

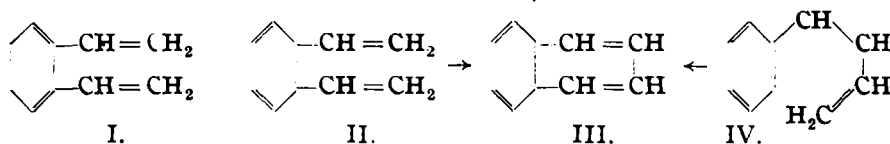
138. K. Fries und H. Bestian: *o*-Divinyl-benzol und Naphthalin.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 29. Februar 1936.)

Vor vielen Jahren hat der eine von uns die Vermutung geäußert¹⁾, daß zwei *o*-ständige ungesättigte Gruppen die Beweglichkeit der Doppelbindungen im Benzol-Kern und dessen Sättigungs-Zustand ähnlich beeinflussen können, wie es die Anellierung mit einem zweiten Benzol-Kern oder gewisse Heterocyclen tun²⁾. Dies muß der Fall sein, wenn die ungesättigten Seitenketten eine der Kern-Doppelbindungen in eine unmittelbare Konjugation hineinziehen und darin festhalten können. Damit würde die Oscillation gehemmt, und die Doppelbindungen im Kern nähmen eine bestimmte Lage ein. Weil eine von ihnen zwei konjugierten Systemen angehörte, darum auch von beiden beansprucht würde, wären die Bedingungen für den rein aromatischen Charakter des Kerns nicht mehr erfüllt. Bezüglich des Sättigungs-Zustandes und der Substitutions-Regelmäßigkeiten müßten solche Verbindungen naphthoiden Bicyclen ähneln.

Von diesen Überlegungen ausgehend, sind wir an die experimentelle Prüfung der Frage herangegangen, ob sich charakteristische Eigenschaften des Naphthalins und seiner Derivate, beispielsweise des β -Naphthols, bei dem *o*-Divinyl-benzol bzw. seinem Oxy-4-Derivat wiederfinden. Dies wäre nach den vorangehenden Betrachtungen zu erwarten, wenn von den beiden durch die Formeln I und II versinnbildlichten möglichen Zuständen des *o*-Divinyl-benzols der zweite der stabile wäre.



Zu den von uns unternommenen Untersuchungen, die eine Antwort auf die angedeutete Frage geben sollen, gehört der Vergleich der spektrochemischen Eigenschaften des Naphthalins mit denen des *o*-Divinyl-benzols. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Ergebnisse dieses Teils unserer Arbeit.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren des Naphthalins und des *o*-Divinyl-benzols läßt eine Ähnlichkeit im Absorptionsvermögen nicht verkennen. Wenn auch das beim Naphthalin erscheinende Minimum der Absorption beim *o*-Divinyl-benzol fehlt, so tritt doch bei einer Gegenüberstellung mit dem *o*-Diäthyl-benzol eine annähernd gleiche Verlagerung der Absorption nach größeren Wellenlängen deutlich zutage (s. Figur).

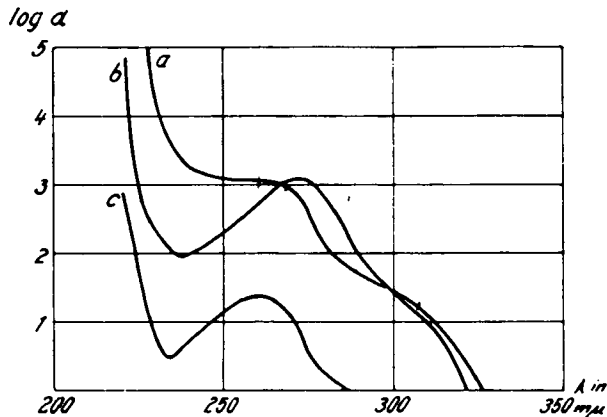
¹⁾ Fries, A. **404**, 52 [1914].

