktion und Absorption hergestellt.

Schließlich ergab der Vergleich der Wirkungen des *ortho*-ständigen Methyls auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine in refraktometrischer und absorptiometrischer Beziehung Folgendes: Während beim tertiären Amin (Dimethyl-*o*-toluidin) die wiederholt erwähnte Depression beobachtet wird, ergaben sich für *o*-Toluidin nach Messungen von Brühl, sowie *N*-Methyl-*o*-toluidin nach eigenen Messungen annähernd normale Werte, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, in der nur die Linie H_{α} berücksichtigt ist.

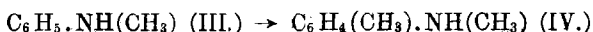
		M_{α}	*	M_{α}	Differenz
1	Anilin	39.25	<i>o</i> -Toluidin	34.98	4.71
2	Methyl-anilin . .	35.30	Methyl- <i>o</i> -toluidin	40.00	4.70
3	Dimethyl-anilin .	40.46	Dimethyl- <i>o</i> -toluidin	44.25	3.79

Bei 1 und 2 entspricht die Differenz ungefähr dem berechneten Werte M_{α} für die Gruppe CH_3 (4.60).

Etwas komplizierter liegen die absorptiometrischen Verhältnisse (vergl. Fig. 3): beim Übergang von



sowie von

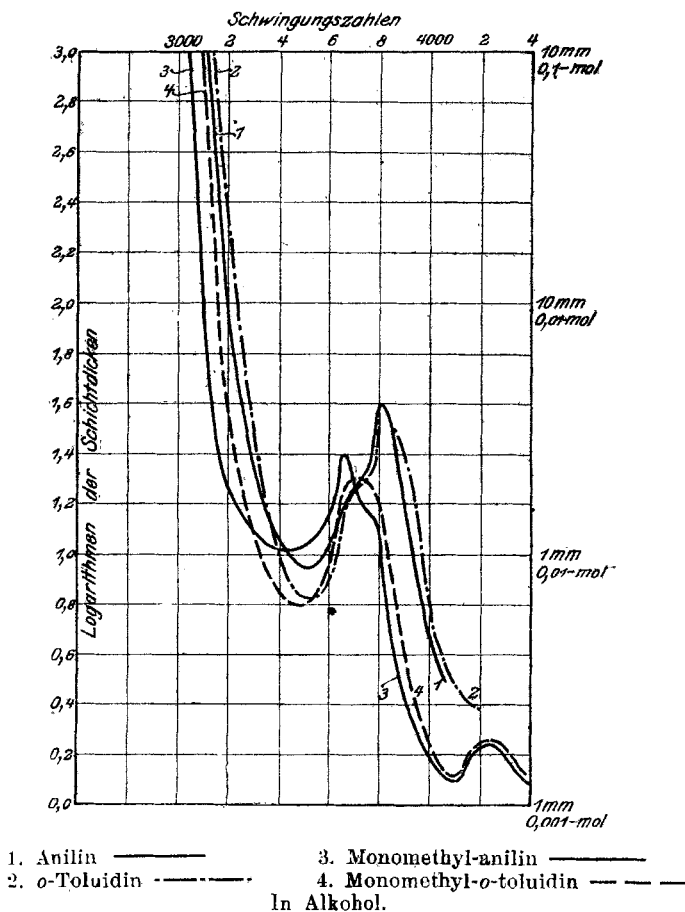


wird die anfängliche kontinuierliche Absorption — was zunächst auffällig ist — um einen geringen Betrag (etwa 25 bzw. 50 Einheiten) nach kürzeren Wellen verschoben. Die Zusammengehörigkeit der beiden Paare von Aminen geht jedoch aus der völligen Gleichartigkeit der Absorptionsspektren hervor, vor allem aus der Tatsache, daß die Bänder der Grundsubstanzen $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}(\text{CH}_3)$ durch die Einführung des Methyls keine Verflachung erleiden, wie im Falle des tertiären Amins. Beide sekundäre Amine III. und IV. weisen übereinstimmend das kurzwellige Band in der Nähe von 4100 auf. Somit wird die auf refraktometrischem Wege nahe gelegte Ähnlichkeit der primären und sekundären Amine (I.—IV.) und deren konstitutive Verschiedenheit von den *ortho*-substituierten tertiären Aminen auch durch die Absorptionsspektren bestätigt; zu erklären bleibt der bei großen Schichtdicken bei II. und IV. auftretende optische Effekt.

