

Über die Darstellung einiger p-substituierter Styrolerivate

Von

Dietrich Braun und Hans-Georg Keppler*

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Oktober 1963)

Es wird die Darstellung von p-Isopropylstyrol und p-(β -Bromäthyl)-styrol aus den entsprechenden Methylaryl-carbinolen beschrieben. Ausgehend von p-(β -Bromäthyl)-styrol sind p-Äthynylstyrol und p-Divinylbenzol zugänglich. Ferner wird über einige Untersuchungen zur Dehydratisierung von Methylaryl-carbinolen berichtet, wobei verschiedene, z. T. bisher unbekannte Di- α -aryl-äthyl-äther isoliert wurden.

I. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über Pfropf-Copolymerisationen beschäftigten wir uns mit der Darstellung von hierfür als Ausgangssubstanzen geeigneten monomeren Styrolerivaten. Dabei kommt es darauf an, daß diese Monomeren Substituenten besitzen, die sich leicht in polymerisationsauslösende oder polymerisationsfähige Gruppen überführen lassen. Es erschien hierzu interessant, die Darstellung von p-Isopropylstyrol und p-(β -Bromäthyl)-styrol zu untersuchen, da die Isopropylgruppe durch Oxydation und die β -Bromäthylgruppe durch Dehydrobromierung im genannten Sinne modifizierbar sind; ferner sollten p-Äthynylstyrol und p-Divinylbenzol vom p-(β -Bromäthyl)-styrol aus zugänglich sein.

II. Darstellung von Styrolerivaten

1. p-Isopropylstyrol

Da wir vor allem an polymeren p-Isopropylstyrolen interessiert waren, versuchten wir zunächst, in die Benzolringe des Polystyrols Isopropylgruppen einzuführen. In Gegenwart von Aluminiumchlorid ge-

* Teil der Dissertation *H.-G. Keppler*, Darmstadt 1962.

lingt diese *Friedel—Crafts*-Reaktion mit Isopropylchlorid¹, entsprechend den Angaben von *D. J. Metz* und *R. B. Mesrobian*². Wir stellten dabei fest, daß das Reaktionsprodukt im Gegensatz zu der faserigen Beschaffenheit der Ausgangsverbindung (Polystyrol III, BASF) sehr feinpulvrig war. Dies dürfte auf einen teilweisen Abbau des Polymeren zurückzuführen sein, hervorgerufen durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids. Die so dargestellten Poly-p-isopropylstyrole wiesen stets eine gelbliche Färbung auf, die auch nach mehrmaligem Umfällen noch vorhanden war. Infolgedessen konnte der Umsatz (Gehalt an Isopropylgruppen bzw. Isopropylstyrol-Grundbausteinen) nicht UV-spektroskopisch bestimmt werden, da die gefärbten Nebenprodukte eine zusätzliche, störende Absorption zur Folge hatten. Es schien auch nicht ratsam, die Umsatzbestimmung auf die bei der Alkylierung freigewordene Menge an Chlorwasserstoff zu beziehen².

Wir untersuchten deshalb die Darstellung von monomerem p-Isopropylstyrol³, dessen Homopolymerisate oder Copolymerisate mit Styrol einen vorausberechenbaren Anteil an Isopropylgruppen besitzen. Als Ausgangssubstanz diente Cuminaldehyd, der durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in Methyl-(p-isopropyl-phenyl)-carbinol überging; die anschließende Abspaltung von Wasser lieferte p-Isopropylstyrol.

