

ungebeizten Pflanzenfaser. Diese Tatsache hat nach ähnlichen Erfahrungen, welche R. Scholl und Chr. Seer mit dem linearen Dianthrachinonylendisulfid¹⁾ gemacht haben, nichts Überraschendes.

Weitere Umsetzungen mit dem 2.3-Dichlor- α naphthochinon behalten wir uns vor.

74. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum:
Über Benzopolymethylen-Verbindungen, II.: Über bromhaltige
alicyclische Substitutionsprodukte des Tetrahydro-naphthalins
(Tetralins) und über 1-Dihydro-naphthalin (1-Dialin).

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 16. Februar 1920.)

(Eingegangen am 7. Januar 1921.)

Von den Benzopolymethylenverbindungen ist bis jetzt auf das Verhalten gegen Brom nur das Hydrinden, und zwar von Perkin und Révay²⁾, untersucht worden: die beiden Forscher fanden, daß — selbst bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Chloroform) — gleichzeitig der aromatische und der alicyclische Ring durch je ein Bromatom substituiert werden, begnügten sich aber im übrigen mit einer nur oberflächlichen Untersuchung des entstehenden Dibromids. Obwohl das Hydrinden einfacher als das ringhomologe Tetrahydro-naphthalin zusammengesetzt ist, haben wir, als wir in Fortsetzung der in der I. Mitteilung³⁾ beschriebenen Versuche zur Untersuchung der Halogeneinwirkung auf die Benzopolymethylene übergingen, das Hydrinden nach einigen orientierenden Versuchen etwas zurückgestellt, nachdem sich ergab, daß das Tetrahydro-naphthalin durchsichtigere und einfachere Verhältnisse bietet.

Wird das Tetrahydro-naphthalin, das bekanntlich in neuerer Zeit durch die schönen Laboratoriumsversuche G. Schröters und durch die in den Tetralin-Werken in großem Maßstab geleistete Arbeit zu einem besonders leicht zugänglichen Kohlenwasserstoff geworden ist, mit Brom behandelt, so erweist es sich — im Gegensatz zum Hydrinden — als völliges Analogon eines alkylierten Benzols. In der Kälte tritt im Dunklen kaum eine Umsetzung ein; bei Gegenwart von etwas Eisen, oder besser von einer Spur Jod, wird schon bei -10° mit Leichtigkeit der Benzolkern unter Bildung eines unter 15 mm bei etwa $140-145^{\circ}$ siedenden Gemisches von α - und β -Brom-tetrahydro-naphthalin substituiert; bei höherer Tempe-

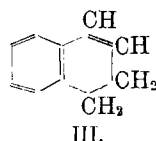
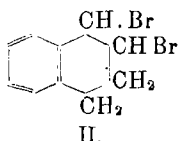
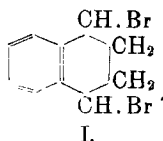
¹⁾ B. 44, 1233 [1911].

²⁾ B. 26, 2251 [1893].

³⁾ B. 53, 1155 [1920].

ratur endlich, unter Weglassung des Katalysators, oder bei Belichtung, richtet sich der Angriff des Halogens gegen den hydrierten Ring. Während Hr. Prof. Schröter die Bearbeitung der aromatisch substituierten Bromderivate übernahm, wandten wir uns der Untersuchung der alicyclischen Bromsubstitutionsprodukte zu, um von ihnen ausgehend zu weiteren Abkömmlingen des Tetrahydro-naphthalins (Tetralins) zu gelangen¹⁾.

Das Eigenartige bei der alicyclischen Bromierung des Tetralins im Vergleich zum Toluol und seinen Homologen besteht erstens darin, daß sie leichter eintritt und z. B. schon bei 100° genau so schnell verläuft, wie die der Xylole bei 120—130°, und zweitens gegenüber den Dialkyl-benzolen darin, daß eine Monosubstitution sich nicht erzwingen läßt; es wird stets in direkter Reaktion ein Dibromid erhalten, welches wir — gerade aus diesem Grunde — zunächst als *ac.*- α, α' -Dibrom-tetralin (I.) aufzufassen geneigt waren; die nähere Untersuchung zeigte uns aber bald, daß es mit dem Bromadditionsprodukt des Δ^1 -Dialins (III.) identisch ist, daß sich also das Tetralin bei der Bromierung auffallenderweise nicht dem *o* Xylol, sondern dem Äthyl-benzol zur Seite stellt.



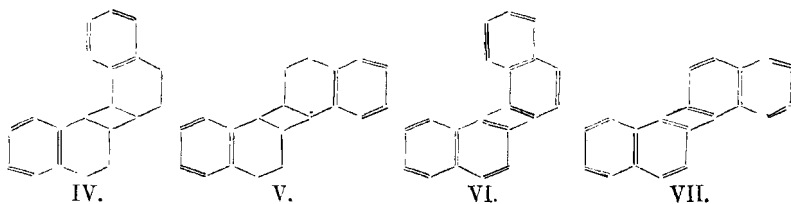
Für das α, β -Dibrom-tetralin (II.), welches vor mehreren Jahren von Straus und Lemmel²⁾ aus dem Natrium-Alkohol-Reduktionsprodukt des Naphthalins, dem Δ^2 -Dialin, nach dessen Umlagerung in das Δ^1 -Dialin erhalten worden ist, ergibt sich so eine ungemein einfache Darstellungsmethode.

Eine einfache Bereitungsmethode folgt aber weiterhin auch für das Δ^1 -Dialin: denn unter passend gewählten Bedingungen, nämlich bei der Behandlung mit Magnesium und gewöhnlichem Äther, läßt sich das Dibromid schnell und völlig quantitativ in den ungesättigten Kohlenwasserstoff verwandeln. Sehr bemerkenswert ist die Einwirkung des Zinks auf das Dibromid und ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel: daß es in alkoholischer Lösung nicht quantitativ

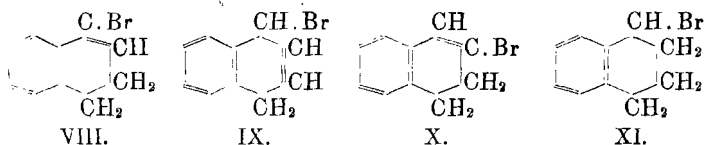
¹⁾ Für »1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin« wollen wir im Folgenden die einfachere und sehr durchsichtige Bezeichnung »Tetralin« gebrauchen, die sich in der technischen Literatur bereits fest eingebürgert hat. Konsequenterweise scheint es uns richtig, wenn wir den Ausdruck »Dihydro-naphthalin« durch »Dialin« ersetzen.

²⁾ B. 46, 232 [1913].

Dialin liefert, sondern daneben noch ein offenbar höhermolekulares, durch seine Fluoreszenz auffallendes Produkt, hat schon Straus¹⁾ wahrgenommen; in benzolischer, ätherischer und acetonischer Lösung, wo die Reaktion ungemein energisch eintritt, führt sie zu einem bunten Gemenge von Verbindungen von der annähernden Zusammensetzung des Dialins, die mehr oder weniger stark polymerisiertes Δ^1 -Dialin darzustellen scheinen und unter denen wir das Octa-Produkt $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}]_8$ recht rein fassen konnten. Eine dimere Verbindung $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}]_2$ war auf diesem Wege in einheitlicher Form nicht zu isolieren. Es gelang uns aber, ihrer habhaft zu werden, als wir das Dialin einer vorsichtigen Behandlung mit Schwefelsäure unterwarfen. Sie krystallisiert gut, ist unzersetzt destillierbar, liefert bei der Oxydation Phthalonsäure, bei der Dehydrierung einen gelben, gut krystallisierten Kohlenwasserstoff $[\text{C}_{10}\text{H}_6]_2$ und steht somit zum Ausgangsprodukt in derselben Beziehung wie z. B. die Truxillsäure zur Zimtsäure, das Diisosaftrol zum Isosaftrol und das Diinden zum Inden (LV. oder V.)²⁾.



