

Amine unterscheiden sich also, wenn stellungsisomer, in zweifacher Weise scharf von einander, indem tertiäre Amine das grösste, primäre Amine das kleinste Refractions- und Dispersionsvermögen zeigen, während Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex in umgekehrter Grössenordnung stehen. Die isomeren secundären Amine nehmen in allen diesen physikalischen Eigenschaften eine Mittelstellung ein.

Auf Grund dieser näheren Kenntniss der Isomerieeinflüsse wurde nun der Plan für die fortzuschreitenden Untersuchungen entworfen, welcher in den folgenden Abhandlungen zur Entwicklung kommen wird.

Heidelberg, im September 1895.

477. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs.

Vierte Mittheilung.

[Auszug aus der Zeitschr. physikal. Chem. 16, 497 (1895).]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs in den Aminen.

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie ergab sich bereits mit Bestimmtheit, dass die spectrometrischen Eigenschaften des Stickstoffatoms selbst in verhältnissmässig so einfachen Körpern wie in den Aminen nicht unabhängig sind von der näheren Beschaffenheit der betreffenden Verbindungen. Dass z. B. die Natur der Amine als primär, secundär und tertiär nicht ohne entscheidende Einwirkung ist, war ohne Weiteres ersichtlich und ebenso waren verschiedene Einflüsse der Structur der Substituenten unverkennbar. Es handelte sich nun zunächst darum, festzustellen, ob hier regelmässige und quantitativ constante Beziehungen obwalten.

Primäre Amine.

In der folgenden Tabelle sind diejenigen Resultate vollständig zusammengestellt, welche die primären Amine der Fettreihe und solche olefinischen, in denen das mit dem Stickstoff direct vereinigte Kohlenstoffatom ein gesättigtes, aliphatisches ist, ergaben.

Kohlenstoffatom statt. Molekularrefraction und -dispersion sind aber in diesem Falle unabhängig von der Anzahl der abgezweigten Radicale und bei hierhergehörigen Isomeren nicht merkbar verschieden. Der Stickstoff ist also erheblich empfindlicher gegen constitutive Einflüsse als der Kohlenstoff.

Tabelle I.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1. Propylamin	C_3H_9N	2.29	2.44	0.07
2. Isopropylamin	C_3H_9N	2.45	2.61	0.08
3. Butylamin secund.	$C_4H_{11}N$	2.36	2.50	0.08
4. Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	2.28	2.41	0.07
5. Isoamylamin	$C_5H_{13}N$	2.37	2.49	0.06
6. Allylamin	$C_3H_7=N$	2.16	2.35	0.08
7. Camphylamin	$C_{10}H_{19}=N$	2.42	2.43	0.08
8. Aethylendiamin	$C_2H_8N_2$	2.28	2.41	0.08
9. Aethylendiaminhydrat	$C_2H_{10}ON_2$	2.19	2.37	0.07
	Mittelwerthe für H_2N-C-	2.311	2.446	0.074

Die unter r_α und r_{Na} angegebenen Zahlen stellen die Atomrefraction eines Stickstoffatoms dieser Verbindungen in Bezug auf die Linie α des Wasserstoffspectrums und für Natriumlicht, der Werth $r_\gamma - r_\alpha$ die Atomdispersion dar. Abgeleitet wurden diese Werthe aus den betreffenden Molekularrefractionen resp. -dispersionen durch Subtraction des spectrometrischen Aequivalents der mit dem Stickstoff vereinigten Reste. Die Mittelwerthe für H_2N-C- geben also die durchschnittliche Atomrefraction resp. -dispersion eines Stickstoffatoms an, und zwar gebunden an zwei Wasserstoffatome und an ein aliphatisches Kohlenstoffatom.

Die einzelnen Zahlenwerthe zeigen eine überraschende Stetigkeit und nirgends Abweichungen, welche die möglichen Versuchsfehler überschreiten. Es ist also hierdurch sicher festgestellt, dass die spectrometrischen Aequivalente des Stickstoffs in derartigen Verbindungen sehr annähernd constant sind und dass somit Molekularrefraction und -dispersion voraus berechnet werden kann.