²⁾ „Naphthoid“ sind solche Bicyclen, die sich in einem stabilen Zustand nur dann befinden, wenn ihnen eine Doppelbindung gemeinsam gehört, wie wir es beim Naphthalin annehmen müssen: A. **454**, 125 [1927], **516**, 248 [1935]. Auch in zwei neueren Arbeiten, die sich mit der Konstitution des Naphthalins beschäftigen, wird die unsymmetrische Formel abgelehnt. K. W. F. Kohlrausch, B. **68**, 893 [1935]; Louis F. Fieser u. Warren C. Lothrop, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1459 [1935]; s. a. A. **516**, 255 [1935], Anm. 1.

Ta-

Kohlenwasserstoff ³⁾	M _α		M _D		M _β		EM _α
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
Benzol ⁴⁾	26.00	26.09	26.20	26.31	26.73	26.79	-0.09
Äthylbenzol ⁵⁾	35.37	35.28	35.64	35.54	36.29	36.12	0.09
<i>o</i> -Diäthyl-benzol.....	44.73	44.48	45.04	44.78	45.85	45.46	0.25
<i>o</i> -Äthyl-vinyl-benzol.....	45.19	43.98	45.61	44.31	46.70	45.05	1.21
Vinylbenzol ⁴⁾	36.06	34.78	36.42	35.07	37.38	35.71	1.28
<i>o</i> -Divinyl-benzol.....	45.65	43.48	46.16	43.85	47.48	44.65	2.17
Naphthalin ⁶⁾	43.65	41.30	44.12	41.65	45.42	42.42	2.35

M = Molrefraktion; EM = Exaltation d. Molrefraktion; EΣ = spezif. Exaltation d. Moldispersion



a: *o*-Divinyl-benzol, b: Naphthalin, c: *o*-Diäthyl-benzol.

Eine klarere Sprache reden die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Mol-refraktionen und -dispersionen der beiden zu vergleichenden Verbindungen und die sich daraus ergebenden molaren und spezifischen Exaltationen.

²⁾ Wir haben die Werte für einzelne bekannte und einige von uns zuerst dargestellte Verbindungen, die als Zwischenstufe vom Benzol zum Naphthalin angesehen werden können, mit in die Tabelle aufgenommen, weil sie Vergleiche ermöglichen, die nicht nur für die hier behandelte Frage, sondern auch für andere Betrachtungen von einigem Wert sind.

⁴⁾ Alle in der Tabelle angeführten Werte gelten für 22°. Darum haben wir für Benzol und Vinylbenzol statt der in der Literatur verzeichneten Werte die eigenen, bei 22° ermittelten Messungen eingesetzt.

⁵⁾ Landolt u. Jahn, Ztschr. physikal. Chem. 10, 289 [1897].

⁶⁾ v. Auwers u. Frühling, A. 422, 200 [1921]. Die für 95.6° geltenden Werte sind auf 22° umgerechnet nach Eisenlohr, B. 54, 2857 [1923].

Tabelle 1.

EM _D	EM _β	EΣ _α	EΣ _D	EΣ _β	M _β -M _α		EM _{β-α}	EΣ _{β-α}
					gef.	ber.		
-0.11	-0.06	-0.12	-0.14	-0.08	0.73	0.70	0.03	4.3
0.10	0.17	0.08	0.09	0.16	0.92	0.84	0.08	10
0.26	0.39	0.19	0.19	0.29	1.12	0.98	0.14	19
1.30	1.65	0.92	0.99	1.25	1.51	1.07	0.44	41
1.35	1.67	1.23	1.30	1.60	1.32	0.93	0.39	42
2.31	2.83	1.67	1.78	2.18	1.83	1.17	0.66	73
2.47	3.00	1.84	1.93	2.34	1.77	1.12	0.65	74

Molrefraktion; EM_{β-α} = Exaltation d. Moldispersion; EΣ_{β-α} = spezif. Exaltation d. in %.

Die Übereinstimmung der Werte für Naphthalin und *o*-Divinyl-benzol ist überraschend groß. Das gilt namentlich auch für die in Prozenten ausgedrückten spezifischen Exaltationen der Moldispersionen, die optische Änderungen sehr scharf anzeigen. Unter Berücksichtigung der zulässigen Fehlergrenzen läßt sich aus den gefundenen Zahlen überhaupt keine Verschiedenheit herauslesen (s. Tabelle 1).