Die Bromwasserstoff-Entziehung aus dem *ac.*- α,β -Dibrom-tetralin ist bereits von Straus und Lemmel (l. c.) mit Hilfe von methylalkoholischem Kali versucht worden, und zwar mit dem Resultat, daß außer Naphthalin dabei ein fast bromfreies, aromatisch (ketonartig?) riechendes Öl entsteht. In der Hoffnung, vom Dibromid aus durch einmaligen Bromwasserstoff-Austritt zum α -Brom- Δ^1 -dialin (VIII.) und daraus durch vorsichtige Reduktion zu dem uns besonders interessierenden *ac.*- α -Brom-tetralin (XI.) zu gelangen, haben wir das



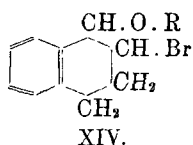
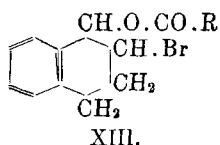
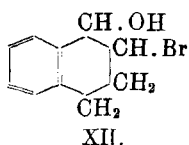
Verhalten des Dibromids einer Reihe von organischen Basen gegenüber geprüft und konnten z. B. mit Piperidin in der Tat die Reaktion in der von uns gewünschten Weise beschränken; ob aber

¹⁾ B. 46, 1051 [1913].

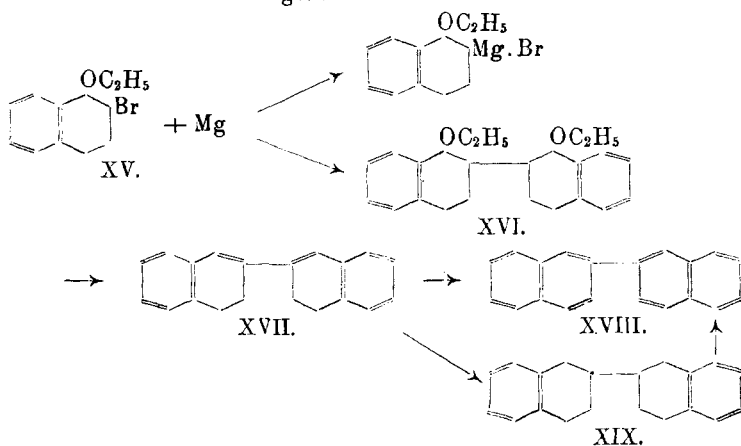
²⁾ Vergl. Puxeddu und Marica, G. 46, II 177 [1916]. Ihr Dehydro-Produkt (VI. oder VII.) wäre demnach als *symm.* bzw. *asymm.* α,β -Dinaphthylen zu bezeichnen.

das Reaktionsprodukt wirklich der Formel VIII. oder aber einer der isomeren Formeln IX. und X. entspricht, war mit Sicherheit nicht festzustellen; bei der Reduktion mit aktiviertem Wasserstoff zeigte sich leider, daß die Reaktion bei einer Absättigung der Doppelbindung nicht halt macht, sondern sofort weiter bis zum Tetralin führt.

Wie die lange Reihe der offenen α, β -dibromierten Alkyl-benzol-Abkömmlinge und wie das *ac.*-Dibrom-hydrinden tauscht auch das Dibrom-tetralin ein Bromatom glatt gegen das Hydroxyl des Wassers, die Reste .O.CO.R organischer Säuren oder .O.R der Alkohole aus, und zwar im letzteren Fall um so leichter, je kleiner der Alkylrest R ist. Daß den so entstehenden sauerstoff-haltigen Derivaten aus Analogiegründen die Formeln:



zukommen, war zwar von vornherein sehr wahrscheinlich; trotzdem haben wir mit Rücksicht darauf, daß wir die Stoffe der drei Reihen zum Ausgangspunkt für die Darstellung von Substanzen machten, deren Konstitution wegen ihrer pharmakologischen Wirkungen möglichst eindeutig festgelegt werden mußte¹⁾, uns bemüht, den scharfen Beweis dafür zu erbringen. Dies gelingt, wie wir fanden, dank der Tatsache, daß die Alkoxyverbindungen (XIV.) sich gut für die Grignardsche Reaktion eignen; so konnten wir, vom Einwirkungsprodukt des Äthylalkohols auf das Dibrom-tetralin (XV.) ausgehend, im Sinne der Formulierungen:



¹⁾ Wir werden auf diese Substanzen in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

über das *ac.*- β -Bis-dialin (XVII.) durch Dehydrierung zum β,β' -Dinaphthyl (XVIII.) gelangen, in welchem offensichtlich die beiden Naphthalinkerne an den Stellen miteinander verknüpft sein müssen, welche im Äthoxylbromid das Brom eingenommen hat.

Die Einwirkung des Chlors auf das Tetralin verläuft im ganzen analog der des Broms, das *ac.*- α,β -Dichlor-tetralin konnten wir aber nicht rein und krystallisiert fassen; daß es tatsächlich im Chlorierungsprodukt enthalten ist, stellten wir durch die in reichem Maße stattfindende Umwandlung in Δ^1 -Dialin fest.

Versuche.

Das für die Versuche verwandte, besonders reine Tetralin verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Leiter der Rodlebener Tetralin-Werke, Hrn. Dr. v. Gwinner und Hrn. Dr. Schrauth, denen wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Läßt man zu auf 125—130° erwärmtem Tetralin 1 Mol. Brom zutropfen, so wird es unter Bromwasserstoff-Entwicklung momentan verschluckt. Die fast farblose Flüssigkeit liefert nach dem Aufnehmen in Äther, Waschen mit Wasser und Trocknen, beim Destillieren im Vakuum um 100° die Hälfte des angewandten Kohlenwasserstoffs, vermengt mit wenig Naphthalin; dann steigt die Temperatur schnell, und bei 165—175° geht ohne Rückstand das beim Erkalten sehr schnell erstarrende Dibrom-tetralin über. Verwendet man vier Atome Brom, dann verschwindet der Tetralin-Vorlauf ganz, und nach einer geringen Menge Naphthalin erscheint sofort das Dibromid. Durch eine Reihe von Versuchen stellten wir fest: erstens, daß man mit der Temperatur, ohne die Geschwindigkeit der Reaktion merklich zu beeinflussen, sehr heruntergehen kann, und zweitens, daß es bei Verarbeitung größerer Mengen zweckmäßig ist, von der Destillation abzusehen.

Zur Darstellung von

ac.- α,β -Dibrom-tetralin (II.)¹⁾

wird im siedenden Wasserbade befindliches Tetralin mit 4 Atomen Brom so schnell versetzt, wie das Brom verschwindet²⁾, das Reaktionsprodukt mit Eiswasser durchgeschüttelt, in wenig Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand in den Eisschrank gestellt. Nach kurzer Zeit schon beginnt die Krystallabscheidung, und nach 12 Stdn. erstarrt das

¹⁾ Vergl. D. R. P. 316218.

²⁾ Bei 150 g Kohlenwasserstoff und 365 g Brom beträgt die Zeitdauer etwa 30 Min.

Ganze zu einer öldurchtränkten Krystallmasse, die man scharf abnutzt und mit wenig eiskaltem Alkohol auswäscht. Man gewinnt so in einer annähernd dem Gewicht des angewandten Tetralins gleichen Menge (entsprechend fast 50 % der Theorie) das analysenreine Dibromid; ein weiteres Quantum kann noch durch Aufarbeitung der Mutterlauge erhalten werden, doch lohnt sich diese Arbeit bei dem billigen Preis des Tetralins kaum.

0.2098 g Sbst.: 0.3183 g CO₂, 0.0686 g H₂O, 0.1154 g Br.

C₁₀H₁₀Br₂. Ber. C 41.38, H 3.44, Br 55.17.

Gef. » 41.38, » 3.63, » 55.01.

Das Dibromid, welches in besonders schön ausgebildeten Krystallen durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Alkohol gewonnen werden kann, schmilzt bei 70° und zeigt mit dem nach Straus und Lemmel (l. c.) gewonnenen Präparat keine Depression. Destilliert man es im Vakuum, so geht es — nur einen minimalen Vorlauf voraussendend und nur eine Spur Rückstand hinterlassend — ohne wahrnehmbare Zersetzungserscheinungen unter 12 mm bei 165—173° über und besitzt auch nach der Destillation die richtige Zusammensetzung; die in ganz geringen Mengen gebildeten Zersetzungsprodukte (Naphthalin in erster Linie) beeinflussen aber seine Krystallisationsfähigkeit so, daß es nur partiell erstarrt.