Auf den eingangs gestreiften Parallelismus zwischen dem anomalen optischen Verhalten der *ortho*-substituierten *N*-Dimethyl-aniline

und der Anomalie hinsichtlich mancher Reaktionen, die durch sterische Hinderung erklärt wird, soll demnächst ausführlich eingegangen werden

Fig. 3.



Versuche.

Die Darstellung bzw. Reinigung der tertiären Amine geschah nach zwei Methoden: 1. Das primäre Amin wurde, falls möglich, mit Jodmethyl bis zum Salz der quartären Base methyliert, aus diesem mit Silberoxyd die freie Base dargestellt und letztere destilliert; diese Methode gibt wohl die einwandfreisten Präparate. 2. Die nach anderen Methoden erhaltenen tertiären Amine, die noch primäre und sekundäre enthielten, wurden in bekannter Weise durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid gereinigt.

Vor jeder Messung wurden die Amine frisch destilliert bzw. umkrystallisiert.

Zur Darstellung der Molekülverbindungen mit Trinitrobenzol wurden gleichmolekulare Mengen der Komponenten in chloroformischer Lösung vermischt und in hochwandigen Krystallisierschalen langsam verdunsten gelassen. Die *ortho*-substituierten Amine bilden meist sehr zersetzliche Komplexe, die durch große Zerfallstendenz ausgezeichnet sind und zum Teil nur schwierig rein, d. h. frei von anhaftender Komponente, erhalten werden können.

Die Dichten wurden auf den leeren Raum und auf Wasser von 4° reduziert, die Bestimmungen geschahen bei 20°, ebenso die der Brechungsexponenten; die Messungen bei der violetten Wasserstoff-Linie waren zum Teil nicht mit der gleichen Schärfe auszuführen, wie bei den anderen Linien, da einige Amine schwach gelblich waren und merklich absorbierten. In der Regel standen mehrere Präparate zur Verfügung, die untereinander genügend übereinstimmten; der Einfachheit halber ist stets nur eine Zahlenreihe der *n*-Werte aufgeführt, aus denen die früher angegebenen *M*-Werte berechnet sind. Die Messungen der Lichtabsorption im Ultraviolett wurden meist in absolut-alkoholischer Lösung unter Benutzung möglichst geringer Schichtdicken¹⁾ ausgeführt.

1) *N*-Dimethyl-anilin: Reine Präparate von Merck und Kahlbaum, Sdp. 194–194.6° (752 mm),

$$d_{40}^{20} = 0.9568, n_D = 1.55189, n_D = 1.55869, n_B = 1.57654, n_T = 1.59333.$$

2) *N*-Dimethyl-*o*-toluidin: Käuflische Präparate wurden nach v. Braun und Aust²⁾ mit wäßrigem Formaldehyd behandelt und wiederholt fraktioniert. Sdp. 184.6–185.4° (762 mm),

$$d_{40}^{20} = 0.9287, n_D = 1.52032, n_D = 1.52548, n_B = 1.53872, n_T = 1.55033.$$

Verbindung mit Trinitrobenzol: Gelbbraune, rhombische Täfelchen, Schmp. 113° (unscharf); chloroformische Lösung rotgelb.

0.1424 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_9H_{13}N, C_6H_5(NO_2)_3$. Ber. N 16.00. Gef. N 15.68.