Die Zahlen reden eine noch eindringlichere Sprache, wenn man bedenkt, daß in der Regel die optische Wirksamkeit ungesättigter Ketten durch Ringschluß eine Abschwächung erfährt⁷⁾. In Tabelle 2 sind hierfür zwei charakteristische Beispiele angeführt.

Tabelle 2.

Kohlenwasserstoffe	EΣ _α	EΣ _D	EΣ _{α-β}
Hexatrien-(1.3.5) ⁷⁾	2.90	—	+ 82%
Benzol ⁷⁾	-0.18	-0.18	+ 6%
Phenyl-4-butadien-(1.3) ⁸⁾	3.51	3.69	+110%
Naphthalin	1.84	1.93	+ 74%
<i>o</i> -Divinyl-benzol	1.67	1.78	+ 73%

Formal entspricht der Übergang des *o*-Divinyl-benzols in Naphthalin (II → III) ganz dem des Hexatriens-(1.3.5) in Benzol, auch ist er von dem des isomeren Phenyl-butadiens in Naphthalin (IV → III) äußerlich kaum verschieden. Aus den Ergebnissen der spektrochemischen Untersuchungen läßt sich aber deutlich erkennen, daß bei der Bildung von Naphthalin aus *o*-Divinyl-benzol der Ringschluß keine „optische Neutralisation der Valenzen“⁸⁾ zur Folge hat, daß mit ihm demnach auch keine erhebliche Änderung des Bindungs-Zustandes und damit des inneren Ausgleiches der konjugierten Systeme verknüpft ist. Dagegen erfahren diese

⁷⁾ v. Auwers, A. 415, 98 [1917].

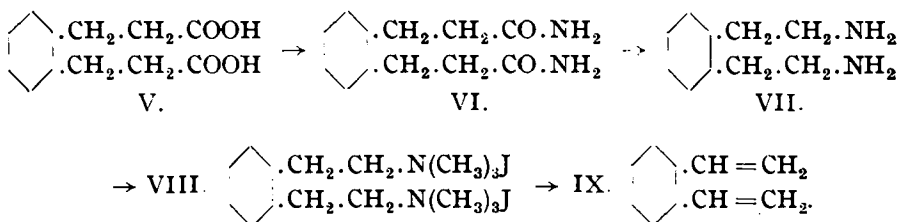
⁸⁾ v. Auwers, A. 422, 213 [1920].

⁹⁾ v. Auwers, A. 422, 145 [1920].

Eigenschaften in den beiden anderen Fällen mit dem Eintritt des Ring-schlusses einen auffälligen Wechsel, der bekanntlich auch rein chemisch oft deutlich erkannt wird.

Die Frage, wieweit beim Naphthalin und *o*-Divinyl-benzol sich Ähnlichkeiten in den Reaktionen zu erkennen geben, deren Verlauf von den Bildungs-Verhältnissen abhängig ist, wird von uns zur Zeit experimentell geprüft¹⁰⁾.

Als wir unsere Untersuchungen begannen, war das *o*-Divinyl-benzol noch nicht bekannt. Wir stellten es, ausgehend von der β, β' -*o*-Phenylen-di-propionsäure (V) dar auf eine Weise, die aus dem folgenden Schema zu ersehen ist¹¹⁾:



In der Literatur ist bereits eine Verbindung als β, β' -Diamino-*o*-di-äthyl-benzol (VII) beschrieben, die durch Reduktion des *o*-Xylylen-cyanids erhalten wurde¹²⁾. Hierbei ist aber irgend ein Irrtum unterlaufen. Die Eigenschaften dieses Reduktionsproduktes weichen von denen der wirklichen Diaminoverbindung VII völlig ab. Es selbst und die aus ihm hergestellten Verbindungen müssen darum aus der Literatur gestrichen werden. Hiernach kann es nicht Wunder nehmen, wenn die bereits früher unternommenen Versuche¹³⁾ zur Gewinnung des *o*-Divinyl-benzols aus der irrtümlich als β, β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzol angesehenen Verbindung gescheitert waren.