Das *ac.-α,β*-Dibrom-tetralin scheint das Endprodukt der Brom-Einwirkung auf das Tetralin zu sein; eine weitergehende Substitution konnten wir beim Arbeiten mit einem Überschuß von Brom, auch als wir mit der Temperatur bis 145° heraufgingen, nicht erzielen.

Während mit methylalkoholischem Kali nach Straus und Lemmel ein Gemisch von wenig Naphthalin und viel von einem ketonartig riechenden Öl entsteht und mit alkoholischem Natriumäthylat nach unseren Beobachtungen eine ähnliche Umsetzung erfolgt, nur daß das Naphthalin bei weitem überwiegt¹⁾, verhalten sich Basen dem Dibromid gegenüber anders.

Tertiäre Amine, wie Trimethylamin, *N*-Dimethylanilin, Pyridin wirken wenigstens bei Wasserbad-Temperatur kaum ein; mit primären und sekundären aromatischen Aminen (Anilin, *N*-Methylanilin) erhält man zähe, bromfreie, in verdünnten Säuren kaum, in konzentrierten etwas lösliche Reaktionsprodukte, die ihrem ganzen Charakter nach hochmolekulare, durch Verknüpfung mehrerer Dibromid-Moleküle durch

¹⁾ Die Deutung der Reaktion, die beim 2.3-Dibrom-tetralin ganz selbstverständlich ist, bietet hier gewisse Schwierigkeiten. Für am wahrscheinlichsten halten wir es, daß sie zunächst zum Kohlenwasserstoff XIXa führt, der sich sofort weiter zu Naphthalin umlagert.



stickstoffhaltige Reste entstandene Produkte zu sein scheinen. Mit sekundären Basen endlich, wie Diäthylamin oder besser Piperidin, gelingt eine recht glatte Herausnahme von 1 Mol. Bromwasserstoff.

Wir fanden es am zweckmäßigsten, so zu verfahren, daß in eiskühles Piperidin (3 Mol.) das Bromid (1 Mol.) in kleinen Portionen unter Vermeiden einer Erwärmung langsam eingetragen wurde; dann ließ man über Nacht in fließendem Wasser stehen, erwärmte die ziemlich feste Masse 2 Stdn. auf dem Wasserbade, setzte verd. Säure zu, nahm das abgeschiedene dunkle Öl in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und fraktionierte im Vakuum. Zuerst verflüchtigte sich (unter 15 mm bei 95–115°) als Vorlauf etwas Naphthalin, dann folgte bei 130–140° (Hauptmenge 137°) ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl, dessen Menge annähernd 80 % der Theorie betrug, das aber dem Geruch und den Analysen nach noch deutlich mit Naphthalin verunreinigt war. Durch mehrmaliges, sehr sorgfältiges Fraktionieren kann man diese Verunreinigung bis auf einen ganz geringen Bruchteil entfernen und erhält so das gebromte Dialin von der Formel VIII, IX oder X als ganz geruchlose, erst farblose, sich allmählich gelblich färbende Flüssigkeit, die auch beim starken Abkühlen nicht erstarrt. In ihrer Zusammensetzung macht sich noch die Gegenwart von ganz wenig Naphthalin bemerkbar.

0.1448 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.0614 g H₂O, 0.0554 g Br.

C₁₀H₉Br. Ber. C 57.41, H 4.31, Br 38.28.

Gef. » 58.38, » 4.71, » 37.42.

Analysenrein läßt sich aber ihr Bromadditionsprodukt fassen: Es bildet sich in fast quantitativer Menge in CS₂-Lösung mit Brom, bleibt beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als ein beim Zerreiben mit Petroläther schnell erstarrendes Öl zurück und scheidet sich, wenn man es in Chloroform löst und Alkohol zusetzt, nach einigen Augenblicken in Form prachtvoller Krystallblättchen vom Schmp. 71° ab (Mischprobe mit Dibrom-tetralin: 45–55°).

0.1471 g Sbst.: 0.1753 g CO₂, 0.0343 g H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 0.0704 g Br.

C₁₀H₉Br₂. Ber. C 32.52, H 2.44, Br 65.04.

Gef. » 32.50, » 2.59, » 64.75.

Das Produkt ist so einheitlich, daß wir dazu neigen, auch das flüssige Brom-dialin als einheitlichen Körper aufzufassen, demnach zum Resultat kommen, daß das Dibrom-tetralin abweichend vom Dibrom-styrol nur in einer Richtung ein Mol. HBr abspaltet. Ob dazu das α- oder das β-ständige Brom hergegeben wird, ist zunächst unsicher; wir haben einstweilen die Frage nicht weiter verfolgt, nachdem sich gezeigt hat, daß eine Absättigung der Doppelbindung im Brom-dialin, also die Gewinnung des α-α- oder -β-Brom-tetralins experimentell nicht durchführbar zu sein scheint.

Behandelt man nämlich die in Methylalkohol gelöste Substanz nach Zusatz von etwas Palladiumchlorür und Gummiarabicum in der Paalschen Schüttelente mit Wasserstoff, so geht die Absorption, die sehr bald einsetzt und glatt verläuft, mit unverminderter Geschwindigkeit weiter, auch nachdem 2 Atome H aufgenommen worden sind. Unterbricht man sie in diesem Punkt und untersucht die Reaktionsmasse, so erweist sie sich als Gemisch von Tetralin und unverändertem Brom-dialin. Dialin auf der einen und *ac.*-Brom-tetralin auf der anderen Seite konnten wir nicht feststellen.

Polymerisationsprodukte des Δ^1 -Dialins.

Daß das α, β -Dibrom-tetralin im Gegensatz zum β, β' -Dibrom-tetralin beim Behandeln mit Zinkfeile und Alkohol nach Willstätter und King¹⁾ keine quantitative intramolekulare Herausnahme des Broms unter Bildung von Δ^1 -Dialin gestattet, hat bereits Straus²⁾ konstatiert. Im Besitz sehr großer Mengen des α, β -Dibrom-tetralins haben wir den Strausschen Versuch mehrfach wiederholt; konnten aber — auch als wir die Temperatur der Reaktion und die Geschwindigkeit der Zugabe des Bromids zum Zink-Alkohol-Gemisch variierten — kein anderes Resultat erzielen. Das Produkt erweist sich zwar, wenn die Einwirkung bei 60° längere Zeit (2½ Std.) fortgesetzt wird, bromfrei, besteht aber, wie die Titration mit Brom ergab, bloß zu 80 % aus Δ^1 -Dialin; zu 1/5 ist eine schwerer flüchtige Beimengung enthalten, die ein Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe darzustellen scheint; die Gesamtzusammensetzung entspricht sehr annähernd der Formel $C_{10}H_{10}$ des Dialins, ein einheitliches Individuum war aber nicht zu isolieren.

Viel energischer als bei Gegenwart von Alkohol findet die Einwirkung von Zink in Anwesenheit hydroxylfreier Lösungsmittel wie Benzol und namentlich Äther und Aceton auf Dibrom-tetralin statt. Trägt man Zinkfeile portionsweise in eine solche Bromid-Lösung ein, so erfolgt — indem nur bei Benzol eine Bromwasserstoff-Entwicklung sich bemerkbar macht — eine stürmische Reaktion. Das Metall geht in Lösung, die sich unter Trübung erst bräunlich, dann gelb färbt; allmählich tritt intensive gelb-grüne Fluoreszenz auf, und wenn man, nachdem fast das gesamte Metall aufgebraucht ist, auf das Wasserbad stellt, verschwindet auch die ursprüngliche Trübung. Man setzt Wasser zu — wobei keinerlei Erwärmung sich bemerkbar macht — und im Falle des Acetons Äther; trennt die ätherische Schicht und trocknet über Chlorcalcium. Dabei findet sehr bald Trübung statt, und auf dem Chlorcalcium setzt sich ein mechanisch leicht abtrennbares, tiefgelbes Pulver (A) ab, das sich identisch mit dem weiter

¹⁾ B. 46, 527 [1913].

