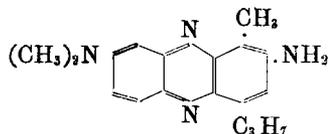


3. Eurhodin aus *p*-Nitroso-dimethylanilin und *p*-Cymylen-2.6 diamin,



1.86 g *p*-Nitroso-dimethylanilin-Chlorhydrat wurden in 100 ccm heißem Methylalkohol gelöst. In diese Lösung wurde 1.64 g in 50 ccm Methylalkohol gelösten Diamins gegossen. Die Lösung wurde sofort grün. Der Methylalkohol wurde abdestilliert, durch Wasser ersetzt und das Hydrochlorid mit verd. Ammoniak zerlegt. Dabei wurde die Flüssigkeit blau und schied eine feste, dunkle Masse aus. Hierauf wurde abgesaugt, der Niederschlag ein paarmal mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Ausbeute an rohem Farbstoff 3.4 g.

Für die Reinigung wurde das Rohprodukt aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, filtriert, mit 25-proz. Methylalkohol gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Nach weiterem mehrmaligen Umkrystallisieren war der Schmp. 177—178°.

Die Farbbase war ein brännlichgelbes Pulver, welches in Alkohol leicht, aber in Äther und Benzol schwer und in Wasser unlöslich war.

0.1050 g Sbst.: 0.2835 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. C 73.41, H 7.54.

Gef. > 73.64, > 7.28.

13. Julius v. Braun, L. Karpf und W. v. Garn:

meta-Ringschlüsse in der Benzol-Reihe,

II.: Reduktion des *m*-Xylylencyanids.

[Aus dem Chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1919.)

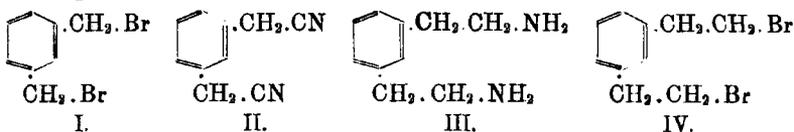
Die Untersuchung des kürzlich¹⁾ bei der Reduktion des Julolidin-chlormethylats aufgefundenen tertiären Amins



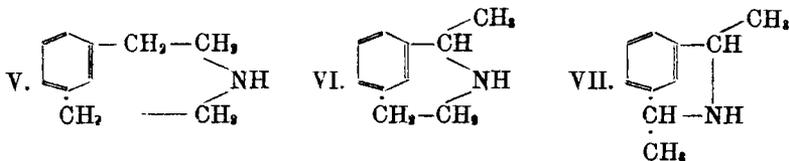
in welchem ziemlich sicher ein in *meta*-Stellung an den Benzolkern angeschlossener Stickstoffring angenommen werden kann, gab uns Veranlassung, nach weiteren Beispielen für eine solche, bis jetzt unseres

¹⁾ B. 52, 2015 [1919].

Wissens noch nie beobachtete Vergesellschaftung von Ringsystemen zu suchen. Daß die Synthese von Verbindungen mit dem nebenstehenden Atomskelett kaum im Bereiche der Möglichkeit liegen würde, war nach früheren Beobachtungen von Halfpaap¹⁾ ziemlich sicher anzunehmen: denn das *m*-Xylylenbromid (I.) liefert im Gegensatz zum *o*-Xylylenbromid mit primären und sekundären Basen keine Spur von Ringkörpern. Wohl aber schien es uns — unter Berücksichtigung der Struktur der Base aus Julolidin-chlormethylat — denkbar, daß die Ringbildung ermöglicht werden könnte, wenn die Zahl der Ringglieder vergrößert wird. Zu diesem Zweck nahmen wir uns vor, das *m*-Xylylencyanid (II.) zu reduzieren und zu versuchen, das Diamin (III.) entweder durch Ammoniak-Entziehung (entsprechend der Piperidinsynthese aus Pentamethyldiamin) zum Ringschluß zu zwingen, oder es in das Dibromid (IV.) umzuwandeln und damit Ringschluß-Versuche in Angriff zu nehmen.



