

0.1953 g Sbst.: 0.5265 g CO<sub>2</sub>, 0.1732 g H<sub>2</sub>O. — 0.1112 g Sbst.: 16.4 ccm N (21°, 754 mm).  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.11, H 9.82, N 17.06. Gef. C 73.36, H 9.90, N 16.99.

Mit Salzsäure liefert es ein öliges Chlorhydrat, mit Pikrinsäure ein festes Pikrat vom Schmp. 133–135° (ber. N 18.01, gef. N 18.20).

Die erschöpfende Methylierung dieses dimethylierten *p*-Aminophenyl-äthylamins verlief nun auffallenderweise unter den üblichen Bedingungen in der Regel ganz normal<sup>14)</sup> und lieferte das in Wasser und Alkohol schwer lösliche diquartäre Jodid als farblose, bis 300° nicht schmelzende Krystallmasse.

0.0979 g Sbst.: 0.0964 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. J 53.31. Gef. J 53.23.

Bei der Umsetzung mit Silberoxyd, Eindampfen und Destillieren im Vakuum erhält man ein basisches Öl, das beim Rektifizieren, nur einen ganz kleinen Rückstand hinterlassend, bei 90–91° siedet und das reine *p*-Vinyl-*N*-dimethyl-anilin (XIV) darstellt; Ausbeute 75%.

0.0980 g Sbst.: 0.2932 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N. Ber. C 81.58, H 8.90. Gef. C 81.62, H 9.16.

Die neue ungesättigte Base ist frisch destilliert völlig farblos, besitzt einen eigentümlichen scharfen Geruch und entfärbt momentan eiskalte schwefelsaure Permanganat- und Brom-Schwefelkohlenstoff-Lösung. Im letzteren Fall wird ein sehr hygroskopischer, in Wasser löslicher Niederschlag von unscharfem Schmp. gebildet, der vermutlich durch Aufeinanderwirkung mehrerer Moleküle des *p*-[α,β-Dibrom-äthyl]-*N*-dimethyl-anilins zustande kommt.

Das Chlorhydrat der Vinylbase ist ölig, gibt aber ein festes, in Wasser recht leicht lösliches Platinsalz vom Schmp. 150° (ber. Pt 27.7, gef. Pt 28.02). Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 120–121° (ber. N 14.90, gef. N 15.12).

Beim Stehen färbt sich das Vinyl-dimethyl-anilin gelblich, unterliegt aber keiner tieferen Veränderung; es liefert dieselben Salze und läßt nur eine geringe Änderung in der Dichte erkennen, für die wir z. B. am 19. September 1922 den Wert (*d*<sub>4</sub><sup>16</sup>) 0.9623, am 18. Oktober 1922 0.9663 fanden. Eine Polymerisation an dem Styrol-Komplex wird also durch die Dimethylamin-Gruppe fast restlos aufgehalten.

### 364. Julius v. Braun und Jon Seemann: Ringschluß und Farbigkeit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. August 1923.)

Gelegentlich des Nachweises von Spuren der *N*-Alkyl-tetrahydro-chinolin- und *N*-Alkyl-dihydro-indol-Basen mit salpetriger Säure, neben den mit salpetriger Säure nicht reagierenden Produkten der Natriumamalgam-Ringsprengung<sup>1)</sup>, fiel uns häufig auf, wie außerordentlich empfindlich diese Reaktion hier ist; bei zahlreichen Versuchen, die wir in den letzten Jahren darüber ausführten, hatten wir stets das Gefühl, daß sie noch in Kon-