²⁾ B. 46, 1051 [1913].

unten erwähnten Produkt A_1 erweist. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man ein ziemlich dickes, nur Spuren Halogen enthaltendes Öl, das beim Fraktionieren im Vakuum zunächst um 100° etwas Δ^1 -Dialin liefert. Die Temperatur steigt dann allmählich über 200° , und bei 240 — 265° destilliert eine zweite Fraktion als äußerst zähes, schwach gelbes, beim Erkalten allmählich zu einem Glas erstarrendes Öl, das sehr annähernd die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$ des Dialins besitzt, zweifellos aber nicht einheitlich ist. Der Kolbenrückstand erstarrt zu einer honiggelben zähen Masse; löst man ihn in Chloroform und setzt Alkohol zu, so scheidet sich ein feines, tiefgelbes Pulver (A_1) ab, das sich mit A identisch erweist.

Zur Reinigung löst man die Verbindung, die zunächst ganz unscharf von 160 — 210° schmilzt, zweimal in Chloroform und fällt mit Alkohol, nimmt sie schließlich in heißem Benzol auf, digeriert kurze Zeit mit Tierkohle, filtriert und spritzt vorsichtig mit Alkohol aus. Man erhält so ein leuchtend gelbes Pulver, das ziemlich scharf, nach geringem Sintern von 212° ab, bei 220° schmilzt und, wie zu erwarten war, wiederum die Zusammensetzung des Dialins besitzt.

0.1124 g Subst.: 0.3782 g CO_2 , 0.0738 g H_2O .

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.31, H 7.69.

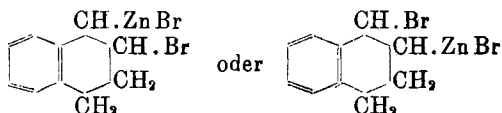
Gef. » 91.76, » 7.30.

Seiner Molekulargröße nach ist es, wie das Verhalten im gefrierenden Benzol zeigt, das annähernd 8-fache Polymere des Dialins.

Benzol: 13.66 g, Subst.: 0.0892 g, Temp.-Erniedr.: 0.034° . — Benzol: 24.58 g, Subst.: 0.0892 g, Temp.-Erniedr.: 0.019° . — Benzol: 24.58 g, Subst.: 0.1566 g, Temp.-Erniedr. 0.026° .

$[C_{10}H_{10}]_8$. Ber. Mol.-Gew. 1040. Gef. Mol.-Gew. 960, 955, 973.

In welcher Weise acht Dialin-Moleküle zu dem komplizierten, so charakteristisch gelb gefärbten Produkt zusammentreten, ist zunächst kaum zu sagen. Was die Rolle des Zinks, resp. des Zinkbromids dabei betrifft, so überzeugten wir uns, daß reines Δ^1 -Dialin zwar verändert wird, wenn man es in ätherischer Lösung längere Zeit mit Brom- oder mit Chlorzink kocht, aber die Veränderung ist nur sehr geringfügig. Wir neigen daher zur Annahme, daß es die im ersten Augenblick gebildeten metallorganischen Komplexe



sind, die sich extramolekular unter Zinkbromid-Abspaltung in bunter Weise verändern können.

Die Frage, wie weit fertig gebildetes \mathcal{A}_1 -Dialin ähnlich dem ihm strukturell recht nahe stehenden Styrol unter dem Einfluß anderer Faktoren zu Polymerisationserscheinungen neigt, und ob unter den eventuellen Produkten dieser Polymerisation auch solche gefunden werden können, die mit den oben geschilderten Fraktionen Ähnlichkeit oder gar Identität zeigen, haben wir zunächst dahin beantwortet, daß das Dialin sich im Gegensatz zum Styrol widerstandsfähig gegenüber dem Licht und der Wärme erweist. Wochenlang dem Tageslichte ausgesetzte Präparate erwiesen sich unverändert, und auch wiederholtes Destillieren veränderte das Dialin nicht; das ist nicht weiter erstaunlich, denn es ist ja bekannt, wie sehr der Ersatz der β -ständigen Wasserstoffatome im Styrol durch Alkylreste [$\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH.R}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH.CR}_2$] seine Beständigkeit steigert. Trotzdem ist es möglich, unter dem Einfluß energischer chemischer Faktoren, und zwar insbesondere durch Schwefelsäure, auch das Dialin zur Polymerisation zu zwingen.

In Anlehnung an den alten Versuch von Königs und Mai¹⁾, denen es gelang, aus Styrol und Eisessig-Schwefelsäure in reichlicher Menge das flüssige »Distyrol«²⁾ zu gewinnen, untersuchten wir zunächst das Verhalten des Dialins einem Gemisch von Schwefelsäure und Eisessig gegenüber, konnten hier aber nur die Bildung schmieriger und zur Untersuchung wenig einladender Produkte feststellen; nicht besser wurde das Resultat, als wir in Anlehnung an Tiffeneaus Vorschrift³⁾ für die Gewinnung des dimeren Methovinylbenzols den Eisessig weglassen und nur mit kalter konz. Schwefelsäure arbeiteten.

Zum Ziele kamen wir erst, als wir Dialin mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff (Petroläther, Benzol usw.) verdünnten. Verfährt man in der Weise, daß man zu einem Gemisch des Dialins mit der 10-fachen Menge des Verdünnungsmittels unter Eiskühlung und energischem Rühren eine dem Dialin gleiche Menge konz. Schwefelsäure langsam zutropfen läßt, so erzeugt jeder Tropfen eine Dunkelfärbung, und es sammelt sich allmählich am Boden des Gefäßes eine dunkle Schicht. Man läßt 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt mit Wasser, treibt das Verdünnungsmittel mit Wasserdampf ab, nimmt den zähen Rückstand mit Äther auf, trocknet und destilliert im Vakuum. Man erhält, ohne Rücksicht darauf, ob man etwa Benzol, Xylol oder, was ebenso gut geht und uns besonders nahe lag, Tetralin als Verdünnungsmittel anwendet, neben einem ganz geringen Vorlauf

¹⁾ B. 25, 2658 [1892]

²⁾ α,γ -Diphenyl- α,β -buten, $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH.CH(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_3$, nach Stobbe und Posniak, A. 371, 287 [1909].

³⁾ A. ch. [8] 10, 145 [1907].

und einem ebensolchen Rückstand ein einheitlich unter 12 mm bei 243–245° siedendes Destillat, dessen Menge nur um ein Geringes kleiner als die Menge des angewandten Dialins ist, und welches stets die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$ des Dialins besitzt.

0.1861 g Sbst.: 0.6320 g CO_2 , 0.1350 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 0.5345 g CO_2 , 0.1128 g H_2O .

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.60, 92.25, » 8.06, 8.01.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich, daß diese Formel, wie ja aus dem Siedepunkt schon geschlossen werden konnte, verdoppelt werden muß.

Benzol: 17.0320 g, Sbst.: 0.3306 g, Temp.-Erniedr.: 0.400°.

$C_{20}H_{20}$. Ber. Mol.-Gew. 260. Gef. Mol.-Gew. 243.

Das Bis-Dialin, wie wir das Produkt demnach nennen wollen, muß seinem einheitlichen Siedepunkt zufolge entweder eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge einander sehr nahe stehender Isomeren darstellen. Die chemische Untersuchung zeigte uns zunächst, daß — im Gegensatz zum Distyrol und analog dem Diinden — das Bis-Dialin vollkommen gesättigt ist, demnach nur den Formeln IV. oder V. entsprechen kann.

Versuche, die möglicherweise hier vorliegenden beiden Isomeren in Form von Derivaten zu trennen, führten uns bis jetzt noch zu keinem günstigen Resultat. Sowohl die Einwirkung von Brom, als auch die von Salpetersäure und von Schwefelsäure ergibt wenig krystallisationsfreudige Produkte, deren Aufarbeitung wir einstweilen zurückgestellt haben, nachdem uns zahllose Versuche gezeigt haben, daß von dieser Seite her eine Klärung der Frage wenig wahrscheinlich ist.