Zu unserer Überraschung zeigte sich, daß unser Ziel in außerordentlich viel einfacherer Weise erreicht werden kann. Reduziert man *m*-Xylylencyanid, so erhält man das Diamin nur als Nebenprodukt, in überwiegender Menge wird ein Monoamin von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ gebildet, dessen Untersuchung keinen Zweifel ließ, daß in ihm ein stickstoffhaltiger Ring tatsächlich in *meta*-Stellung an den Benzolkern angegliedert ist: das Amin nämlich, welches sekundärer Natur ist und sich als gesättigt erweist — seine Formel ist demnach in $\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}_4\text{H}_8 < \text{NH}$ zu zergliedern — liefert, das war das erste Resultat unserer Untersuchung, bei der Oxydation reine Isophthalsäure. Um dieses Resultat weiter zu stützen und womöglich in den Bau des Seitenringes $> \text{C}_4\text{H}_8 < \text{NH}$, einzudringen, für den von vornherein außer V., noch die durch Verkürzung der Kohlenstoffkette entstehenden Formelbilder VI. und VII. in Betracht zu ziehen wären:



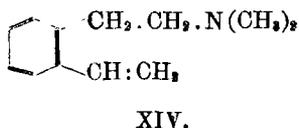
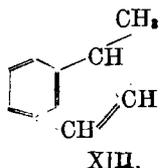
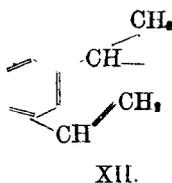
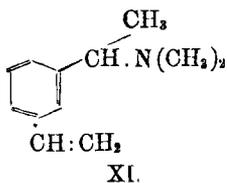
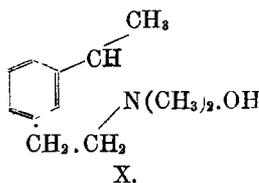
¹⁾ B. 36, 1672 [1903].

unterworfen wir das Amin dem Hofmannschen Abbau und kamen dabei zu sehr überraschenden Ergebnissen. Das Ammoniumhydroxyd, $C_6H_4 > C_4H_8 < N(CH_3)_2.OH$, spaltet bei der Destillation — ein unseres Wissens noch nie beobachtetes Verhalten — außer Wasser glatt Dimethylamin ab und liefert einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit einer Doppelbindung im Seitenring, der sich glatt zu Isophthalsäure oxydieren läßt, demnach als VIII.

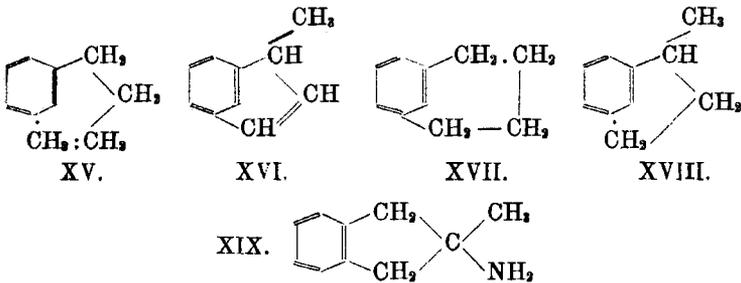


formuliert werden muß. Dieser ist imstande, zwei Wasserstoffatome aufzunehmen unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{12}$, von gesättigtem Charakter, der wiederum zu reiner Isophthalsäure oxydiert werden kann und demnach als IX. zu formulieren ist. Beide Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich in ihrer Dichte in sehr charakteristischer Weise von isomeren Kohlenwasserstoffen der Inden- und Hydro-naphthalin-Reihe, in beiden haben wir es ohne Zweifel mit der Angliederung einer Kohlenstoffkette in *meta*-Stellung an den Benzolring zu tun.

Wie nun das Amin $C_{10}H_{13}N$ entsteht, ob es nach der Formel V. oder VI. zu formulieren ist — Formel VII. halten wir in Anbetracht der Beobachtungen von Halfpaap für sehr wenig wahrscheinlich —, das haben wir bis jetzt noch nicht entscheiden können. Wir neigten ursprünglich zur Annahme, daß Formel VI. den Tatsachen besser entspricht, daß man für das Verhalten des quartären Ammoniumhydroxyds beim Destillieren eine plausible Erklärung in der Annahme finden könne, daß X. zunächst in XI. übergeht und dieses dank der sekundär gebundenen $N(CH_3)_2$ -Gruppe Dimethylamin abspaltet unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, der — vielleicht noch bevor die Doppelbindung fertig gebildet worden ist (XII.) — sich intramolekular unter Ringschluß isomerisiert (XIII.):