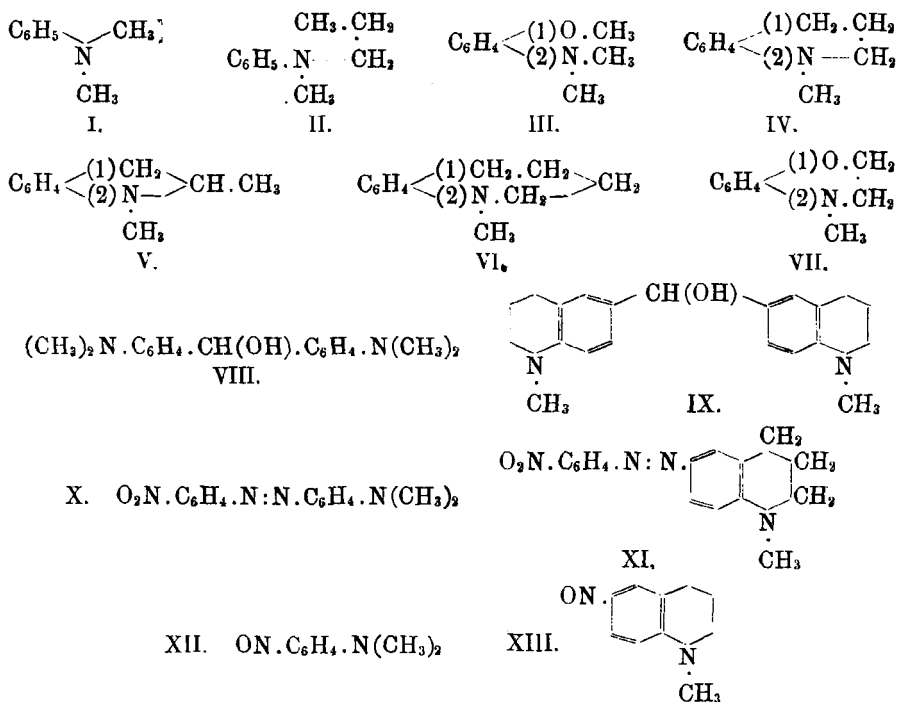
<sup>14)</sup> Einmal erhielten wir allerdings auch ein viel jod-ärmeres Produkt.

<sup>1)</sup> vergl. B. 49, 501, 1283, 2613 [1916], 50, 50 [1917], 51, 1215 [1918], 55, 3803 [1922], 56, 1570 [1923].

zentrationen auftritt, in denen Dialkyl-aniline mit offenem Bau keine wahrnehmbare Färbung mehr in saurer Lösung mit salpetriger Säure liefern, d. h., daß das bloße Auftreten einer geschlossenen Ringkette, ohne daß auxochrome Momente irgend welcher Art hinzukommen, die Farbigkeit, d. h. die Stärke der Lichtabsorption, fördert.

Um der Frage genauer nachzugehen, haben wir einen Vergleich bei Abkömmlingen der tertiären aromatischen Basen I—VII durchgeführt, und zwar waren es drei Klassen von farbigen Derivaten, auf die sich unsere Versuche erstreckten:

1. Hydrole von der Formel  $R \cdot CH(OH) \cdot R$ , z. B. VIII und IX,
2. Azoverbindungen von der Formel  $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot R$ , z. B. X und XI,
3. Nitrosoverbindungen  $R \cdot NO$ , z. B. XII und XIII.



Bei den Hydrolen hatten wir wegen der Leichterzetzlichkeit ihrer intensiv gefärbten eisessigsäuren Lösungen einen nur bescheidenen Erfolg; immerhin konnten wir zweifellos feststellen, daß die Derivate von IV, V und VII noch in solchen Verdünnungen farbig erscheinen, in welchen I keine fürs Auge wahrnehmbare Lichtabsorption mehr zeigt.

Etwas weiter kamen wir in der Gruppe der Azokörper. Nachdem wir durch Einschalten eines passenden Lichtfilters die Verschiedenheiten der Farbnuancen beseitigt hatten, konnten wir colorimetrisch die zweifellos größere Farbigkeit der *p*-Nitrobenzolazo-Derivate von IV, V und VI gegenüber I und namentlich gegenüber III feststellen.