Günstiger erwies sich der Erfolg dauernder Abkühlung; bei sehr langem Verweilen im Eisschrank fängt das Produkt an zu krystallisieren und setzt allmählich eine reichliche Menge farbloser Krystalle ab, die nach scharfem Absaugen und mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol (der sie in der Kälte schwer löst) bei 93° schmelzen, denselben Siedepunkt, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht wie das Robprodukt besitzen.

0.1146 g Sbst.: 0.3892 g CO_2 , 0.0822 g H_2O .

$C_{20}H_{20}$. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.62, » 8.02.

Benzol: 17.3700 g, Sbst.: 0.3344 g, Temp.-Erniedr.: 0.399°.

$C_{20}H_{20}$. Ber. Mol.-Gew. 260. Gef. Mol.-Gew. 241.

Als wir nun dazu übergingen, das Verhalten bei der Dehydrierung zu studieren, zeigte sich zwischen dem festen Bis-Dialin und seinem öligen Begleiter ein bemerkenswerter Unterschied. Wenn

man sie im Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom über Bleioxyd destilliert, so erhält man in beiden Fällen ein partiell fest werdendes Destillat, aus dem durch Wasserdampf kleine Mengen Naphthalin und Tetralin entfernt werden können. Der nicht flüchtige Teil, der halb fest, halb flüssig ist, geht beim Waschen mit wenig kaltem Alkohol in ein festes gelbes Pulver über, das sich in beiden Fällen identisch erweist, bei Anwendung des krystallisierten Ausgangsmaterials aber in weit größerer Menge (60—70%) als bei Anwendung des öligen Produktes (10—20%) entsteht. Die neue Verbindung kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in Form eines feinen gelben Pulvers vom Schmp. 165° gewonnen werden, entsteht der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zufolge aus Bis-Dialin durch einen ähnlichen Austritt von acht Wasserstoffatomen, wie das Naphthalin aus Tetralin gebildet wird, und stellt demnach zweifelsohne das sehr bemerkenswerte Bis-Naphthylen von der Formel VI. oder VII. dar, dessen Analogon in der Benzolreihe ja noch unbekannt ist.

0.1022 g Sbst.: 0.3554 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₂₀H₁₂. Ber. C 95.24, H 4.76.

Gef. » 94.84, 95.16, » 4.67, 5.08.

Benzol: 17.0364 g, Sbst.: 0.1835 g, Temp.-Erniedr.: 0.204°.

C₂₀H₁₂. Ber. Mol.-Gew. 242. Gef. Mol.-Gew., 264.

Daraus nun, daß das bei 93° schmelzende Bis-Dialin in so viel reicherem Maße dehydriert wird, als — unter gleichen Bedingungen — sein öliger Begleiter, schließen wir, daß es nicht kleine, analytisch kaum wahrnehmbare Verunreinigungen sind, die diesen Teil am Festwerden verhindern, sondern daß er — neben noch kleinen Mengen des 93°-Produktes — ein viel schwieriger krystallisierendes Isomeres enthält, das vielleicht aus räumlichen Gründen der Dehydrierung einen Widerstand entgegensetzt.

Unsere Versuche, die aus der Bildung und den Umsetzungen sich mit überaus großer Wahrscheinlichkeit ergebende Konstitution IV. resp. V. der Bis-Dialine durch oxydativen Abbau zu stützen, haben zu dem erwarteten Resultat geführt, daß bei energischer Oxydation (mit Kaliumpermanganat) Phthalsäure gebildet wird; als Zwischenprodukt gelang es uns zweimal, Phthalonsäure (Schmp. 143°) zu fassen, deren Bildung ganz im Einklang mit der Gegenwart des Vieringes ist.

Ob nun das Bis-Dialin auch in den Produkten der Zink-Einwirkung auf das Dibrom-tetralin enthalten ist, vermögen wir nicht mit Sicherheit zu sagen; es ist möglich, daß es in der oben beschriebenen

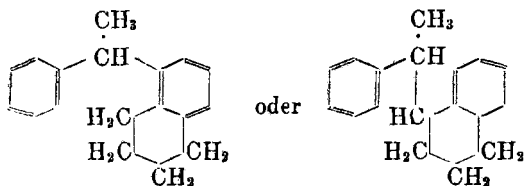
Fraktion 240—265° mit auftritt, es war uns aber nicht möglich, daraus das feste, bei 93° schmelzende Produkt und durch Dehydrierung das Bis-Naphthyliden zu fassen.

In bezug auf das letztere möchten wir bemerken, daß es ebenso wie sich Naphthalin leicht aus Tetralin durch Einwirkung von Schwefel bildet, auch gebildet wird, wenn das Bis-Tetralin mit 2 Atomgew. Schwefel auf 205° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung erhitzt wird. Man löst die Masse in Äther, filtriert von Spuren Schwefel, dunstet ein und krystallisiert aus Alkohol um. Das Produkt schmilzt zwar etwas tiefer (158—160°) und enthält Spuren von Schwefel, dürfte aber für zahlreiche Umsetzungen, die sich bei dem neuartigen Kohlenwasserstoff bieten und die wir in Angriff zu nehmen die Absicht haben, rein genug sein.

Bekanntlich vermag sich Styrol nach den schönen, schon geraume Zeit zurückliegenden Untersuchungen von Krämer und Spilker¹⁾ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere mit Xylol, zu Verbindungen zu vereinigen, für deren Konstitution die Entscheidung zwischen zwei Formeln, z. B.



noch aussteht. Da es uns nicht ausgeschlossen schien, daß auch das *A*¹-Dialin, in gewissem Betrage wenigstens, ähnliche Umsetzungen mit den bei der Bis-Dialin-Darstellung angewandten Verdünnungsmitteln eingehen könnte, haben wir, um über die voraussichtlichen Siedepunkte der in Frage kommenden Kondensationsprodukte einen Anhaltspunkt zu gewinnen, das Styrol und das Tetralin, deren Vereinigungsprodukt:



isomer und ähnlich gebaut sein muß, wie das eventuelle Produkt aus *A*¹-Dialin und Xylol, synthetisch dargestellt. Es bildet sich, wenn man ganz nach der Vorschrift von Krämer und Spilker arbeitet,

¹⁾ B. 23, 3169 [1890]; 24, 2785 [1891].

als ein unter 22 mm bei 221—225° siedendes, nur schwach gefärbtes Öl, das recht zäh ist und auch bei wochenlangem Abkühlen nicht erstarrt.

0.1402 g Sbst.: 0.4691 g CO₂, 0.1097 g H₂O.

C₁₈H₂₀ Ber. C 91.52, H 8.48.

Gef. » 91.26, » 8.69.

Aus der Lage seines Siedepunktes schließen wir, daß ähnliche Produkte in den von uns untersuchten G-mischen von Dialin mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht enthalten sind, beim Dialin also die Selbstkondensation ganz in den Vordergrund tritt.

*Δ*¹-Dialin.

Die Halogen-Entziehung aus dem Dibrom-tetralin mit Hilfe von Magnesium zu versuchen, lag für uns nahe, nachdem wir mehrfach früher die Beobachtung gemacht hatten¹⁾, wie glatt Tribromide, in denen zwei Bromatome benachbart zueinander stehen, nach Grignard unter Bildung ungesättigter Brommagnesiumverbindungen reagieren. In der Tat zeigte sich, daß hier ein Weg gegeben ist, der schnell und quantitativ die Darstellung von *Δ*¹-Dialin aus Dibrom-tetralin gestattet.

Der äußere Verlauf der Reaktion ist völlig der, den man bei gewöhnlichen Umsetzungen nach Grignard beobachtet, nur zeigt sich, daß die Gegenwart von Feuchtigkeit nicht im geringsten stört. Man kann gewöhnlichen statt absoluten Äther verwenden, muß nur durch Ausschütteln mit Wasser etwa vorhandenen Alkohol entfernen; denn dessen Anwesenheit, selbst in kleinster Menge, lähmt die Reaktion völlig. Auch das Dibromid muß daher, falls es mit Chloroform-Alkohol gereinigt worden war, erst völlig getrocknet werden. Zur Entbromung des Dibrom-tetralins löst man es in der etwa fünffachen Menge Äther, trägt von der berechneten Menge (1 Atom) Magnesium einen kleinen Teil ein und regt die Reaktion durch eine Spur Jod an; sie pflegt sich gewöhnlich, nachdem sie in Gang gekommen ist, so energisch zu gestalten, daß zeitweiliges Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser geboten erscheint. In dem Maße wie das Magnesium verbraucht wird, setzt man weitere Mengen portionsweise hinzu und erwärmt erst zum Schluß kurze Zeit auf dem Wasserbade, um die letzten Anteile des Metalls zum Verschwinden zu bringen. Man setzt dann Eiswasser und verd. Säure zu, trocknet die ätherische Schicht und fraktioniert.