Versuche indessen, über die in der folgenden Abhandlung berichtet wird und welche den sehr leicht erfolgenden Dimethylamin-Austritt aus der Verbindung XIV. im Augenblick ihrer Bildung beweisen, lassen es doch als möglich erscheinen, daß die $N(CH_3)_2$ -Gruppe eine primäre Stellung einnimmt, der Base also auch Formel V. zukommt. Ob also dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ Formel XV. oder XVI. und dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ Formel XVII. oder XVIII. erteilt werden muß, ist zurzeit unsicher und muß erst, ebenso wie die Frage nach dem Bildungsmechanismus der Base $C_{10}H_{13}N$,



durch weitere Versuche ermittelt werden. Dieses konstitutionelle Detail halten wir aber für zunächst nebensächlich, neben der prinzipiell neuen und zu mannigfachen weiteren Untersuchungen anregenden Feststellung, daß über alle bisherigen Erfahrungen hinweg zwei *meta*-Kohlenstoffatome des Benzolkerns sich miteinander verknüpfen lassen, und zwar nicht nur, wie in der Base aus Julolidin und im Amin $C_{10}H_{13}N$, durch eine stickstoffhaltige, sondern auch, wie in den zwei neuen Kohlenwasserstoffen, durch eine nur aus Kohlenstoffatomen bestehende Kette.

Versuche¹⁾.

Das als Ausgangsmaterial für die Bromierung dienende *meta*-Xylol wurde jedesmal zunächst durch Oxydation auf seine Reinheit geprüft: alle von uns verwandten Präparate lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr eine kristallisierte Säure, deren verschiedene, beim Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen Fraktionen gleichmäßig bis 300° nicht schmolzen und nach dem Umsetzen mit Bariumcarbonat das charakteristische isophthalsäure Barium von der Zusammensetzung $C_6H_4(CO_2)_2Ba + 6H_2O$ lieferten.

¹⁾ Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind zuerst von Frl. Dr. L. Karpf und dann, in Anbetracht der sehr unerwarteten Resultate, zum zweiten völlig unabhängig von Hrn. W. v. Garn ausgeführt worden. Beide Versuchsreihen decken sich ganz miteinander.

Zur Darstellung von ganz reinem *m*-Xylylenbromid ließen wir in der bekannten Weise zu *m*-Xylol, das im Ölbad auf 130—135° erwärmt wurde, Brom (4 Atome) so schnell zutropfen, daß keine merklichen Mengen Bromdampf entwichen, und unterwarfen das schwach braun gefärbte Reaktionsprodukt zunächst der fraktionierten Destillation im Vakuum: Unter 15 mm Druck erhält man zuerst einen Vorlauf (I.) von ca. 100—150°, welcher etwa zwei Dritteln des Gewichts des Xylols entspricht und verworfen werden kann, da er auch bei längerem Stehen kaum eine Spur des krystallisierten *m*-Xylylenbromids absetzt; dann folgt bei 150—175° eine beim Erkalten schnell erstarrende Fraktion (II.), die im Gewicht dem Xylol etwa gleich ist; von 175—190° folgt dann eine dritte, nur den vierten Teil von II. betragende Fraktion (III.), die in der Kälte nur unvollständig erstarrt, und als Rückstand erhält man eine ölige, nicht erstarrende Masse, die im Gewicht etwas größer als III. ist und auch verworfen werden kann. Die Fraktionen II. und III. werden 24 Stunden lang in Eis abgekühlt, scharf abgesaugt, die Krystallmassen vereinigt und zur Befreiung von noch hartnäckig anhaftendem Öl einen Tag lang in der hydraulischen Presse einem Druck von 150—200 Atmosphären ausgesetzt. Das sich dann kaum noch ölig anfühlende schneeweiße Produkt siedet im Vakuum unter 12 mm Druck im wesentlichen bei 158—160°, also merklich höher, als es Pellegri¹⁾ angibt (135—140° bei 20 mm Druck) schmilzt zwar noch nicht völlig scharf bei 77°, sondern genau so wie käufliche Schuchardt-Kahlbaumsche Präparate 8 bis 5 Grade tiefer, läßt aber analytisch keine Verunreinigung mehr erkennen (z. B. Gef. 60.45 % Br, während sich für $C_6H_4(CH_2Br)_2$ 60.61 % Br berechnen) und kann ohne eine nachfolgende verlustreiche Reinigung durch Umkrystallisieren aus Petroläther für die weiteren Versuche verwendet werden. Die Ausbeute aus je 150 g *m*-Xylol beträgt 70—75 g Dibromid, also nicht ganz 25 % der Theorie.