3) *N*-Monomethyl-*o*-toluidin: Aus dem vorigen nach v. Braun³⁾ dargestellt, Sdp. 207–208°,

$$d_{40}^{20} = 0.9769, n_D = 1.55854, n_D = 1.56488, n_B = 1.58149$$

$$(M_a = 40.00, M_D = 40.37, M_B = 41.34).$$

4) *N*-Dimethyl-*m*-toluidin: Aus der quartären Base dargestellt. Sdp. 211.5–212.5° (761 mm),

$$d_{40}^{20} = 0.9410, n_D = 1.54288, n_D = 1.54917, n_B = 1.56582, n_T = 1.58150.$$

¹⁾ Ley, Z. wiss. Phot. 18, 190 [1918].

²⁾ B. 47, 260 [1914].

³⁾ B. 41, 2151 [1908].

Verbindung mit Trinitro-benzol: Schwarzglänzende Prismen, Schmp. 107–108°. Lösung in Chloroform rotbraun.

0.4520 g Subst.: 0.2758 g $C_6H_3(NO_2)_3$.¹⁾

$C_{10}H_{13}N$, $C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. $C_6H_3(NO_2)_3$ 61.20. Gef. $C_6H_3(NO_2)_3$ 61.01.

5) *N*-Dimethyl-*p*-toluidin: Ein technisches Präparat wurde durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid gereinigt. Sdp. 209.6–210.6°,

$d_{40}^{20} = 0.9366$, $n_D = 1.54022$, $n_D = 1.54603$, $n_\beta = 1.56357$, $n_\gamma = 1.57969$.

Die Molekularrefraktionen stimmen mit denen von Brühl befriedigend, eine größere Differenz (0.16) weist der Wert M_γ auf.

Verbindung mit Trinitro-benzol: Lange, schwarzviolette Nadeln. Lösung violettrot.

6) 1.3.2-Dimethyl-xylidin: Das primäre Amin wurde in lebenswürdiger Weise von der Direktion der Aktienges. f. Anilin-Fabrikat., Berlin, überlassen; es wurde über die Acetylverbindung gereinigt und gab folgende Konstanten²⁾: Sdp. 215.8–216.4° (749 mm),

$d_{40}^{20} = 0.9796$, $n_D = 1.55524$, $n_D = 1.56116$, $n_\beta = 1.57631$, $n_\gamma = 1.59026$.

Aus dem Xylidin wurde das tertiäre Amin durch Methylieren mit Jodmethyl nach Fischer und Windaus³⁾ erhalten und mit Essigsäure-anhydrid gereinigt. Sdp. 195–196.2° (749 mm),

$d_{40}^{20} = 0.9147$, $n_D = 1.50859$, $n_D = 1.51310$, $n_\beta = 1.52488$, $n_\gamma = 1.53649$.

Verbindung mit Trinitro-benzol: Scharlachrote Täfelchen, Schmp. 108°. Lösung in Chloroform hellgelb.

0.4311 g Subst.: 0.2517 g $C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{10}H_{13}N$, $C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. $C_6H_3(NO_2)_3$ 58.84. Gef. $C_6H_3(NO_2)_3$ 58.39.

7) 1.3.4-Dimethyl-xylidin: Wurde aus dem primären Amin und Methylsulfat dargestellt⁴⁾, ohne daß allerdings die vom Autor angegebenen Ausbeuten erreicht wurden. Sdp: 203–205°,

$d_{40}^{20} = 0.9164$, $n_D = 1.51571$, $n_D = 1.52011$, $n_\beta = 1.53282$, $n_\gamma = 1.54486$.

Verbindung mit Trinitro-benzol: Bräunliche Täfelchen, Schmp. 114°, Lösung in Chloroform rotgelb.

0.4844 g Subst.: 0.2819 g $C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_{10}H_{13}N$, $C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. $C_6H_3(NO_2)_3$ 58.84. Gef. $C_6H_3(NO_2)_3$ 58.39.