¹⁾ B. 44, 1039, 3699 [1911]; 45, 1246 [1912]; 51, 79 [1918]; 52, 1713 [1919].

Das Δ^1 -Dialin verflüchtigt sich unter 15 mm völlig konstant bei 91° und erweist sich als völlig rein erstens durch die Analyse:

0.1392 g Subst.: 0.4725 g CO₂, 0.0992 g H₂O
 C₁₀H₁₀. Ber. C 92.30, H 7.70,
 Gef. > 92.57, > 7.91,

und zweitens dadurch, daß es in Schwefelkohlenstoff-Lösung völlig quantitativ die berechnete Menge Brom verschluckt unter Bildung des bei 70° schmelzenden Ausgangsmaterials.

Die Ausbeute an Δ^1 Dialin, bezogen auf das Dibromid, ist so gut wie quantitativ; bei der Leichtzugänglichkeit des Tetralins und der Einfachheit, mit der sich seine Bromierung und Entbromung durchführen lassen, kann das Δ^1 -Dialin als ein auf diesem Wege ganz besonders leicht zugängliches Produkt bezeichnet werden; es ist so zweifellos viel leichter zugänglich, als auf dem eingangs geschilderten, theoretisch sehr interessanten Wege, den Straus und Lemmel eingeschlagen haben.

Die physikalischen Eigenschaften des Δ^1 -Dialins (Schmp. —8°, $d_4^{21.5} = 0.9963$) fanden wir in Übereinstimmung mit den Angaben der vorerwähnten Forscher. Der Geruch ist viel intensiver als der des Tetralins, das in reinem Zustande nur ganz schwach riecht¹⁾. Daß es Polymerisationseinflüssen viel weniger zugänglich ist als das Styrol, ist bereits im vorbergehenden Abschnitt erwähnt worden.

ac.- α -Oxy- β -brom-tetralin.

In *para*-Stellung durch Alkoxyl substituierte α,β -dibromierte Benzol-Kohlenwasserstoffe (z. B. Anethol, Isosafrol usw.) tauschen bekanntlich, wie wir namentlich durch die Arbeiten von Hell und von Hoering unterrichtet sind, recht leicht das α ständige Bromatom gegen sauerstoffhaltige Reste aus; bei fehlender *para*-Substitution ist, wie z. B. das Styrol-dibromid zeigt, die Beweglichkeit des Broms eine geringere. Daß sie durch Ringschluß wieder steigen würde, war bis zum gewissen Grade allgemein aus dem Verhalten des Brom-Additionsproduktes an Inden zu erwarten, das nach Krämer und Spilker²⁾ recht leicht beim Erwärmen mit alkoholhaltigem Wasser in *ac.- α -Oxy- β -brom-hydrinden* übergeht. Das Dibrom-tetralin setzt sich in der Tat sehr glatt mit Wasser, Alkoholen und organischen Säuren um.

Um zur α -Oxyverbindung zu gelangen, verfährt man am besten nach dem mehrfach von Hoering angewandten Verfahren so, daß man das Dibromid mit der 3 fachen Menge Wasser übergießt, auf

¹⁾ Vergl. J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 1267 [1912].

²⁾ B. 23, 3279 [1880].

dem Wasserbade anwärmt und Aceton bis zur Bildung einer klaren Lösung zugibt (etwa die $4\frac{1}{2}$ -fache Menge des Dibromids). Dann kocht man 7 Stdn. auf dem Wasserbade, destilliert einen großen Teil des Acetons ab und gibt reichlich kaltes Wasser zu, wobei die in der Überschrift genannte Verbindung sich in fast quantitativer Ausbeute als schnell erstarrendes Öl abscheidet. Sie ist, nach dem Abpressen auf Ton, trotz ihrer schwach bräunlichen Farbe und eines geringen anhaftenden scharfen Geruchs (Brom acetone?), fast analysenrein, schmilzt bei 109° und kann für alle weiteren Umsetzungen direkt verwendet werden. Völlig farblos, bei 112° schmelzend, erhält man sie beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol.

0.1468 g Sbst.: 0.2868 g CO_2 , 0.0670 g H_2O , 0.0521 g Br_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OBr}$. Ber. C 52.86, H 4.85, Br 35.24.

Gef. » 53.28, » 5.07, » 35.49.

Das α -Oxy- β -brom-tetralin löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Leitet man in seine Benzollösung Bromwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt einen Tag stehen, konzentriert bei gelinder Wärme und zerreibt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so erhält man das bei 70° schmelzende Dibrom-tetralin.

Behandelt man das Oxybromid mit alkoholischem Kali, so findet unter Bromwasserstoff-Abspaltung die Bildung des Oxyds des Δ^1 -Dialins statt. Wir haben die Untersuchung nach dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt, nachdem wir erfahren haben, daß die Frage von befreundeter Seite¹⁾ schon seit längerer Zeit bearbeitet wird.

Daß im Oxybromderivat des Tetralins die Hydroxylgruppe in α -Stellung zum Benzolkern steht, kann mit Sicherheit auf der einen Seite aus der Konstitution der offenen Hell-Hoeringschen Bromhydrine und auf der anderen Seite aus der Struktur der Alkoxybrom-derivate des Tetralins geschlossen werden.

α -Alkoxy- β -brom-tetraline.

Ganz besonders leicht kann man zu der Reihe der in der Überschrift genannten Verbindungen kommen, denn es genügt, das Dibrom-tetralin mit der 4- bis 5-fachen Menge des gewünschten Alkohols zu übergießen und ohne Zusatz eines bromwasserstoff-bindenden Mittels auf dem Wasserbad zu erwärmen; bei den niederen Alkoholen vollzieht sich die Umsetzung in 4—5 Stdn., die Zeitdauer nimmt bei den höheren Alkoholen zu. Die neuen Verbindungen werden auf Zusatz von Wasser, eventuell nach vorübergehendem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols abgeschieden, in Äther aufgenommen, getrocknet

¹⁾ Von Hrn. Prof. F. Straus.

und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Man erhält sie gewöhnlich schon beim ersten Fraktionieren, in vollkommen einheitlich siedender, reiner Form. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

ac.- α -Methoxy- β -brom-tetralin siedet unter 13 mm bei 151—152°, ist farblos und besitzt schwachen Ester-Geruch.

0.1576 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.0780 g H₂O, 0.0519 g Br.

C₁₁H₁₃OBr. Ber. C 51.77, H 5.39, Br 33.2.

Gef. » 54.84, » 5.49, » 32.93.

ac.- α -Äthoxy- β -brom-tetralin zeigt den Sdp. 171—172° unter 21 mm und ähnelt äußerlich ganz der Methylverbindung.

0.1316 g Sbst.: 0.0415 g Br.

C₁₂H₁₅OBr. Ber. Br 31.37. Gef. Br 31.53.

ac.- α -Amyloxy- β -brom-tetralin erweist sich, wenn man Dibrom-tetralin mit *g*-Amylalkohol¹⁾ 5 Stdn. auf 100° erwärmt, noch nicht ganz rein; vollständig wird die Umsetzung, wenn man die Zeitdauer auf 15 Stdn. erhöht. Zur Isolierung des neuen Äthers kann man am einfachsten so verfahren, daß man den Kolbeninhalt direkt der Destillation im Vakuum unterwirft: nachdem sich der unveränderte Amylalkohol verflüchtigt hat, folgt unter 15 mm bei 175—180° der neue Äther, der schwachen Amylgeruch besitzt und auch nach mehrmaligem Destillieren schwach gelb gefärbt erscheint.

0.1419 g Sbst.: 0.0388 g Br.

C₁₃H₁₇OBr. Ber. Br 26.94. Gef. Br 27.34.