Zur Darstellung des *m*-Xylylencyanids verfährt man am besten nach der für die *ortho*-Verbindung von Atkinson und Thorpe²⁾ angegebenen Vorschrift, indem man das fein gepulverte Bromid portionsweise in eine fast zum Sieden erhitzte wäßrig-alkoholische Lösung von Cyankalium (10 % Überschuß) einträgt; nur empfiehlt es sich, da die hier ebenso energisch wie in der *ortho*-Reihe eintretende Reaktion zuweilen nicht ganz zu Ende verläuft, hinterher noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen. Das mit Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt ist höchstens in Spuren halogenhaltig und liefert als Hauptfraktion (45—55 % der Theorie) das bei 235—240° unter 20 ccm siedende Nitril der *m*-Phenylendiessigsäure. Dieses

¹⁾ R. 18, 458.

²⁾ Soc. 91, 1687 [1908].

erstarrt sehr bald im Eis, zeigt den richtigen Schmelzpunkt 30° und lieferte jedesmal beim Verseifen (zweistündiges Erhitzen im Rohr mit konz. Salzsäure auf 120°) die bei 170° schmelzende *m*-Phenylendiessigsäure, die mit den uns zur Verfügung stehenden Präparaten der entsprechenden *ortho*- und *para*-Säure (Schmp. 150° resp. 236°) bedeutende Depressionen des Schmelzpunktes zeigte. Es ist demnach als sicher anzunehmen, daß die im Folgenden beschriebenen Versuche mit reinem, der *meta*-Benzolreihe angehörendem Ausgangsmaterial ausgeführt worden sind.

Reduktion des *m*-Phenylendiessigsäurenitrils.

Wenn man nach dem Verfahren von Ladenburg auf in einem geräumigen Kolben befindliches Natrium (16 At.-Gew. = doppelte theoretische Menge) eine fast zum Sieden erhitzte Lösung des Nitrils (1 Mol.) in absolutem, sorgfältig getrocknetem Alkohol (15-fache Menge des Natriums) fließen läßt, nachdem die erste stürmische Reaktion vorüber ist, bis zum Auflösen des Metalls erwärmt, die gelbrote Flüssigkeit abkühlt, schwach ansäuert, den Alkohol mit Wasserdampf abtreibt, den Kolbeninhalt nach dem Erkalten durch Filtrieren von kleinen Verunreinigungen befreit und stark alkalisch macht, so erhält man ein basisches Produkt, dessen Gesamtmenge geringer als bei der Reduktion des *o*-Phenylendiessigsäurenitrils¹⁾ ist (sie beträgt nur 35—40 %, gegenüber den 65 % dort), welches aber wie in der *ortho*-Reihe sich nicht als einheitliche Verbindung, sondern als ein in weiten Grenzen (100° bis etwa 170° unter 15 mm) siedendes Gemenge erweist. Durch wiederholte fraktionierte Destillation läßt es sich unschwer in eine niedriger, unter 16 mm bei 97 — 98° siedende Fraktion von der Zusammensetzung eines Monoamins $C_{10}H_{13}N$, eine sehr geringe Zwischenfraktion und einen höher (160 — 170° siedenden Teil trennen, der sich als ein Diamin $C_{10}H_{12}N_2$ erweist. Das Mengenverhältnis der beiden Basen schwankt ein wenig und scheint von der Geschwindigkeit der Reduktion abzuhängen: im Durchschnitt betrug bei einem halben Dutzend bisher durchgeführter Reduktionsversuche die Menge des Diamins nur $\frac{1}{7}$ der Menge des Monoamins

ω, ω' -Diamino-*m*-Diäthylbenzol, $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$.

Das Produkt der normalen Reduktion der zwei Cyangruppen siedet in reiner Form unter 20 mm bei 165 — 170° , stellt eine farblose, nicht allzu schwer bewegliche Flüssigkeit dar, löst sich wenig in Wasser, zieht an der Luft schnell Kohlensäure an und besitzt einen typischen basischen, nicht weiter charakteristischen Geruch.