Am genauesten endlich fielen unsere Versuche über die Farbigkeit der *p*-Nitrosoderivate unserer sieben Basen aus. Es zeigte sich, daß die drei offenen Anilin-Derivate (I, II und III) rund 10-mal so wenig empfindlich

gegen salpetrige Säure wie die ringförmigen Amine IV, V, VI und VII sind, und da wir ferner mit besonderer Sorgfalt feststellten, daß zwischen I und II sich nicht der geringste Unterschied wahrnehmen läßt, so spielt die Länge der zum Ring geschlossenen Kette an sich offenbar gar keine Rolle, und nur der Ringschluß als solcher fördert die Absorption des Lichtes. Augenscheinlich liegt hier ein Fall vor, für den die heutige Strukturlehre keine Erklärung bietet und an den man vielleicht später mit Hilfe der Vorstellungen über die Elektronenbahnen in organischen Molekülen wird anknüpfen können, nachdem kürzlich von C. A. Knorr<sup>2)</sup> in verheißungsvoller Weise versucht worden ist, auch für Betrachtungen auf organischem Gebiet die moderne Atombaulehre zu verwerten.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die im Folgenden beschriebenen Versuche dienten uns neben schon bekannten folgende neu dargestellte Verbindungen.

**Bis-[*N*-methyl-tetrahydrochinolyl]-methan:** Aus Kairolin (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) durch 12-stdg. Kochen in saurer Lösung, Freimachen mit Alkali und Destillation. Dickes, farbloses Öl vom Sdp.<sub>1</sub> 235—240°.

0.1583 g Sbst.: 0.4786 g CO<sub>2</sub>, 0.1163 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.35, H 8.49. Gef. C 82.48, H 8.22.

**Bis-[*N*-methyl- $\alpha$ -methyl-dihydroindyl]-methan:** In ähnlicher Weise dargestellt; Öl von gleicher Viscosität und ähnlichem Siedepunkt.

0.1368 g Sbst.: 0.4123 g CO<sub>2</sub>, 0.1030 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.35, H 8.49. Gef. C 82.24, H 8.43.

***p*'-Nitrobenzolazo-*o*-anisidin:** Aus in Salzsäure gelöstem *o*-Anisidin (1 Mol.) und in saurer Lösung diazotiertem *p*-Nitranilin. Alkali fällt die Azoverbindung fest aus; sie ist schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther und stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein braunrotes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 119—121° dar.

0.1437 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 18.66. Gef. N 18.40.

***p*-Nitrobenzolazo-kairolin (XI):** In gleicher Weise dargestellt, mikrokristallines braunes Pulver (aus Alkohol) vom Schmp. 147°.

0.1290 g Sbst.: 0.3087 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 66.22, H 5.41. Gef. C 66.04, H 5.40.

***p*-Nitrobenzolazo-*N*-methyl- $\alpha$ -methyl-dihydroindol:** Dunkelbraune, feine Kryställchen vom Schmp. 121°.

0.1613 g Sbst.: 26.4 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 18.81. Gef. N 18.92.

***p*-Nitrobenzolazo-*N*-methyl-phenmorpholin:** Fast schwarzes, fein krystallines Pulver vom Schmp. 213°, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther.

0.1102 g Sbst.: 0.2449 g CO<sub>2</sub>, 0.0501 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 60.40, H 4.70. Gef. C 60.63, H 5.06.

Das *p*-Nitrobenzolazo-dimethylanilin (X) vom Schmp. 226° und das Tetramethyldiamino-diphenylmethan sind schon lange bekannt, das Bis-*N*-methylphenmorpholyl-methan haben wir kürzlich<sup>3)</sup> beschrieben.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 129, 109 [1923].      <sup>3)</sup> B. 55, 3818 [1922].

Löst man je 1 Mol. der Diphenylmethan-Derivate von I, IV, V und VII in Eisessig und stellt durch Verdünnung die Normalität  $n_{/1000}$ ,  $n_{/10000}$  und  $n_{/100000}$  her, so zeigt sich, daß, wenn man eine Spur Bleidioxyd unter schnellem Umrühren einträgt, die Derivate von IV, V und VII intensiver blaugrün gefärbte Lösungen als I liefern, die Färbung ist aber so zugänglich, daß ein colorimetrischer Vergleich nicht im Bereiche der Möglichkeit lag. Geht man zur Verdünnung  $n_{/1000000}$  über, so bleibt I für das Auge farblos, während IV, V und VI noch deutlich farbig erscheinen.