Vergleicht man die obigen Constanten mit denjenigen, welche ich zwei Jahre zuvor¹⁾ für den Stickstoff im gasförmigen Ammoniak, im Hydroxylamin und in den β -Alkylhydroxylaminen abgeleitet hatte, so ergibt sich das interessante Resultat, dass alle gleichnamigen Grössen innerhalb der Versuchsfehler identisch sind:

Tabelle II.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
In Primäraminen, aliphatisch gebunden	H_2N-C-	2.311	2.446	0.074
Im Ammoniakgas	H_3N	2.321	2.497	0.072
Im Hydroxylamin	H_2N-O	2.349	2.510	0.067
Im β -Methylhydroxylamin	$HN<O-$	2.325	2.479	0.076

Weder die Atomrefractionen, noch die Atomdispersion des Stickstoffs ändert sich also bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch Sauerstoff oder durch aliphatischen Kohlenstoff.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2519.

Es ist sogar keine Aenderung nachweisbar, wenn zwei Wasserstoffatome vertreten werden, das eine durch Hydroxylsauerstoff, das andere durch aliphatischen Kohlenstoff. Wir werden später sehen, dass die Sachlage sich wesentlich ändert, wenn zwei Wasserstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt werden.

Auf die Tabelle I zurückkommend, ist noch zu bemerken, dass es keinen entscheidenden Einfluss ausübt, ob die in das Ammoniak eingeführten organischen Reste an sich gesättigt oder ungesättigt sind, wenn nur das direct mit dem Stickstoff zusammenhängende Kohlenstoffatom ein gesättigtes ist. Das Verhalten des Allylamins und Camphylamins bestätigt dies. Die Radicale können auch der aromatischen Reihe angehören, ohne dass hierdurch, wenigstens hinsichtlich der Refraction des Stickstoffatoms, ein erheblicher Unterschied entsteht — insofern nur wieder das unmittelbar an den Stickstoff gekettete Kohlenstoffatom, wie in dem Benzylamin, $H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, oder im *ac.*-Tetrahydro- β -naphtylamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot \dot{C}H \cdot NH_2 \end{matrix}$, ein gesättigtes ist.

Tabelle III.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1. Benzylamin	$C_7H_9 \equiv_3N$	2.13	2.29	0.19
2. <i>ac.</i> -Tetrahydro- β -naphtylamin	$C_{10}H_{13} \equiv_3N$	2.38	2.41	0.33

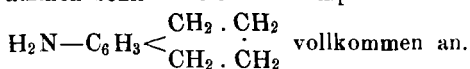
Ganz anders liegen aber die Dinge, wie schon bei der Untersuchung der Isomerieerscheinungen ersichtlich wurde, wenn die Ersetzung des Ammoniakwasserstoffs durch ein ungesättigtes Kohlenstoffatom erfolgt. Hierüber giebt die folgende Zusammenstellung Aufschluss.

Tabelle IV.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
1. <i>ar.</i> Tetrahydro- α -Naphtylamin	$C_{10}H_{13} \equiv_3N$	3.16	3.25	0.65
2. Anilin	$C_6H_7 \equiv_3N$	2.85	3.08	0.56
3. <i>m.</i> -Chloranilin	$C_6H_6Cl \equiv_3N$	2.99	3.21	0.62
4. <i>m.</i> -Bromanilin	$C_6H_6Br \equiv_3N$	3.03	3.19	0.64
5. <i>o.</i> -Toluidin	$C_7H_9 \equiv_3N$	2.99	3.21	0.60
6. <i>m.</i> -Toluidin	$C_7H_9 \equiv_3N$	2.98	3.20	0.62
7. <i>m.</i> -Xylidin	$C_8H_{11} \equiv_3N$	3.12	3.34	0.67
8. <i>p.</i> -Xylidin	$C_8H_{11} \equiv_3N$	3.01	3.22	0.63
Mittel für H_2N^{Bz}		3.016	3.213	0.624