¹⁾ B. 49, 2642 [1916].

I. 0.1562 g Sbst.: 0.4189 g CO₂, 0.1380 g H₂O. — II. 0.1466 g Sbst.
0.8495 g CO₂, 0.1337 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 19.75 ccm N (22.5°, 760 mm).
C₁₀H₁₆N₂. Ber. C 73.08, H 9.82, N 17.07.

Gef. » I. 73.05, II. 72.99, » I. 9.81, II. 10.21, » 17.10.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 290°.

0.0812 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

C₁₀H₁₆N₂Cl₂. Ber. Cl 29.95. Gef. Cl 29.67.

Das Platinsalz ist in Wasser auch sehr schwer löslich und schmilzt bei 238°.

0.1000 g Sbst.: 0.0338 g Pt.

C₁₀H₁₆N₂Cl₆Pt Ber. Pt 34. Gef. Pt 33.8.

Das Pikrat stellt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol goldgelbe Nadeln vom Schmp. 238° dar.

Während das dem Diamin entsprechende Produkt der *ortho*-Benzolreihe¹⁾ beim erschöpfenden Methylieren nur in der einen Aminogruppe sich in das quartäre Jodid verwandeln läßt, die zweite Aminogruppe dagegen lediglich bis zum tertiären Amin methyliert wird, verhalten sich in der *meta* Reihe die beiden basischen Gruppen völlig normal: beim Schütteln mit 6 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. NaOH erhält man schnell das biquartäre Jodid, C₆H₄[CH₂.CH₂.N(CH₃)₃.J]₂, als feste Masse, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 212° schmilzt.

0.0892 g Sbst.: 0.1238 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.0956 g Sbst.: 0.0890 g AgJ.

C₁₆H₂₀N₂J₂. Ber. C 38.09, H 5.95, J 50.39.

Gef. » 37.83, » 5.76, » 50.19.

Daß das Diamin, wie kaum anders zu erwarten war, zur *meta*-Reihe des Benzols gehört, haben wir noch durch einen besonderen Oxydationsversuch bewiesen: durch Erwärmen mit der dreifachen Menge Salpetersäure (1.46), die mit demselben Volum Wasser verdünnt war, auf 150—160°, erhielten wir reine Isophthalsäure.

Monoamin C₁₀H₁₃N.

Die Verbindung C₁₀H₁₃N, die als Hauptprodukt der Reduktion des *m*-Phenyldiessigsäurenitrils entsteht, stellt wie das Diamin eine wasserhelle, aber leichter bewegliche Flüssigkeit dar, die sich etwas in Wasser löst, an der Luft schnell Kohlendioxyd anzieht und intensiv basisch riecht. Im Gegensatz zum isomeren Produkt aus *o*-Phenyldiessigsäurenitril, dem die Konstitution eines Indenderivats, (XIX.), zukommt, und das sich durch bemerkenswerte physiologische Eigenschaften auszeichnet²⁾, ist die Base nach einer freundlichen Mit-

¹⁾ Vergl. die nachfolgende Mitteilung.

²⁾ B. 49, 2645 [1916].

teilung von Hrn. Geh. Rat Pohl in Breslau ohne besondere Wirkungen auf den Organismus.

I. 0.0921 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.0814 g Sbst.: 6.85 ccm N (18°, 766 mm). — II. 0.1159 g Sbst.: 0.3476 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.1007 g Sbst. 8.57 ccm N (16.5°, 769 mm).

C₁₀H₁₃N. Ber. C 81.54, H 8.90, N 9.52.

Gef. » I. 81.27, II. 81.78, » I. 9.21, II. 9.18, » I. 9.75, II. 9.95.

Das Chlorhydrat ist schwer löslich in Alkohol und kann daraus leicht in schönen Blättchen vom Schmp. 160° erhalten werden.

0.1085 g Sbst.: 0.0858 g AgCl.

C₁₀H₁₄NCl. Ber. Cl 19.32. Gef. Cl 19.56.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure tritt es zu einem in heißem Wasser etwas löslichen Platinsalz zusammen, das sich in feinen, rotgelben Kryställchen abscheidet und nach dem Dunkelwerden von 225° ab bei 232° schmilzt.

