

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.

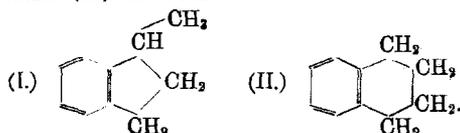
**14. Julius v. Braun und Ludwig Neumann:
Versuche zur Darstellung des *o*-Divinyl benzols.**

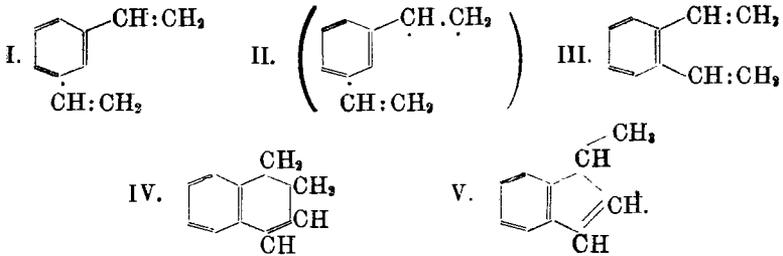
[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(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.):

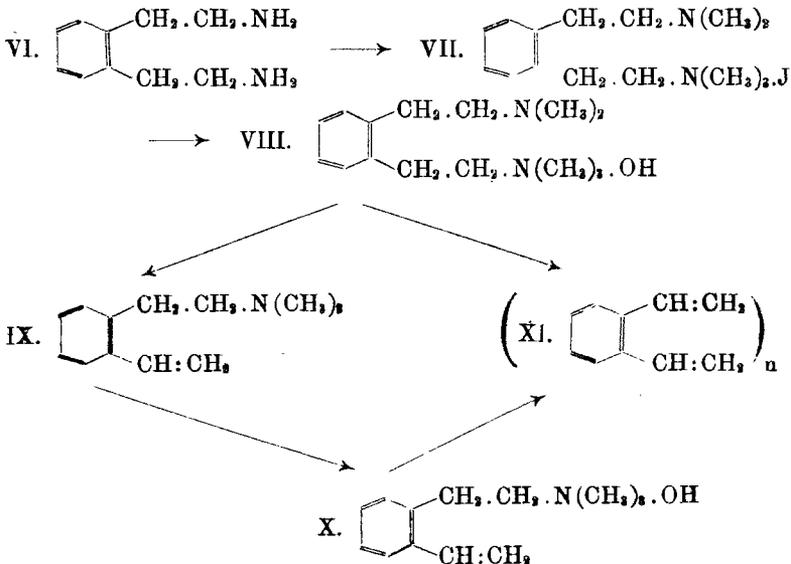
¹⁾ Das isomere 1-Methyl-hydrinden (I.) besitzt die Dichte 0.966, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin (II.) die Dichte 0.9682.





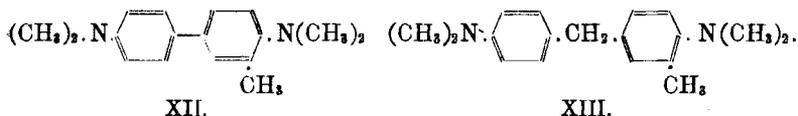
Wir legten uns unter diesen Umständen die Frage vor, wie sich wohl das Isomere dieses Kohlenwasserstoffs in der *ortho*-Reihe (III.) verhalten würde. Es war mit der Möglichkeit einer Isomerisierung zum Δ^1 -Dihydro-naphthalin (IV.) oder zum 3-Methyl-inden (V.), oder aber auch mit einer im Vergleich zum Styrol außerordentlich gesteigerten Polymerisierbarkeit zu rechnen. Das letztere tritt, um das Resultat vorweg zu nehmen, in der Tat ein; daneben konnten wir aber in bezug auf die Bildungstendenz der zwei im Benzolkern zueinander benachbart stehenden Vinylkomplexe noch folgende sehr überraschende Beobachtung machen.

Der Weg, der zum Kohlenwasserstoff (III.) führen sollte, war durch die früher¹⁾ von dem einen von uns durchgeführte Reindarstellung des β, β' -Diamino-*o*-diäthylbenzols gegeben:



¹⁾ B. 49, 2642 [1916].