Die Uebereinstimmung der Einzelwerthe ist auch hier wieder, namentlich in Bezug auf Refraction, eine sehr befriedigende. Die Constanten für das mit zwei Wasserstoffatomen und einer Phenylgruppe verknüpfte Stickstoffatom, H_2N^{Bz} , sind aber ganz erheblich angewachsen gegenüber denjenigen von H_2N^{C-} , nämlich in Primäraminen mit aliphatischem Kohlenwasserstoffrest. Den einfachen Phenyl-

aminen schliesst sich das complicirtere *ar.* Tetrahydro- α -Naphtylamin



Dass eine derartige Erhöhung der spectrometrischen Constanten des Stickstoffatoms nicht nur durch directe Vereinigung mit einem Phenyl-, sondern auch mit einem anderweitigen ungesättigten Rest bewirkt wird, falls dieser ebenfalls unmittelbar durch ein ungesättigtes Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff verknüpft ist, ergibt das β -Amino-

crotonsaure Aethyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, bei welchem folgende

Werthe für den Stickstoff gefunden wurden:

r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
4.67	4.88	1.26

Hier sind die Zahlenwerthe sogar noch viel grösser als bei dem aromatisch gebundenen Stickstoffatom. Möglicherweise rührt dies von der Anhäufung der optisch schon jede für sich so einflussreichen Gruppen $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}$ her, da erfahrungsgemäss bereits die Vereinigung der Gruppen $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}$ häufig sehr wirksam ist.


Secundäre und tertiäre Amine.

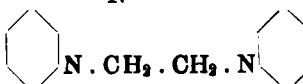
Es ist unnöthig hier auch mit gleicher Ausführlichkeit die Erscheinungen bei den secundären und tertiären Aminen auseinander zu setzen und eine summarische Berichterstattung wird genügen.

Zunächst sei bemerkt, dass bei diesen Aminen höherer Ordnung eine eben solche Stetigkeit der Stickstoffconstanten besteht wie bei den primären. Es ergab sich aber die wichtige Thatsache, dass sämtliche spectrometrischen Stickstoffwerthe bei den secundären Aminen grösser sind als bei den primären, und bei den tertiären wieder grösser als bei den secundären. Ferner zeigte sich derselbe constante Einfluss der directen Verknüpfung des Stickstoffs mit ungesättigten Radicalen. Die indirecte Vereinigung mit solchen Atomcomplexen, durch Vermittlung einer aliphatischen Gruppe, bewirkt dagegen auch bei den Aminen höherer Ordnung kein Anwachsen der spectrometrischen Stickstoffconstanten, im Gegentheil eine zwar geringe, aber immerhin merkliche Abnahme, was übrigens bei eingehender Vergleichung auch innerhalb der Reihe der Primäramine erkennbar ist, so z. B. beim Allylamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ wie beim Benzylamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ u. s. w. So verhält sich auch das Dibenzylamin, $\text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, ungeachtet seiner sechs Aethylenbindungen, ebenso auch das *p*-Dimethylpiperylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ etc.

Es mag noch erwähnt werden, dass die stickstoffhaltigen Ringe sich von den stickstofffreien principiell nicht unterscheiden. Die Ringschliessung bringt keine besondere Veränderung der Molekularrefraction oder -dispersion mit sich, was schon früher an anderweitigen

hetero- und homocyclischen Gebilden von mir nachgewiesen worden ist¹⁾. Daher besitzt z. B. der Alicyclus $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NR} \end{matrix}$, ferner das

Piperidin, das β -Aethylpiperidin,  $\cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sogar der Doppel-

ring ν -Aethylendipiperidin  u. s. w. ledig-

lich die aus der empirischen Zusammensetzung folgende Refraction und Dispersion, während das mit dem β -Aethylpiperidin isomere ν -Dimethylpiperylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, um das Increment der Aethylenbindung höhere, also der Saturationsformel $\text{C}_7\text{H}_{15} = \text{N}^{(-\text{C}-)}$, entsprechende Molekularconstanten aufweist.