Das Pikrat löst sich sehr leicht in heißem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 176° ab.

0.1060 g Sbst.; 14 ccm N (17.5°, 748 mm).

C₁₆H₁₆N₄O₇. Ber. N 14.8. Gef. N 15.02.

Die Benzoylverbindung bildet sich nach Schotten-Baumann sehr leicht, ist fest, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und kann durch langsames Verdunsten einer Äther-Petroläther-Lösung in schönen Blättchen vom Schmp. 72° gewonnen werden. Im Gegensatz zu ihr konnten wir die Acetylverbindung, die sich schon in der Kälte mit Essigsäure-anhydrid unter Erwärmung bildet, nur als Öl fassen. Fest konnten wir dagegen den mit Phenylsenföhl entstehenden Phenylsulfoharnstoff, C₁₀H₁₂N.CO.NH.C₆H₅, erhalten, der sich in Alkohol spielend leicht löst und beim Verdunsten einer reichlich mit Petroläther versetzten alkoholischen Lösung in schönen Blättchen vom Schmp. 87° zurückbleibt.

Die Frage nach der Natur der Base — ob sekundär oder primär — konnten wir einwandfrei zugunsten der sekundären Natur beantworten.

Mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung beobachtet man keine Spur von Stickstoff-Entwicklung, dagegen scheidet sich die Nitrosoverbindung als gelbliches Öl ab, das den charakteristischen Geruch der Nitrosoamine besitzt und die Liebermannsche Reaktion zeigt. Es konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Mit Benzolsulfochlorid setzt sich das Amin zu einem dick-ölgigen Produkt um, das sich als ganz unlöslich in Alkali erweist. Schüttelt man das Amin mit Jodmethyl (3.5 Mol.) und Alkali in wässriger Suspension, so setzt sehr bald unter Erwärmung eine Reaktion ein, und es scheidet sich in quantitativer Ausbeute eine weiße, in kaltem

Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Krystallmasse ab, die aus Alkohol in schönen Blättchen krystallisiert, bei 236° schmilzt und zwei Kohlenstoffatome mehr als die Ausgangsbasis enthält.

0.0998 g Sbst.: 0.1740 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.0995 g Sbst.: 0.0768 g AgJ.

C₁₂H₁₈NJ. Ber. C 47.52, H 5.94, J 41.91.

Gef. » 47.33. » 5.23, » 41.88.

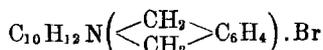
Das dem quartären Jodid entsprechende Chlorid ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich. Es liefert ein feinkörniges, in heißem Wasser etwas lösliches Platinsalz vom Schmp. 228°.

0.1250 g Sbst.: 0.0320 g Pt.

C₂₄H₃₆N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 25.66. Gef. Pt 25.60.

Ganz im Einklang mit der Einwirkung von Jodmethyl steht auch die — allerdings nicht so quantitativ verlaufende — Umsetzung mit dem zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Basen manchmal herangezogenen *o*-Xylylenbromid. Diese Umsetzung wurde in der üblichen Weise durch Zusammenbringen der Base mit dem Bromid in Chloroform-Lösung, kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, Ausfällen des Gemenges von Amino-hydrobromid und quartärem Bromid mit Äther und Behandeln des festen, weißen Niederschlages mit Wasser gewonnen.

Das neue Produkt, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht, schmilzt bei 168—169° und ist sowohl in Wasser wie in Alkohol in der Kälte schwer löslich.

0.0718 g Sbst.: 0.0406 g AgBr.

C₁₈H₂₀NBr. Ber. Br 24.21. Gef. Br 24.06.

Das Amin C₁₀H₁₂N, dessen Formel nunmehr in C₁₀H₁₂:NH zergliedert werden kann, nimmt bei Gegenwart von Platin oder Palladium keinen Wasserstoff auf und entfärbt nicht in schwefelsaurer eiskalter Lösung Permanganat: es ist also gesättigt.

Erwärmt man es in sodaalkalischer Lösung mit einer zur Wegoxydation von vier Kohlenstoffatomen nötigen Menge Permanganat, so dauert es ziemlich lange, bis Entfärbung eintritt. Aus dem stark eingeeengten Filtrat von Braunstein konnte reine Isophthalsäure gefaßt werden. Ein zur Kontrolle mit Salpetersäure im Rohr durchgeführter Oxydationsversuch ergab dieselbe Säure: sie wurde außer durch die Analyse (Ber. C 57.83, H 3.67. Gef. C 57.62, H 3.30) noch wie früher durch das Bariumsalz charakterisiert.

Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₀.

Der Hofmannsche Abbau der Base C₁₀H₁₂:NH nimmt, wie schon einleitend bemerkt, einen beispiellosen Verlauf. Wenn man

das oben erwähnte quartäre Jodid in der üblichen Weise mit Silberoxyd umsetzt und die Lösung der Ammoniumbase $C_{10}H_{19}:N(CH_3)_2 \cdot OH$ zur Sirupdicke eindampft, so findet noch keine Zersetzung statt. Um diese durchzuführen, schritten wir zur Destillation, und zwar nahmen wir sie im Vakuum vor und schalteten zwischen Destillierapparat und Pumpe eine Saugflasche mit verdünnter Salzsäure ein. Nach dem Weggang des Wassers setzt unter massenhaftem Schäumen ein Zerfall ein, wobei sich in der Vorlage ein farbloses Öl (I.) (neben etwas Wasser) sammelt, während von der Säure in deutlicher Weise ein basischer Stoff absorbiert wird; der Destillationsrückstand ist minimal. Die Untersuchung der sauren Lösung zeigte, daß sie nur Dimethylamin und keine Spur einer höhermolekularen organischen Base enthält: die Flüssigkeit gab, nachdem sie auf ein kleines Volumen eingedampft war, mit Alkali keine Trübung, entwickelte dagegen starken Dimethylamin-Geruch und lieferte mit Platinchlorwasserstoffsäure das charakteristische bei 218° schmelzende Platindoppelsalz des Dimethylamins.

0.1164 g Sbst.: 0.0416 g CO_2 , 0.0384 g H_2O , 0.0494 g Cl. — 0.1397 g Sbst.: 0.0516 g Pt.

$C_4H_{16}N_2Cl_4Pt$. Ber. C 9.60, H 3.22, Cl 42.54, Pt 39.05.

Gef. » 9.74, » 3.40, » 42.43, » 38.91.

Das in der Vorlage kondensierte Öl (I.) erwies sich frei von basischen Bestandteilen; es stellte nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und Abdestillieren des Äthers eine leichtbewegliche Flüssigkeit von intensivem charakteristischem Geruch dar, welche unter 18 mm nach einem minimalen Verlauf und unter Hinterlassung eines ganz geringfügigen Rückstandes bei $62-63^\circ$ destillierte. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung der quartären Ammoniumbase, der die Elemente des Wassers und des Dimethylamins entzogen worden sind.

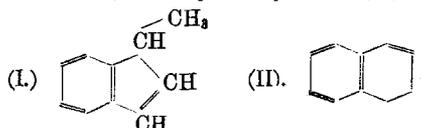
I. 0.1018 g Sbst.: 0.3437 g CO_2 , 0.0802 g H_2O . — II. 0.1100 g Sbst.: 0.3722 g CO_2 , 0.0825 g H_2O .

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.30, H 7.73.

Gef. » I. 92.28, II. 92.30, » I. 7.53, II. 8.20.

Die Dichte des neuen Kohlenwasserstoffs fanden wir sehr niedrig zu $d_4^{19} = 0.900^1$), die Lichtbrechung zu $n_D^{19} = 1.54029$, woraus sich für die Molekularrefraktion der Wert 45.33 berechnet. Das ist ein Wert,

¹⁾ Von isomeren Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{10}$ besitzt z. B. 3-Methylen (I.) die Dichte 0.9682, Δ^1 -Dihydro-naphthalin (II.) die Dichte 0.9974.