Bei der erschöpfenden Methylierung wird dieses Amin nicht in das biquartäre Jodid, sondern in die Verbindung (VII.) übergeführt, die zwar schon früher erhalten worden war, deren Reindarstellung uns aber jetzt erst gelang. Wird nun das ihr entsprechende Ammoniumhydroxyd (VIII.) erwärmt, so bildet sich zwar das ungesättigte Amin (IX.), aber in nur geringer Menge. Der Hauptteil verliert gleichzeitig Dimethylamin und liefert *o*-Divinyl-benzol (XI.), das nur in polymerisierter Form gefaßt werden konnte. Von IX. aus kommt man über X. zum selben Produkt. Da nun IX., wenn es einmal gebildet ist, sich als ganz stabile Verbindung erweist, so hat es den Anschein, als wirkte der Bildungsvorgang der einen Vinylgruppe auf den Komplex $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ so, daß in ihm die Tendenz zur Bildung einer gleichartigen Vinylgruppe induziert wird. — Etwas völlig zu dieser sehr merkwürdigen Erscheinung Analoges scheint uns im Gebiete der chemischen Umsetzungen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein; eine etwas entferntere Analogie erblicken wir in dem Verhalten der einseitig sterisch behinderten Basen, wie



(XII.) und (XIII.), in welchen eine in dem sterisch unbehinderten Komplex einsetzende Reaktion dieselbe Reaktion im sterisch behinderten und sonst sehr reaktionsträgen Komplex auslöst¹⁾. Wir werden uns bemühen, dieser »Induktions«-Erscheinung noch in anderen passend gewählten Fällen nachzugehen, da sie uns von erheblicher theoretischer Bedeutung zu sein scheint.

Versuche.

Zur Darstellung des Jodmethylats (VII.) empfiehlt es sich, das es durch Alkali in der Wärme ziemlich leicht zersetzt wird, im wesentlichen in der Kälte zu arbeiten und nur einen geringen Überschuß an Alkali anzuwenden. Nach einer Reihe von Vorversuchen verfahren wir so, daß wir das β, β' -Diamino-*o*-diäthylbenzol²⁾ in wäßriger Suspension mit 5 Mol. Jodmethyl und wenig mehr als 4 Mol. NaOH übergossen und unter Kühlung schütteltten, bis das zuerst abgeschiedene dicke Öl anfang zu erstarren. Nach mehrstündigem Stehen,

¹⁾ J. v. Braun und O. Kruber, B. 46, 3470 [1913]; J. v. Braun und M. Mintz, B. 50, 1651 [1917].

²⁾ Die Darstellung der Base aus *o*-Xylyleneyamid ließ sich ganz nach den früheren Angaben und mit derselben Ausbeute durchführen.

nachdem die Masse ganz fest geworden war, wurde sie fein zerrieben, mitsamt der Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt, auf Ton getrocknet, mit heißem Wasser ausgezogen, von geringen Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung stehen gelassen. Das Jodmethylat ist zwar in kaltem Wasser schwer löslich; es scheidet sich aber sehr langsam ab, und zwar in Form eines zusammenhängenden weißen Filzes, der manchmal an der Oberfläche, manchmal auch am Boden des Gefäßes sitzt. Nach dem Trocknen auf Ton zeigt das Produkt, dessen Menge auf ca. 60 % der Theorie gebracht werden konnte, den Schmp. 196°. Das früher¹⁾ gewonnene, nicht ganz reine Präparat verflüssigte sich bei 175—185°.

0.1190 g Sbst.: 0.2160 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1155 g Sbst.: 0.0755 g AgJ.

C₁₅H₂₇N₂J. Ber. C 49.70, H 7.52, J 35.05.
Gef. » 49.50, » 7.52, » 35.33.

Erwärmt man das Jodmethylat mit Alkali, so tritt nach ganz kurzer Zeit Trimethylamin-ähnlicher Geruch auf. Um die Spaltung vollständig zu machen, kochten wir 1/2 Stunde mit konzentrierter Lauge und trieben Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Während im Rückstand in bedeutender Menge ein fester, dunkel gefärbter Körper (A) zurückblieb²⁾, verflüchtigte sich in einer 25—30 % betragenden Menge die ungesättigte Base CH₂:CH.C₆H₄.CH₂.CH₂.N(CH₃)₂, die wir übrigens auch so fassen konnten, daß wir die abgekühlte alkalische Flüssigkeit mit Äther auszogen: außer der Base ging nichts in den Äther.