Das *o*-Divinyl-benzol neigt nur wenig zur Polymerisation, was in Übereinstimmung mit seiner „naphthoiden Natur“ steht. Im diffusen Licht hält es sich monatelang unverändert. Nur im direkten Sonnenlicht beobachteten wir die Polymerisation zu einer farblosen, kautschuk-ähnlichen Masse.

Katalytisch angeregter Wasserstoff reduziert die Divinylverbindung zunächst zum *o*-Vinyl-äthyl-benzol (X) und weiter zum *o*-Diäthyl-benzol (XI). Die partielle Reduktion verläuft nicht einheitlich. Wir

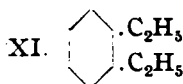
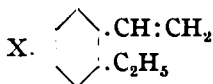
¹⁰⁾ Von einem Vergleich des Oxy-4-divinyl-1.2-benzols mit dem β -Naphthol und des Dioxy-4.5-divinyl-1.2-benzols mit dem Dioxy-2.3-naphthalin erhoffen wir eine klare Antwort auf unsere Frage. Die nicht geringen experimentellen Schwierigkeiten, welche sich bei den Versuchen zur Darstellung der Oxy-Derivate des *o*-Divinyl-benzols in den Weg stellten, sind überwunden.

¹¹⁾ Inzwischen ist es, ausgehend vom Phthalaldehyd, von René Deluchat, Ann. Chim. [11] 1, 207 [1934], gewonnen worden; seine Methode ist die einfachere.

¹²⁾ v. Braun, Kruber u. Danziger, B. 49, 2642 [1916].

¹³⁾ v. Braun u. Naumann, B. 53, 109 [1920].

haben aus dem Reaktionsgemisch die Vinyl-äthyl-Verbindung also-Äthyl-[α , β -dibrom-äthyl]-benzol herausgeholt, das in ätherischer Lösung an Magnesium das addierte Brom leicht wieder abgibt.



Beschreibung der Versuche.

β , β' -*o*-Phenylene-di-acrylsäure.

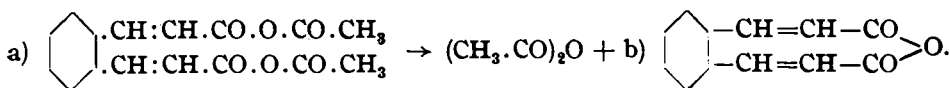
Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen benötigten wir als Ausgangsmaterial die oben genannte Säure. Wir stellten sie nach der Vorschrift von W. H. Perkin¹⁴⁾ her, die wir etwas änderten. Perkin gibt am Schluß an, das Natriumsalz der Dicarbonsäure befinde sich im alkoholischen Filtrat. Es findet sich in Wahrheit aber unter den ausgeschiedenen Salzen.

Beim Erhitzen der β , β' -*o*-Phenylene-di-acrylsäure tritt eine lebhaft Kohlendioxyd-Entwicklung ein. In dem zurückbleibenden, zähflüssigen Reaktionsprodukt befindet sich vielleicht ein Polymerisationsprodukt des *o*-Divinylbenzols. Erhitzt man das Natriumsalz der Dicarbonsäure mit Natronkalk, so bildet sich in erheblicher Menge (bis zu 80% d. T.) Naphthalin.

Von einzelnen einfachen Abkömmlingen der Säure, die in der Literatur nicht aufgeführt sind, geben wir hier einige Eigenschaften an. Näheres über sie und die dazu gehörigen analytischen Daten findet man in der Dissertation von W. Klauditz¹⁵⁾.

Dimethylester, $C_{14}H_{14}O_4$: Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 68°. Das aus ihm durch Bromierung entstehende Tetrabromid $C_{14}H_{10}O_4Br_4$ schmilzt bei 141°. — Diäthylester, $C_{16}H_{16}O_4$: Aus Alkohol lange, prismatische Krystalle. Schmp. 81°. Tetrabromid $C_{16}H_{12}O_4Br_4$, Schmp. 138°. — Dichlorid: Aus Benzin schwach gelbe Nadeln, Schmp. 84°. — Dianilid: Aus Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 231°.