Nach *A. Klages* und *R. Keil*³ soll bei der Destillation des Carbinols direkt p-Isopropylstyrol entstehen, d. h. die Wasserabspaltung müßte dann während der Destillation erfolgen. Diese Angaben konnten bei eigenen Versuchen in keinem Fall bestätigt werden, was auch mit Befunden von *P. Dreifuß* und *N. T. Notley*⁴ übereinstimmt. Die Dehydratisierung wurde daher zunächst in der sonst üblichen Weise⁵ mit festem Kaliumhydrogensulfat vorgenommen; dabei ließen sich aber keine reproduzierbaren Ausb. (20—54% d. Th.) erreichen. Die Dehydratisierung gelang jedoch einfach auf eine andere Art (Beschreibung siehe Teil III); dabei wurde p-Isopropylstyrol in 82% Ausbeute erhalten. Auch *P. Dreifuß* und *N. T. Notley*⁴ hatten Schwierigkeiten bei der Dehydratisierung mit KHSO_4 ; sie führten daraufhin die Wasserabspaltung mit konz. Schwefelsäure durch und erhielten p-Isopropylstyrol in 10% Ausbeute.

2. p-(β -Bromäthyl)-styrol

p-(β -Bromäthyl)-styrol wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Wir interessierten uns für diese Verbindung, da die β -Bromäthyl-

¹ *A. J. Vogel*, J. Chem. Soc. [London] **1943**, 638.

² *D. J. Metz* und *R. B. Mesrobian*, J. Polymer Sci. **16**, 345 (1955).

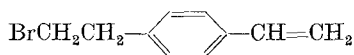
³ *A. Klages* und *R. Keil*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1640 (1903).

⁴ *P. Dreifuß* und *N. T. Notley*, J. Polymer Sci. **28**, 611 (1958).

⁵ *A. Brooks*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1295 (1944).

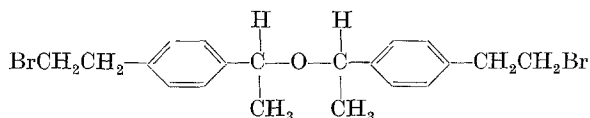
gruppe durch Dehydrobromierung in eine Vinylgruppe übergeführt werden kann. Aus Polymeren des p-(β -Bromäthyl)-styrols sollten sich daher Polystyrole mit p-ständigen Vinylgruppen herstellen lassen. Aus dem Monomeren sind p-Äthynlstyrol und p-Divinylbenzol zugänglich.

Aus β -Phenyläthylalkohol entsteht mit Bromwasserstoffsäure β -Phenyläthylbromid⁶. Dieses liefert in einer *Friedel—Crafts-Reaktion* mit Acetylchlorid p-(β -Bromäthyl)-acetophenon⁷, das bei der Reduktion nach *Meerwein—Ponndorf* in Methyl-[p-(β -bromäthyl)-phenyl]-carbinol übergeht. Durch Dehydratisierung (vgl. Teil III) des Carbinols wird p-(β -Bromäthyl)-styrol



in 85% Ausbeute erhalten; es ist eine wasserhelle, polymerisierbare Flüssigkeit (Sdp._{0,15} = 76°C), die durch IR-Spektrum, Analyse und Derivate charakterisiert wurde.

Die Ausbeuten an Methyl-[p-(β -bromäthyl)-phenyl]-carbinol bei der *Meerwein—Ponndorf-Reduktion* schwankten bei den einzelnen Versuchen, und es gelang nicht, mehr als 60—70% d. Th. zu isolieren. Bei allen Versuchen blieb bei der Destillation des Rohcarbinols ein gelb gefärbter, klebrig-zäher Rückstand übrig, der sich aus Äthanol umkristallisieren ließ und eine weiße kristalline Substanz lieferte (Schmp. 114,5°C). Diese Substanz wurde als Di-[α -(p- β -bromäthyl-phenyl)-äthyl]-äther



identifiziert. Der bisher nicht bekannte Äther ist identisch (Mischschmp., Spektren) mit dem bei der Dehydratisierung von Methyl-[p-(β -bromäthyl)-phenyl]-carbinol zu p-(β -Bromäthyl)-styrol als wahrscheinliche Zwischenstufe auftretenden Äther, der bei Dehydratisierungsversuchen isoliert wurde.