Die spectrometrische Untersuchung gestattet also auch den entscheidenden Nachweis, ob ein oder mehrere stickstoffhaltige Ringe vorliegen, oder offene, stickstoffhaltige Ketten.

Vergleichung der Amine verschiedener Klassen.

Im Folgenden sind die Mittelwerthe für die Atomrefraction und -dispersion des Stickstoffs in den verschiedenen Aminklassen zusammengestellt, zugleich mit den betreffenden, die jedesmalige Bindungsweise des Stickstoffatoms in einfacher Bezeichnung ausdrückenden Symbolen, welche einer besonderen Erklärung wohl nicht bedürfen.

Tabelle V.
Alkylamine.

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}-$	2.311	2.446	0.074
$\text{HN}(-\text{C}-)_2$	2.604	2.649	0.135
$\text{N}(-\text{C}-)_3$	2.924	2.996	0.191

Phenylamine.

$\text{H}_2\text{N}^{\text{Bz}}$	3.016	3.213	0.624
$\text{HN} \begin{matrix} \text{Bz} \\ \text{C}- \end{matrix}$	3.408	3.590	0.815
$\begin{matrix} \text{Bz} \\ \text{N}(-\text{C}-)_2 \end{matrix}$	4.105	4.363	1.105
$\begin{matrix} \text{Bz}_2 \\ \text{N}-\text{C}- \end{matrix}$	4.52	4.89	—

Alphenylamine.

$\text{H}_2\text{N}-\text{Cn}-\text{Bz}$	2.255	2.350	0.26 (ca.)
$\text{HN}(-\text{Cn}-\text{Bz})_2$	2.285	2.390	0.40 (ca.)
$\text{N}(-\text{Cn}-\text{Bz})_3$	—	—	—

¹⁾ Die optische Einflusslosigkeit der Ringschliessung im Piperidinring ist neuerdings auch von J. F. Eykman, diese Berichte 25, 3069 (1892) constatirt worden.

Bei Betrachtung dieser Zahlen, der Standartwerthe für alle künftigen spectrochemischen Untersuchungen von Stickstoffverbindungen, ergibt sich ein klares Gesamtbild.

Wir erkennen, in wie frappanter Weise das optische Verhalten des Stickstoffs ein constitutives ist. Selbst in den so nahe verwandten Aminen, wo dies Element stets als gesättigtes und trivalentes Atom functionirt, sind seine Refractions- und Dispersionswerthe durchaus variabel. Dennoch bilden sie wirkliche Constanten, nämlich in gesetzmässiger Weise variirende, durch die Constitution zahlenmässig geregelte Grössen.

Dass die spectrometrischen Aequivalente des Stickstoffs in den Aminen mit der Anzahl der mit ihm sich unmittelbar vereinigen- den Kohlenstoffatome wachsen, und zwar nur mit der Anzahl solcher, also von den primären zu den secundären und weiter zu den tertiären Aminen ansteigend, aber ganz unabhängig davon, wie viele Kohlenstoffatome überhaupt vorhanden sind, ist eine gewiss merkwürdige Erscheinung. Aber nicht minder bemerkenswerth ist es, dass dieses Anwachsen erst mit den secundären Aminen beginnt, denn die primären ergeben, wie oben gezeigt wurde, dieselben Constanten für den Stickstoff wie das Ammoniak, das Hydroxylamin und die N-substituirten (β)-Alkylhydroxylamine.