der einer Verbindung mit fast 6 Doppelbindungen entspricht, während in Wirklichkeit der Kohlenstoff, wie aus dem Folgenden hervorgeht, neben den Doppelbindungen des Benzolkerns nur noch eine doppelte Bindung aufweist. Das kolossale Inkrement von 3.2 Einheiten gegenüber dem Wert 42.11, wie er sich für die Molekularrefraktion eines Kohlenwasserstoffs mit vier Doppelbindungen berechnet, ist sehr bemerkenswert und steht wohl noch ohne Analogie dar: vielleicht wird sich die sehr geringe Dichte, die natürlich an dem Wert des Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot d$ in erster Linie die Schuld trägt und die sich auch bei dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ (vergl. den folgenden Abschnitt) wiederfindet, als ein allgemeines Charakteristikum von aromatischen *meta*-Ringsystemen erweisen.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ ist in erster Linie durch seine Unbeständigkeit charakterisiert und erinnert darin an das Styrol: Überläßt man ihn unter Luft- und Lichtausschluß sich selber, so fängt er nach einiger Zeit an, sich zu verdicken, und geht schließlich ohne Gewichtsänderung in ein durchsichtiges, sehr hartes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Glas über. Es ist wiederum für den Vergleich bemerkenswert, daß diese Eigenschaft weder den Kohlenwasserstoffen der Inden-Reihe, noch den Dihydro-naphthalinen zukommt, von denen wir namentlich das von dem einen von uns kürzlich sehr leicht zugänglich gemachte *Δ'*-Dihydro-naphthalin¹⁾ sehr genau untersucht haben.

Kaliumpermanganat wird durch die Verbindung $C_{10}H_{10}$ momentan entfärbt. Mit überschüssigem Oxydationsmittel erhält man, wie beim Amin $C_{10}H_{12}:NH$, Isophthalsäure, die wir mit besonderer Sorgfalt identifizierten.

Läßt man Brom in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung unter guter Kühlung zu dem in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff tropfen, so wird sehr scharf eine zwei Atomen entsprechende Menge aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man ein nach einiger Zeit erstarrendes Öl, das gut auf Ton gepreßt wird; löst man es in Alkohol-Petroläther und läßt langsam verdunsten, so kommt das Dibromid in Form einer eisblumen-ähnlichen Masse vom Schmp. 48° heraus.

I. 0.1204 g Sbst.: 0.1718 g CO_2 , 0.0372 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 0.4859 g AgBr. — II. 0.1268 g Sbst.: 0.1932 g CO_2 , 0.0400 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 0.1723 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_2$.

Ber. C 41.38, H 3.44, Br 55.17.

Gef. > I. 41.29, II. 41.55, > I. 3.45, II. 3.50, > I. 55.23, II. 55.02

¹⁾ J. v. Braun, D.R.-P. 316218.

Beim Schütteln mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in der Paalschen Ente nimmt $C_{10}H_{10}$ (in methylalkoholischer Lösung) genau zwei Atome Wasserstoff auf. Das mit Wasser abgeschiedene Reduktionsprodukt, der

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$,

wird mit Äther aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und siedet dann unter 14 mm völlig konstant bei $50.5-51.5^{\circ}$.

I. 0.1339 g Sbst.: 0.4454 g CO_2 , 0.1114 g H_2O . — II. 0.1012 g Sbst.: 0.3364 g CO_2 , 0.0836 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.90, H 9.10.

Gef. » I. 90.71, II. 90.69, » I. 9.23, II. 9.24.

Er stellt eine leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die sich wiederum durch eine sehr geringe Dichte auszeichnet. Es wurde gefunden $n_D^{17.3} = 0.852^1$, $n_D^{17.3} = 1.4968$, woraus für die Molekularrefraktion der Wert 45.30 folgt, um fast 3 Einheiten größer, als er sich für einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ mit drei Doppelbindungen berechnet (42.58). Daß in der Verbindung, die sich im übrigen gegen Permanganat völlig gesättigt verhält und unverändert haltbar ist, der hydrierte Ring in *meta*-Stellung an den Benzolkern angegliedert ist, wurde zum Schluß durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bewiesen und auch hier die Isophthalsäure mit besonderer Sorgfalt identifiziert.

**14. Julius v. Braun und Ludwig Neumann:
Versuche zur Darstellung des *o*-Divinyl benzols.**

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1919.)

Der in der voranstehenden Mitteilung beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ mit einer in *meta*-Stellung an den Benzolkern angeschlossenen, einfach-ungesättigten Kohlenwasserstoffringkette $-C_4H_6-$ verdankt seine Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach der Isomerisierung des doppelt ungesättigten Benzolderivats (I.) — vielleicht bevor die eine Doppelbindung sich noch ganz geschlossen hat (II.):

¹⁾ Das isomere 1-Methyl-hydrinden (I.) besitzt die Dichte 0.966, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin (II.) die Dichte 0.9682.