Der Allyläther des Oxy-brom-tetralins, der ganz schwach nach Allylalkohol riecht, bildet sich wiederum leichter als der Amyläther. Sein Siedepunkt liegt unter 11 mm bei 171°.

0.1212 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.649 g H₂O, 0.0346 g Br.

C₁₃H₁₅OBr. Ber. C 58.43, H 5.61, Br 29.96.

Gef. » 57.98, » 5.95, » 30.03.

Er verschluckt in indifferenten Lösungsmitteln (Chloroform, Schwefelkohlenstoff) leicht 1 Mol. Brom, das entstehende Bromid ist aber ölig.

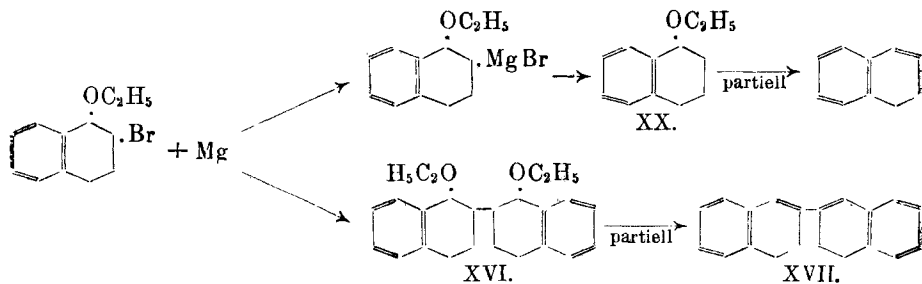
Die Alkoxy-brom-tetraline färben sich, wenn man sie einige Zeit stehen läßt, schwach bräunlich, weder analytisch noch bei der Destillation läßt sich aber eine Zersetzung wahrnehmen. Daß eine solche aber in ganz geringfügigem Maße eintritt, zeigt ihr Verhalten bei derjenigen Reaktion, die zu unserer angenehmen Überraschung sich bei ihnen hat leicht durchführen lassen, nämlich bei der Grignardierung.

¹⁾ Vergl. J. v. Braun und L. Köhler, B. 51, 92 Anm. 2 [1918].

Frisch destilliertes α -Methoxy-, α -Äthoxy- oder α -Amyloxy- β -brom-tetralin reagieren mit Magnesium in trockenem Äther etwa mit derselben Leichtigkeit wie Äthylbromid; schon nach 2-tägigem Stehen ist aber die Umsetzungsfähigkeit, obwohl die Präparate noch völlig farblos sind, merklich herabgesetzt, und läßt man so lange stehen, bis schwache Braunfärbung der gebromten Äther sich bemerkbar macht, so erlischt die Reaktionsfähigkeit ganz. Es war uns leider bisher noch nicht möglich, festzustellen, welche minimalen Zersetzungsprodukte diesen lähmenden Einfluß ausüben.

Den Gang der Reaktion haben wir — und zwar von den in der Einleitung angegebenen Gesichtspunkten aus — am Beispiel der Äthylverbindung näher untersucht. Setzt man sie mit 1 Atom Magnesium um, läßt die Reaktion erst in der Kälte ablaufen und erwärmt zum Schluß etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, so bleibt wie gewöhnlich ein Teil des Metalles unverbraucht, das man wie üblich mit verd. Säure, so erhält man ein flüssiges Reaktionsprodukt, das halogenfrei ist und bei der Destillation im wesentlichen in zwei Teile zerlegt werden kann: einen leichtflüssigen (A), der unter 18 mm bei 97–145° (Hauptmenge 97–100°) siedet, und einen dickflüssigen (B), der sich bei 255–260° verflüchtigt.

A besitzt die Zusammensetzung des Dialins $C_{10}H_{10}$ (92.3 % C, 7.7 % H), das noch mit einem sauerstoff-haltigen Körper vermengt ist (gef. 90.21 C, 8.1 H), B die Zusammensetzung des Bis-Dialins $C_{20}H_{18}$ (93.2 C, 6.98 H), dem gleichfalls ein sauerstoff-haltiges Produkt beigemengt ist (gef. 87.90 C, 7.8 H), und es war uns von vornherein klar, daß es sich hier wohl nur um eine Umsetzung nach dem Schema:



handeln kann.

Die Isolierung der beiden Äther XX. und XVI. in reiner Form gelang uns zwar nicht. Versucht man den Äthyläther des α - α -Tetralols (XX.) durch fraktionierte Destillation herauszuarbeiten, so beobachtet man, wie immer wieder ein niedrig siedender Vorlauf auftritt, so daß der Äther offenbar eine partielle Alkohol-Abspaltung erleidet. Man kann sie leicht vollständig machen, indem man verd.

Schwefelsäure einwirken läßt. Beim Kochen damit verwandelt sich A ziemlich vollständig in β' -Dialin, das wir als solches völlig rein fassen und durch Überführung in das α, β -Dibrom-tetralin charakterisieren konnten.

Überläßt man die Fraktion B längere Zeit in der Kälte sich selber, so scheidet sie einen krystallisierten Stoff ab, der sich leicht durch scharfes Absaugen rein fassen läßt und der sich als einheitliches Bis-Dialin (XVII.) erweist. Das von ihm abgesaugte Öl ist zwar an dem Äther (XVI.) reicher, enthält ihn aber immer noch nicht in einheitlicher Form, so daß auch hier die Reindarstellung nicht möglich war. Wohl aber gelang es — wie bei A —, die Fraktion B durch Kochen mit verd. Schwefelsäure, am besten unter Zusatz von etwas Alkohol, restlos in den doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff (XVII.) zu verwandeln. Er ist fest, in Äther und Alkohol schwer löslich (die alkoholische Lösung fluoresciert violett) und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 156° gewonnen werden.

0.1024 g Subst.: 0.3502 g CO_2 , 0.0670 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. $\gg 93.29$, $\bullet 7.1$.

Zur präparativen Darstellung des β, β' -Bis-Dialins verfährt man sehr einfach in der Weise, daß man das mit verd. Säure zer-setzte Umsetzungsprodukt des gebromten Äthers mit Magnesium, mit Alkohol und etwas Schwefelsäure erwärmt, mit Wasserdampf das Dialin abtreibt und den festen Rückstand von der Wasserdampf-Destillation in heißem Alkohol löst und auskrystallisieren läßt.

Bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol nimmt das Bis-Dialin leicht vier Wasserstoffatome auf und liefert das β, β' -Bis-Tetralin (XIX.), das nach dem Abtreiben des Alkohols fest zurückbleibt und aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 113° krystallisiert.

0.1213 g Subst.: 0.4034 g CO_2 , 0.0917 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$. Ber. C 91.60, H 8.40.

Gef. $\bullet 91.82$, $\gg 8.45$.

Sowohl von diesem Kohlenwasserstoff als auch vom Bis-Dialin aus kann man zum bekannten β, β' -Dinaphthyl (XVIII.) gelangen. Bis-Tetralin liefert ihn, wenn es in der bekannten Weise im rotglühenden Verbrennungsrohr über Bleioxyd destilliert wird. Experimentell viel einfacher ist die Umwandlung des Bis-Dialins in Dinaphthyl, denn sie erfolgt in wenigen Augenblicken bei der Bromierung. Setzt man zu einer Chloroform-Lösung des Bis-Dialins Brom (2 Mol.) zu, so wird dieses momentan verschluckt, sofort setzt aber Bromwasserstoff-

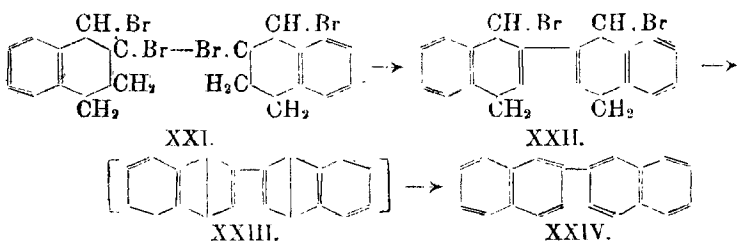
Entwicklung — auch wenn unter Eiskühlung gearbeitet wird — ein und auf Zusatz von Alkohol scheidet sich analysenreines β, β' -Dinaphthyl vom Schmp. 186° in theoretischer Menge ab.