Allein in noch höherem Grade als die Anzahl beeinflusst die Funktion, der Sättigungszustand der unmittelbar gebundenen Kohlenstoffatome die spectrometrischen Eigenschaften des Stickstoffs. Ein äthylenisches Kohlenstoffatom erhöht die Constanten des damit verketteten Stickstoffs weit mehr als ein aliphatisches. Daher denn wohl auch die Atomrefraction und -dispersion des Stickstoffs in den phenylirten Aminen stets und um einen bestimmten Betrag grösser ist als in den Alkylaminen gleicher Ordnung, sowohl in den Reihen der primären, wie der secundären und tertiären Amine.

Schieben sich dagegen zwischen das Stickstoff- und das äthylenische Kohlenstoffatom ein oder mehrere Methanreste ein, wie im Allylamin, ν -Dimethylpiperylamin, Benzylamin, Tetrahydroisochinolin, ac. Tetrahydro- β -Naphthylamin u. s. w., so sinken die Refractionsconstanten des Stickstoffatoms seltsamer Weise noch unterhalb derjenigen, welche diesem Element in den Aminen der Fettreihe zukommen. Es scheint demnach, als wenn das spectrometrische Vermögen des Stickstoffs durch nabwirkende Aethylenverbindungen erhöht, durch fernwirkende aber herabgedrückt würde.

Diese spezifische Fernwirkung abseits vom Stickstoffatom gelegener Aethylengruppen ist zwar numerisch nur gering und wird wohl bei Ableitung der Molekularconstanten aliphatischer Verbindungen in der Regel vernachlässigt werden dürfen, immerhin ist sie merklich genug, um unter Umständen, insbesondere bei den Alkylphenylverbindungen

(Alphenylaminen), in Betracht gezogen zu werden, und daher sind die betreffenden Zahlen für die primären und secundären Alphenylamine in die zusammenfassende Tabelle V mit aufgenommen worden. Für die Bestimmung der Constanten des tertiären Stickstoffatoms $N^{(-C_n-B_s)_3}$ fehlt bisher das erforderliche Beobachtungsmaterial.

Dichloramine.

Wenn, wie wir sahen, nicht nur die Zahl der durch Kohlenstoff vertretenen Ammoniakwasserstoffatome, sondern sogar die speciellere Beschaffenheit dieses Kohlenstoffs einen so tiefgreifenden spectrometrischen Einfluss auf den Stickstoff ausübt, so wurde es sehr wahrscheinlich, dass die Ersetzung des Ammoniakwasserstoffs durch andere Elemente ebenfalls wesentliche Aenderungen hervorbringt. Diese Vermuthung habe ich dank dem freundlichen Entgegenkommen des Hrn. Berg in Marseille an den Dichloraminen, $RNCl_2$, experimentell prüfen können. Aus den mir zur Verfügung gestellten drei Alkyldichloraminen ergaben sich folgende Mittelwerthe für

$-C-NCl_2$	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
	3.53	3.68	0.24.

Vergleicht man diese Werthe mit den verschiedenen Constanten der Amine, so zeigt sich, dass die Atomrefraction und -dispersion des Chloraminstickstoffs weit grösser ist als die entsprechenden Stickstoffäquivalente bei den primären, secundären oder tertiären Alkylaminen. Die Refractionswerthe nähern sich am meisten denjenigen für die secundären Phenylamine, während dagegen die Dispersion des Stickstoffatoms $N^{(-C-)}_{B_s}$ in diesen letzteren Körpern eine weit grössere ist.

Es nimmt sonach, die gehegte Erwartung bestätigend, auch der Stickstoff in den Dichloraminen eine besondere Stellung unter den spectrometrischen Constanten dieses Elementes ein.

Heidelberg, im September 1895.

478. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs.

(Fünfte Mittheilung.)

[Anszug aus Zeitschr. physik. Chem. 16, 512 (1895).]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Es bildet hier begreiflicher Weise eine der interessantesten und praktisch wichtigsten Fragen, ob und in wiefern etwa die sogenannten mehrfachen Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff das spectrometrische Verhalten der Körper beeinflussen. Wir werden bei dieser grundlegenden Untersuchung nicht von der doppelten, sondern von