Das [β -o-Vinylphenyl-äthyl]-dimethylamin stellt eine farblose, stark basisch riechende Flüssigkeit dar, löst sich etwas in Wasser und siedet unter 13 mm konstant bei 123—124°.

0.1123 g Sbst.: 0.3877 g CO₂, 0.1011 g H₂O.
C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.22, H 9.78.
Gef. » 28.01. » 10.07.

Das Pikrat scheidet sich in ätherischer Lösung als ein Öl ab, das beim Reiben erstarrt. Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, krystallisiert es in gelben Blättchen vom Schmp. 137°.

Das Platinsalz löst sich auch in heißem Wasser schwer und schmilzt unter Aufschäumen bei 167°.

0.1075 g Sbst.: 0.0274 g Pt.
C₂₄H₃₆N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 25.66. Gef. Pt 25.5.

Das Jodmethylat bildet sich unter Erwärmung, wird von Alkohol schwer aufgenommen und krystallisiert daraus in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 209°.

¹⁾ l. c.

²⁾ Vergl. weiter unten.

0.1377 g Sbst : 0.1015 g AgJ.

$C_{18}H_{20}NJ$. Ber. J 40.06. Gef. J 39.83.

Die Base entfärbt momentan eiskalte Permanganatlösung, addiert leicht an die Doppelbindung Chlor- und Bromwasserstoff¹⁾ und — wie wir uns zunächst nur qualitativ orientierten — Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium. Sie ist im übrigen völlig haltbar; auch beim Destillieren und beim Erwärmen mit Alkali machten sich keine Anzeichen einer Veränderung bemerkbar.

Das feste, mit Wasserdampf nicht flüchtige Produkt entsteht in weit größerer Menge, als das [Vinylphenyl-äthyl]-dimethyl-amin. Nach dem Filtrieren, Auskochen und gründlichen Auswaschen mit Wasser stellt es ein amorphes bräunliches Pulver dar, ist frei von Halogenen und Stickstoff und enthält, wie die Analysen zeigten, außer ganz wenig Sauerstoff nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Im übrigen scheint es ein Gemenge von Verbindungen verschiedener Löslichkeit zu sein: ganz unlöslich ist der Stoff in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig; ein ganz kleiner Teil wird von Xylol, ein größerer von Tetrahydro-naphthalin aufgenommen. Durch Fällen mit Äther kann man daraus ein feines gelbliches Pulver gewinnen, das sich bei 200° dunkel färbt, bei 206—207° schmilzt und bei der Analyse Wente ergab, die das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs außer Zweifel lassen.

0.1243 g Sbst.: 0.4135 g CO_2 , 0.0836 g H_2O .

$(C_{10}H_{10})_n$. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 90.73, » 7.53.

Löst man das Jodmethylat des [β -o-Vinylphenyl-äthyl]₂dimethylamins in Wasser, setzt mit Silberoxyd um und filtriert, so erhält man eine klare, in der Kälte haltbare Lösung der Ammoniumbase (X.). Beim Konzentrieren und Erwärmen setzt Trimethylamin-Abspaltung ein, und — ohne daß sonst ein flüchtiger Bestandteil abgegeben wird — scheidet sich in immer größerer Menge ein bräunlicher, flockiger Niederschlag ab, der nach dem Trocknen unscharf um 180° herum schmilzt, sich identisch mit dem vorhin beschriebenen Produkt erweist, die ganz analoge Zusammensetzung eines nur wenig verunreinigten Kohlenwasserstoffs $(C_{10}H_{10})_n$ besitzt und ein ähnliches Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt.

Es scheint somit, daß das o-Divinyl-benzol in nicht-polymerisierter Form nicht zu existieren vermag, und daß ihm auch die Fähigkeit abgeht, einen Ringschluß zum Inden- oder Hydro-naphthalin-Komplex zu erleiden.

¹⁾ Die Untersuchung der so entstehenden halogenierten Amine haben wir einstweilen zurückgestellt.