

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:

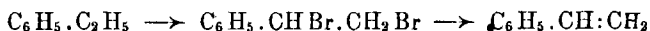
Styrol aus Äthyl-benzol.

[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.

dürfte die Gewinnung von Styrol auf diesem Wege in präparativer Hinsicht nicht ohne Interesse sein.

Die Bromierung von Äthyl-benzol zu $[\alpha, \beta\text{-Dibrom-äthyl}]$ -benzol nach der alten Vorschrift von Radziscewski¹⁾ verläuft sehr glatt. Läßt man im Ölbade bei 145—155° zu Äthyl-benzol 2 Mol. Brom zutropfen — bei 50 g Äthyl-benzol und 140 g Brom sind dazu 1½ Stdn. erforderlich — und destilliert sofort, so geht alles völlig konstant unter 19 mm bei 133° als farblose, schnell zu einer farblosen Krystallmasse (Schmp. 72°) erstarrende Flüssigkeit über; die Ausbeute beträgt 110 g = 90 %.

In ätherischer Lösung setzt sich das Produkt, das gar nicht weiter gereinigt zu werden braucht, mit Magnesium (1 At.) so leicht um, daß zeitweiliges Kühlen mit Wasser nötig ist; auch muß das Metall am besten portionsweise zugegeben werden. Zum Schluß erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade, wobei nur ein ganz kleiner Rest des Magnesiums unverändert zurückbleibt, und isoliert das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise. Beim Fraktionieren verflüchtigen sich 70 % (fast 30 g aus 110 g Dibromid) unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes (B) bei 145—150° (mit kleinem Nachlauf bis 160°) und gehen beim nochmaligen Destillieren scharf beim Siedepunkt des Styrols (146°) über.

0.1248 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0886 g H₂O.

C₈H₈. Ber. C 92.23, H 7.76.

Gef. » 92.09, » 7.89.

Die Reinheit des Produktes kontrollierten wir noch durch quantitativen Übergang mit der berechneten Menge Brom in $[\alpha, \beta\text{-Dibrom-äthyl}]$ benzol vom Schmp. 72°.

Der Rückstand B erweist sich schwach bromhaltig, erstarrt teilweise beim Erkalten und scheint u. a. das sog. »flüssige Distyrol« zu enthalten; sein Vorhandensein stört die Herausarbeitung des Styrols nicht im geringsten.

Dem Zink gegenüber verhält sich das Dibromäthyl-benzol ganz ähnlich wie das Dibrom-tetralin. Arbeitet man in ätherischer oder acetonischer Lösung, so findet eine genau so lebhaftete Umsetzung statt, und die Lösungen färben sich gelb bis braun. Verarbeitet man die Reaktionsprodukte, so erweisen sie sich fast frei von Brom, liefern aber beim Destillieren unterhalb von 200° nur minimale Mengen Styrol; der Rest ist, wie beim Dibrom-tetralin, in hochsiedende Polymerisationsprodukte des Styrols — vielleicht Gemenge von Distyrol und Metastyrol — verwandelt.

¹⁾ B. 6, 493 [1873].