0.1378 g Subst.: 0.4779 g CO_2 , 0.0697 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$. Ber. C 94.49, H 5.51.

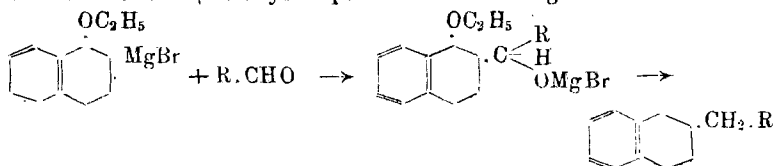
Gef. » 94.58, » 5.62.

Es ist bemerkenswert, wie wenig stabil, im Vergleich zum α, β -Dibromtetralin, das zunächst entstehende Tetrabromid (XXI.) ist. Zweifellos hängt dies mit der tertiären Stellung der zwei unter den vier Bromatomen und mit der Tendenz zum Austritt von 2 Mol. HBr zusammen:



Das so zunächst zu erwartende Produkt XXII. wird dann leicht weiteren Bromwasserstoff abgeben und — wohl über ein der Verbindung XIXa. analoges Zwischenprodukt XXIII. — bestrebt sein, den aromatischen Typus XXIV. herzustellen.

In der Hoffnung, die bei der Grignardschen Reaktion leider nicht zu fassenden Ather des α, α -Tetralols vielleicht durch Reduktion der α -Alkoxy- β -brom-tetraline gewinnen zu können, haben wir diese der Einwirkung einer Reihe von Reduktionsmitteln unterworfen. Auf die zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuche möchten wir hier, da sie einstweilen noch zu keinem Erfolg geführt haben, nicht näher eingehen und nur bemerken, daß wir bei unseren Versuchen z. T. (z. B. bei der Einwirkung von Zink und Alkohol) die Verbindungen unverändert zurückbekamen, z. T. (z. B. bei der katalytischen Hydrierung) ging die Reduktion bis zum Tetralin, z. T. (bei Anwendung von Zink und Salzsäure) lieferte sie Dialin oder seine Polymerisationsprodukte. Bezüglich der Umsetzung grignardierter Alkoxy-brom-tetraline mit carbonyl-haltigen Verbindungen haben wir uns zunächst nur durch orientierende Versuche überzeugt, daß sie — wenn auch mit gewissen experimentellen Schwierigkeiten — durchführbar ist, so daß es auf diesem Wege voraussichtlich möglich sein wird, in das Gebiet zahlreicher β -Alkyl-naphthaline einzudringen:



Auch die zahlreichen anderen Umsetzungen der gebromten Äther, insbesondere den leicht vor sich gehenden Austausch des Halogens gegen Reste organischer Basen, möchten wir auf eine spätere Mitteilung verschieben.

α -Acetoxy- β -brom-tetralin (XIII., R = CH₃).

Während ein längeres Behandeln von Dibrom-tetralin mit Eisessig unter Zusatz von Kaliumacetat zu einem Ersatz der beiden Bromatome durch Essigsäure-Reste führt¹⁾, läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten das β -ständige Brom intakt erhalten. Zur Darstellung der in der Überschrift genannten Verbindung trägt man Dibrom-tetralin (1 Tl.) in eine heiße Lösung von geschmolzenem Kaliumacetat (1 Tl.) in Eisessig (4 Tle.) ein, erwärmt schnell zum Sieden — dabei findet momentan Trübung und Abscheidung von Bromkalium statt — und erhält 3–4 Min. in schwachem Sieden. Die schnell abgekühlte Masse liefert auf Zusatz von kaltem Wasser in fast quantitativer Ausbeute ein schnell erstarrendes Öl, das schon sehr rein ist und bei 91–92° schmilzt. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, der die Verbindung ziemlich leicht in der Wärme, schwer in der Kälte löst, genügt, um sie analysenrein zu liefern. Sie stellt farblose, glänzende Nadeln dar und schmilzt bei 95–96°.

0.1410 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.0648 g H₂O, 0.0414 g Br.

C₁₂H₁₀O₂Br. Ber. C 53.5, H 4.83, Br 29.74.

Gef. » 53.23, » 5.10, » 29.36.

Bei kurzem Digerieren mit einem Gemisch von rauchender Salzsäure und Alkohol bei 50–60° tritt Äthylacetat-Geruch auf, und durch Zusatz von Wasser fällt α -Oxy- β -brom-tetralin aus.

Tetralin und Chlor.

Das α,β -Dichlor-tetralin scheint sich genau so leicht wie das Dibrom-tetralin zu bilden; da es aber nicht krystallisierte, konnten wir es nicht in analysenreiner Form fassen. Leitet man Chlor bei 100° in Tetralin so lange ein, bis die Gewichtszunahme zwei Atomen entspricht, so erhält man nach dem Aufnehmen in Äther, Waschen mit Wasser und Abdestillieren des Äthers ein Öl, das auch nach tagelanger Abkühlung nicht erstarrt. Beim Fraktionieren liefert das Öl bei ganz geringfügiger Chlorwasserstoff-Abspaltung unterhalb von 150° (20 mm) eine Spur Vorlauf, bei 155–160° eine Hauptfraktion A (ca. 70% der Theorie) und einen bis über 200° — zum Schluß unter Zersetzung — siedenden Rückstand. A kommt in der Zusammen-

¹⁾ Eine Weiterverfolgung des Gegenstandes gaben wir auf, als wir von ähnlichen, von Hrn. Prof. Straus in Angriff genommenen Versuchen erfuhr.

setzung dem Dichlor-tetralin sehr nahe, enthält aber noch Verunreinigungen, von denen es sich auch durch wiederholtes Destillieren nicht befreien läßt.

0.1918 g Sbst.: 0.0656 g Cl.

$C_{10}H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 35.32. Gef. Cl 34.2.

Daß es tatsächlich α,β -Dichlor-tetralin enthält, konnten wir dadurch zeigen, daß wir daraus durch Eintropfen bei 60° in mit Zinkfeile versetzten Alkohol¹⁾ in erheblicher Menge (bis zu 50%) reines Δ^1 -Dialin gewinnen konnten. Immerhin scheint uns für die präparative Darstellung des Dialins das unreine Dichlor-tetralin viel weniger geeignet als das Dibrom-tetralin zu sein. Auch bei der Behandlung mit Wasser und mit Eisessig konnten wir die Reaktionsprodukte — die chlorhaltigen Analoga von XII. und XIII. — nur in öligor Form fassen, vermutlich deshalb, weil das Ausgangsmaterial nicht den nötigen Reinheitsgrad besaß²⁾.

75. Julius v. Braun und Karl Moldänke:

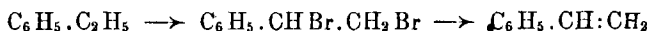
Styrol aus Äthyl-benzol.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1921.)

Als gewöhnliches Ausgangsmaterial für die Darstellung des Styrols kann man den Benzaldehyd betrachten; denn die aus dem Benzaldehyd darstellbare Zimtsäure wird entweder durch Trockendestillation oder nach Anlagerung von Brom- resp. Jodwasserstoff durch Behandlung mit Soda in den ungesättigten Kohlenwasserstoff verwandelt.

Die in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen über das Verhalten des Tetralins bei der Bromierung und nachfolgenden Brom-Entziehung ließen uns der Frage näher treten, ob nicht auch das Äthyl-benzol auf dem Wege:



sich bequem in Styrol verwandeln ließe. Das ist, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, in der Tat der Fall, und da das Äthyl-benzol zu den Präparaten gehört, die in einem Unterrichtslaboratorium in der Regel dargestellt werden und stets vorrätig zu sein pflegen, so

¹⁾ Vergl. S. 604.

²⁾ Das β,β' -Dichlor tetralin ist einer kürzlich von Waser (B. 49, 1202 [1916]) gemachten Beobachtung zufolge in reinem Zustande fest; vermutlich wird man, vom Δ^1 -Dialin ausgehend, auch zu ganz reinem α,β -Dichlor-tetralin gelangen können; in präparativer Hinsicht ist dies aber im Sinne der Ausführungen auf S. 611 ohne besonderes Interesse.