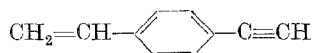
Unter den Bedingungen der *Meerwein—Ponndorf-Reduktion* geht also ein Teil des gebildeten Carbinols in den symmetrischen Äther über. Das IR-Spektrum des Rohcarbinols zeigte die für diesen Äthertyp charakteristischen Bande bei 10,52 μ = 950 cm^{-1} (vgl. Teil IV). Reine Methyl-aryl-carbinole und Styrole besitzen an dieser Stelle des IR-Spektrums keine Absorptionsbanden, was an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden konnte.

⁶ K. H. Slotta und W. Altner, Ber. dtsh. Chem. Ges. **64**, 1515 (1931).

⁷ L. Foremann und M. McElwain, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1435 (1940).

3. p-Äthynylstyrol

Durch Bromaddition an die Vinylgruppe des p-(β -Bromäthyl)-styrols erhält man p-(β -Bromäthyl)-styroidibromid (Schmp. 60°C), das durch Dehydrobromierung mit methanol. Kalilauge in p-Äthynylstyrol

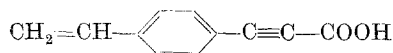


übergeht.

p-Äthynylstyrol ist eine wasserhelle, anisartig riechende Flüssigkeit (Sdp.₉ = 77—78°C), die durch IR-Spektrum, Analyse und ein Derivat identifiziert wurde. Das IR-Spektrum dieser Verbindung wurde mit den IR-Spektren von Phenylacetylen und Styrol verglichen.

Die Banden bei 3,015 μ = 3305 cm^{-1} ($\equiv\text{CH}$ -Valenzschwingung) und bei 4,82 μ = 2075 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung) beweisen das Vorhandensein der Äthynylgruppe im Molekül. Im IR-Spektrum des Phenylacetylens liegen die entsprechenden Banden bei 3,07 μ = 3260 cm^{-1} und bei 4,82 μ = 2075 cm^{-1} . Die Bande bei 6,12 μ = 1634 cm^{-1} ist der CH-Valenzschwingung der Vinylgruppe zuzuordnen, während die CH_2 -Deformationsschwingung der Vinylgruppe durch die Bande bei 7,15 μ = 1400 cm^{-1} angezeigt wird. Im IR-Spektrum des Styrols liegen die entsprechenden Banden bei 6,10 μ = 1636 cm^{-1} und bei 7,15 μ = 1400 cm^{-1} . Von den Ringschwingungen des Benzolringes dürften folgende Banden resultieren: 6,02 μ = 1510 cm^{-1} , 8,95 μ = 1117 cm^{-1} , 9,8 μ = 1020 cm^{-1} , 10,1 μ = 990 cm^{-1} . Die von der p-Substitution herrührende Ringschwingung ist an der Bande bei 11,82 μ = 845 cm^{-1} zu erkennen.

Durch Einführung von Lithium mit vernetztem Poly-p-lithiumstyrol⁸ und anschließende Carbonisierung des Reaktionsproduktes entstand p-Vinylphenyl-propionsäure (Schmp. 139—140°C).



G. Greber und G. Egle⁹ berichteten ebenfalls über die Darstellung von p-Äthynylstyrol. Als Ausgangsverbindung diente ihnen p-(β -Chloräthyl)-acetophenon, das mit PCl_5 in p-(β -Chloräthyl)- α -chlorstyrol überging, dessen Dehydrochlorierung p-Äthynylstyrol zugänglich machte. Die angegebenen Daten (Siedepunkt, Brechungsindex) stimmen mit denen unseres Präparates überein. — Die Darstellung von o-Äthynylstyrol durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus o-Bis-(α,β -di-bromäthyl)-benzol wird von Miller¹⁰ beschrieben.

⁸ D. Braun und E. Seelig, Angew. Chem. **74**, 694 (1962).

⁹ G. Greber und G. Egle, Makromol. Chem. **54**, 119 (1962).