Mitteilenswert erscheint uns die Beobachtung, daß das mit Essigsäureanhydrid sich bildende gemischte Anhydrid (a) beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid und das neungliedrige cyclische, sehr beständige Anhydrid (b) zerfällt:



Gemischtes Anhydrid $C_{16}H_{14}O_6$ (a) (W. Klauditz¹⁵⁾).

β , β' -Phenylene-di-acrylsäure wird mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid etwas länger zum Sieden erhitzt, als es die Auflösung der Säure erfordert. Die rasch abgekühlte Lösung wird mit viel Wasser und etwas verd. Schwefelsäure kräftig geschüttelt, bis das Reaktionsprodukt erstarrt. Dieses wird abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Durch Ausziehen mit Tetrachlorkohlenstoff wird es von darin kaum löslicher unveränderter *o*-Phenylene-di-acrylsäure getrennt und mit

¹⁴⁾ B. 19, 435 [1886]; Journ. chem. Soc. London 55, 15 [1888].

¹⁵⁾ Braunschweig, 1928.

Benzin wieder ausgefällt. Diese Reinigung wird wiederholt und das gemischte Anhydrid hierauf aus wenig Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 94° unt. Zers. schmelzen. In Benzol leicht, in Benzin schwer löslich. Leicht verseifbar.

0.1798, 0.1252 g Sbst.: 0.4170, 0.2910 g CO₂, 0.0736, 0.0530 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄ (302.1). Ber. C 63.55, H 4.67.
Gef. „, 63.31, 63.39, „ 4.58, 4.74.

Schon im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur tritt Abspaltung von Essigsäure-anhydrid ein. Es hinterbleibt das cyclische Anhydrid.

β, β'-*o*-Phenylen-di-acrylsäure-anhydrid (b).

Das reine gemischte Anhydrid wird im Vakuum zum Schmelzen gebracht. Die Acetanhydrid-Abspaltung setzt unter Aufschäumen ein. Schließlich steigert man die Temperatur auf 120° und erhitzt solange, bis der Geruch nach Essigsäure-anhydrid verschwunden ist. Aus 0.2134 g des gemischten Anhydrids wurden, statt theoret. 0.0721 g, 0.0706 g Essigsäure-anhydrid erhalten. Das zurückbleibende *cycl. o*-Phenylendiacrylsäure-anhydrid wird aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Kleine, glänzende, farblose Nadeln, die zwischen 254° und 256° unt. Zers. schmelzen. Das Anhydrid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht löslich in heißem Nitro-benzol. Von Alkohol und wäßrigem Alkali wird es auch bei längerem Kochen nicht angegriffen. Durch alkohol. Natronlauge wird es erst in der Siedehitze unter Rückbildung der β, β'-*o*-Phenylen-diacrylsäure langsam aufgespalten.

0.1298, 0.1322 g Sbst.: 0.3433, 0.3490 g CO₂, 0.0498, 0.0492 g H₂O.

C₁₂H₈O₃ (200.06). Ber. C 71.98, H 4.03.
Gef. „, 72.13, 72.00, „ 4.29, 4.14.

β, β'-*o*-Phenylen-di-propionsäure (V).

N. W. Perkin hat die Säure sowohl durch Verseifung des *o*-Xylylendimalonsäure-tetraäthylesters als auch durch Reduktion der *o*-Phenylen-di-acrylsäure mit Natrium-Amalgam gewonnen. Wir fanden, daß die Hydrierung mit Nickel, Kobalt, Kupfer-Mischkatalysator im Druck-autoklaven bei gewöhnlicher Temperatur in alkalischer Lösung glatt und rasch erfolgt. Krystallisiert aus Wasser in Nadelchen. Schmp. 171° (Perkin:160—162°).

β, β'-*o*-Phenylen-di-propionsäure-amid (VI).