Auch für die Azoverbindungen erwies sich Eisessig als das geeignetste Lösungsmittel; die Farbnuancen variieren etwas (von gelbbraun bis dunkelrotbraun), so daß wir bei den Colorimeter-Beobachtungen das Licht durch ammoniakalisches Kupfersulfat als Lichtfilter hindurchgehen ließen. Durch eine Reihe orientierender Versuche stellten wir fest, daß die Normalität  $n_{/100000}$  für einen quantitativen Vergleich die geeignetste ist. Dabei ergaben sich folgende Schichtdicken für gleiche Absorption: für III 55.6 cm, für I 15 cm, für V 13.2 cm, für IV 10.2 cm, für VII 9.75 cm.

Sehr auffallend ist die geringe Farbigkeit von III, die aber möglicherweise durch eine kleine, nicht gut zu entfernende Verunreinigung der Substanz bedingt ist; dafür spricht der Umstand, daß unter den cyclischen Basen die dem Anisidin-Derivat in der Zusammensetzung am nächsten stehende Verbindung VII das Licht am stärksten absorbiert.

Bei der Untersuchung der *p*-Nitrosoverbindungen unserer Basen verfahren wir so, daß wir den Grenzwert der Verdünnung feststellten, bei welcher eine gerade noch für das Auge sichtbare Färbung auftrat. Je 1 Mol. der Base wurde im gleichen Volum 0,6-proz. Salzsäure gelöst und durch Verdünnen  $n_{/1000}$ ,  $n_{/25000}$ ,  $n_{/50000}$ ,  $n_{/100000}$ -Lösungen hergestellt, und ebenso  $n_{/100}$ ,  $n_{/200}$ ,  $n_{/1000}$ ,  $n_{/2000}$ ,  $n_{/10000}$ ,  $n_{/50000}$ -Lösungen von  $\text{NaNO}_2$  bereitet. Es konnten miteinander gleiche oder verschiedene Volumina gleich oder verschieden konzentrierter Lösungen von Base und Nitrit vermischt werden. Alle unsere sehr zahlreichen Versuche zeigten, daß zwischen I, II und III (die untereinander keine Verschiedenheiten zeigten) auf der einen Seite und zwischen IV, V, VI und VII auf der anderen Seite eine scharfe Grenze gezogen werden kann, daß die Empfindlichkeit der Nitrit-Reaktion bei den letztgenannten Basen zweifellos viel größer als bei den erstgenannten ist.

Das möge durch folgende Beispiele erläutert werden.

1.  $n_{/1000}$ -Lösungen der Basen. Je 10 ccm von I, II und III mit je 10 ccm einer  $n_{/1000}$ - $\text{NaNO}_2$ -Lösung: deutliche Gelbfärbung.
  2.  $n_{/10000}$ -Lösungen der Basen. Je 10 ccm von I, II und III mit je 10 ccm einer  $n_{/20000}$ - $\text{NaNO}_2$ -Lösung: gerade noch Andeutung einer Gelbfärbung.
  3.  $n_{/50000}$ -Lösungen der Basen. Je 10 ccm von IV, V, VI und VII mit je 10 ccm einer  $n_{/10000}$ - $\text{NaNO}_2$ -Lösung: sehr deutliche Gelbfärbung.
  4.  $n_{/100000}$ -Lösungen der Basen. Je 11 von I, II und III mit je 10 ccm einer  $n_{/100}$ - $\text{NaNO}_2$ -Lösung: absolute Farblosigkeit.
- Je 1 l von IV, V, VI und VII mit je 10 ccm einer  $n_{/100}$ - und sogar einer  $n_{/1000}$ - $\text{NaNO}_2$ -Lösung: noch schwach erkennbare Gelbfärbung.

Man ersieht daraus, daß das Verhältnis der Farbigkeit zwischen I, II, III auf der einen, IV, V, VI und VII auf der anderen Seite ungefähr gleich 1:10 ist, ein Betrag, der immerhin schon ganz gehörig ins Gewicht fällt.