8) 1.2.4-Dimethyl-xylidin: Die Überführung des von der Aktienges. f. Anilin-Fabrikat. freundlichst gelieferten Xylidins (Schmp. eines nochmals aus Alkohol umkrystallisierten Präparates 49°) in das tertiäre Amin wurde bequem nach Fischer und Windaus³⁾ über die quartäre Ammoniumbase erreicht. Sdp. 231.8–232.2°,

¹⁾ nach Hepp, A. **215**, 356.

²⁾ Aus den n -Werten berechnen sich folgende Molrefraktionen:

$M_\alpha = 39.69$, $M_D = 40.04$, $M_\beta = 40.93$, $M_\gamma = 41.73$,

die nur wenig von den für *m*-Xylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) und *p*-Xylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:4:2$) differieren, s. Brühl, Ph. Ch. **16**, 224.

³⁾ B. **33**, 351 [1900]

⁴⁾ Bielecki, C **1908**, II 877.

$d_{40}^{20} = 0.9886$, $n_a = 1.54190$, $n_D = 1.54810$, $n_\beta = 1.56425$, $n_\gamma = 1.57996$.

Verbindung mit Trinitro-benzol: Kurze, schwarzviolette Nadeln, Schmp. 103° , Lösung in Chloroform rotviolett.

0.1533 g Sbst.: 19.6 ccm N (17° , 757 mm).

$C_{10}H_{15}N$, $C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 15.45. Gef. N 15.00.

9) *N*-Dimethyl-*o*-chlor-anilin: Nach dem Staedelschen Verfahren dargestellt¹⁾ und mit Essigsäure-anhydrid gereinigt. Sdp. $207.5 - 208.5^\circ$,

$d_{40}^{20} = 1.1067$, $n_a = 1.54722$, $n_D = 1.55278$, $n_\beta = 1.56776$, $n_\gamma = 1.58130$.

Verbindung mit Trinitro-benzol: Große, braune Tafeln, Schmp. $110 - 111^\circ$, Lösung in Chloroform hellbraun.

10) *N*-Dimethyl-*p*-chlor-anilin: Aus *N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin in guter Ausbeute erhalten²⁾, Schmp. 35.5° .

Verbindung mit Trinitro-benzol: Samtartige, schwarzbraune Nadeln, Schmp. 124° .

0.1350 g Sbst.: 17.4 ccm N (18° , 763 mm).

$C_8H_{10}NCl$, $C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 15.20. Gef. N 15.18.

11) *N*-Dimethyl-*o*-nitranilin: Aus *o*-Chlor-nitro-benzol und Dimethylamin dargestellt³⁾, Sdp. 154° (24 mm),

$d_{40}^{20} = 1.1794$, $n_D = 1.61021$.

Verbindung mit Trinitro-benzol: Lange, gelbrote, rhombische Tafelchen, Schmp. 112° . Lösung in Chloroform gelbrot.

0.5260 g Sbst.: 0.2938 g $C_6H_3(NO_2)_3$.

$C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. $C_6H_3(NO_2)_3$ 56.18. Gef. $C_6H_3(NO_2)_3$ 55.85.

12) *N*-Dimethyl-*p*-nitranilin: Durch Nitrieren von Dimethyl-anilin erhalten⁴⁾, Schmp. 163° .

Verbindung mit Trinitro-benzol: Gelbe Tafelchen, Lösung in Chloroform hellbraun.

0.3100 g Sbst.: 46.8 ccm N (18° , 763 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 18.45. Gef. N 17.82.

Den Direktionen der Elberfelder Farbenfabriken und der Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, die uns liebenswürdigerweise mit Ausgangsmaterial unterstützten, sagen wir verbindlichsten Dank.

¹⁾ Heidelberg, B. 20, 150 [1887].

²⁾ Heidelberg, B. 20, 150 [1887].

³⁾ Weißenberger M. 33, 821.

⁴⁾ Weber, B. 10, 761 [1877].