11 g der trockenen *o*-Phenylen-di-propionsäure wurden 4 Stdn. auf dem Wasserbade mit 80 g Thionylchlorid im Sieden gehalten und hierauf das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Das Säure-chlorid blieb als Öl zurück. Es wurde unter mechanischem Rühren in eisgekühltes konz. Ammoniak tropfen gelassen. Das ausgeschiedene Amid wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 195°.

2.998 mg Sbst.: 0.337 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₂H₁₆O₂N (220.1). Ber. N 12.73. Gef. N 12.95.

β, β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzol¹⁶⁾ (VII).

9 g ($\frac{1}{25}$ Mol) des Amids wurden in einer eis-gekühlten Lösung von 36 g Kaliumhydroxyd und 12.8 g Brom in 500 ccm Wasser gelöst und nach 20 Min. 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die chinolin-artig riechende Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen mit konz. Natronlauge versetzt, wobei sich das Diamin als oben schwimmendes Öl abschied, das bei 35—40° mit Äther kontinuierlich extrahiert wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit KOH wurde der Äther abgedampft und das zurückbleibende gelbliche Öl im Hochvakuum destilliert. Sdp.₁ 130—131°. Wasserhelles, leicht bewegliches, blumen-artig riechendes Öl. Leicht löslich in Äther und Wasser, sowie in allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln.

35.38 mg Sbst.: 94.8 mg CO₂, 31.1 mg H₂O. — 4.132 mg Sbst.: 0.612 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₀H₁₆N₂ (164.1). Ber. C 73.10, H 9.83, N 17.07.

Gef. „ 73.08, „ 9.84, „ 17.12.

Chlorhydrat: Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen, nur unter dem Mikroskop sichtbaren Nadelchen. Schmilzt zwischen 255° und 265° unt. Zers.

Acetylverbindung: Darstellung durch Eindampfen des Diamins mit einem Überschuß von Acetanhydrid. Wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 111°.

7.812 mg Sbst.: 0.800 ccm N (21.5°, 750.5 mm).

C₁₄H₂₀O₂N₂ (248). Ber. N 11.29. Gef. N 11.48.

Benzoylverbindung: Darstellung nach Schotten-Baumann. Wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 154°.

7.975 mg Sbst.: 0.531 ccm N (21.2°, 751.5 mm).

C₂₂H₂₄O₂N₂ (372.21). Ber. N 7.53. Gef. N 7.68.

Methylierung des β, β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzols.

Diqrtäres Jodid, C₁₆H₃₀N₂J₂ (VIII): 16.4 g ($\frac{1}{10}$ Mol) des Diamins wurden in einer Lösung von 10 g NaOH in 120 ccm H₂O mit 45 g Methyljodid $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Das ausgeschiedene diqrtäre Jodid wurde abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 50 g. Krystallisiert aus Wasser in derben, keilförmigen Krystallen, die bei 310° unt. Zers. schmelzen.

5.673 mg Sbst.: 0.274 ccm N (21°, 757 mm). — 0.1333 g Sbst.: 0.1254 g AgJ.

C₁₆H₃₀N₂J₂ (504.1). Ber. N 5.56, J 50.35. Gef. N 5.59, J 50.85.

o-Divinyl-benzol¹⁷⁾ (IX).

25 g ($\frac{1}{20}$ Mol) der diqrtären Jodverbindung wurde mit 23.2 g Silberoxyd in 250 ccm H₂O suspendiert und 6 Stdn. geschüttelt. Das gebildete Silberjodid und das überschüssige Silberoxyd wurden auf einer Glasfilter-Nutsche abgesaugt und das stark alkalische Filtrat im Vakuum bei 15—20° eingedampft. Zum Schluß wurde allmählich die Temperatur gesteigert. Es trat Zersetzung ein, und es destillierten Wasser und *o*-Divinylbenzol über. Das *o*-Divinylbenzol wurde in Äther aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Sdp.₁₂ 73—74°, d_4^{25} = 0.9325, n_D^{25} = 1.56827, n_D^{20} = 1.57594, n_F^{25} = 1.59630.

38.57 mg Sbst.: 130.3 mg CO₂, 26.9 mg H₂O.

C₁₀H₁₀ (130.08). Ber. C 92.24, H 7.57. Gef. C 92.13, H 7.81.

¹⁶⁾ Die von v. Braun, O. Kruber u. E. Danziger, B. 49, 2646 [1916], unter diesem Namen beschriebene Verbindung und die daraus dargestellten Derivate sind aus der Literatur zu streichen (s. die Einleitung).

¹⁷⁾ Inzwischen auch von René Deluchat, Ann. Chim. [11] I, 207 [1934], beschrieben.

Im Dunkeln ist das reine *o*-Divinyl-benzol mehrere Monate haltbar. Im Sonnenlicht polymerisiert es sich schon nach 2—3 Tagen zu einer durchsichtigen, elastischen, kautschuk-artigen Masse

o-Diäthyl-benzol (X).

2.6 g ($1/50$ Mol) *o*-Divinyl-benzol wurden in 10 ccm reinem Alkohol gelöst und mit 0.1 g PtO_2 , H_2O in der Schüttel-Ente hydriert. Die Hydrierung war schon nach $1/4$ Stde. beendet; sie hörte beinahe schlagartig auf, als die theoretisch nötige Menge Wasserstoff aufgenommen war. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol im Vakuum abgedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.₁₂ 66—67°, Sdp.₇₆₀ 176—177°. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwach aromatischer Geruch.

$$d_4^{25} = 0.8795, n_D^{25} = 1.49851, n_D^{20} = 1.50257, n_D^{15} = 1.51326.$$

44.50 mg Sbst.: 146.1 mg CO_2 , 41.5 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (134.11). Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.54, H 10.44.

o-Äthyl-[α , β -dibrom-äthyl]-benzol.

5.2 g ($1/25$ Mol) *o*-Divinyl-benzol wurden wie oben mit 0.1 g PtO_2 , H_2O hydriert. Die Hydrierung wurde aber nach Aufnahme von 990 ccm Wasserstoff ($1/25$ Mol) abgebrochen. Vom Katalysator wurde abfiltriert, der Äthylalkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand destilliert: Sdp.₁₂ 66—74°. Ausbeute 4.5 g. Das Destillat wurde in Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Es wurde nicht ganz $1/25$ Mol Brom aufgenommen. Das Chloroform wurde abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Vorlauf: Sdp.₁₂ 66—68°, Hauptfraktion: Sdp.₁₂ 139—143°. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er erwies sich als *o*-Divinyl-benzol-tetrabromid. Im Vorlauf liegt zweifellos das *o*-Diäthyl-benzol vor. Der Hauptteil, das Dibromid, wurde nochmals fraktioniert: Sdp.₁₂ 141—142°. Ausbeute 6 g.

0.1643 g Sbst.: 0.2110 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (291.94). Ber. Br 54.75. Gef. Br 54.65.

o-Äthyl-vinyl-benzol (XI).

5.8 g ($1/50$ Mol) des vorher beschriebenen Dibromids wurden in 30 ccm absol. Äther gelöst, mit 0.48 g Magnesium-Spänen versetzt und ein kleiner Krystall Jod hinzugefügt. Nach etwa 10—15 Min. setzte eine lebhaftere Reaktion ein, die zuerst durch Abkühlen gemäßig und später durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das *o*-Äthyl-vinyl-benzol im Vakuum destilliert: Sdp.₁₂ 68—68.5°. Ausbeute 1.8 g, d. h. rund 70%, bezogen auf das Dibromid. Wasserhelle Flüssigkeit, Geruch ähnlich wie der des *o*-Divinyl-benzols.

$$d_4^{25} = 0.9119, n_D^{25} = 1.53625, n_D^{20} = 1.54221, n_D^{15} = 1.55796.$$

47.74, 54.3 mg Sbst.: 158.7, 182.4 mg CO_2 , 40.3, 44.7 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.1). Ber. C 90.84, H 9.16.

Gef. „ 90.66, 90.56, „ 9.44, 9.11.