¹⁰ J. J. Miller, J. org. Chem. **26**, 3583 (1961).

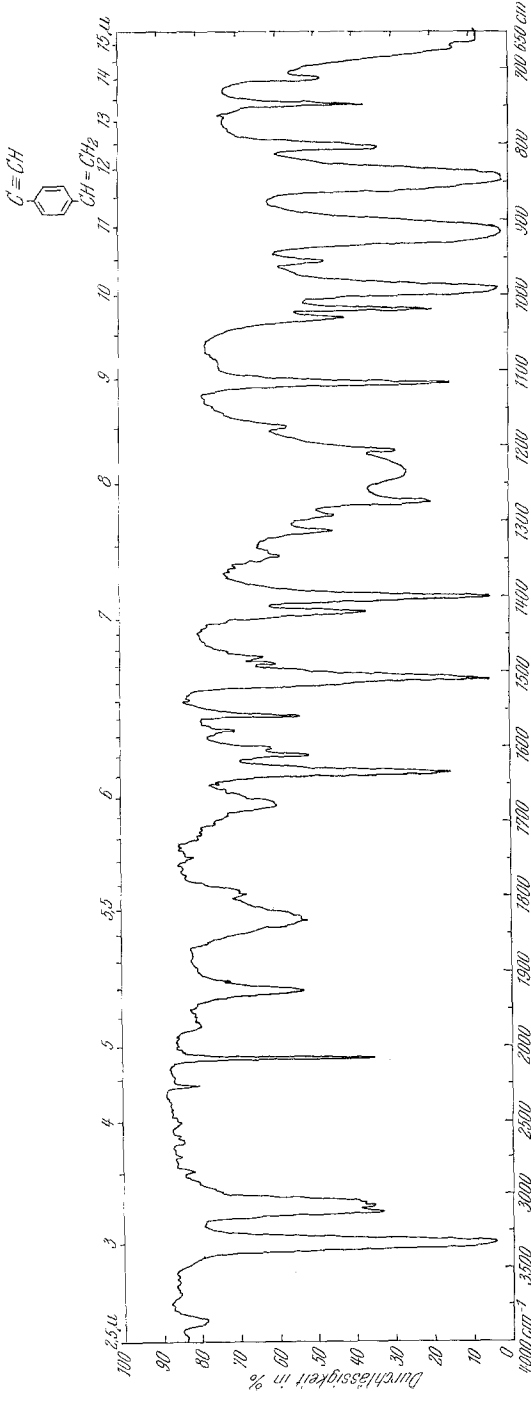


Abb. 1. IR-Spektrum von p-Äthynylstyrol (Aufnahme in Substanz, Schichtdicke ca. 30 μ)

4. *p*-Divinylbenzol

Nach den in der Literatur (Zusammenfassung¹¹) angegebenen Methoden zur Darstellung von *p*-Divinylbenzol ist diese Verbindung rein nur mit schlechten Ausbeuten zugänglich. Dies veranlaßte uns, die Dehydrobromierung von *p*-(β -Bromäthyl)-styrol zu untersuchen, wobei *p*-Divinylbenzol in einem Reaktionsschritt gebildet wird. Die Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgte mit methanol. Kalilauge bei 50°C. Die Aufarbeitung des Rohproduktes durch Destillation lieferte jeweils nur geringe Ausbeuten an *p*-Divinylbenzol, da der größte Teil durch Polymerisation verlorenging. Umkristallisation des Rohproduktes führte ebenfalls nicht zum Ziel. Als äußerst vorteilhaft erwies sich die Reinigung durch Chromatographie über neutrales Aluminiumoxyd. Das rohe *p*-Divinylbenzol wurde als Lösung in Petroläther aufgegeben; die gelb gefärbten Verunreinigungen setzten sich dabei in ringförmigen Zonen im oberen Teil der Säule ab. Nach dem Einengen des Eluats blieb *p*-Divinylbenzol in 80% Ausbeute [bezogen auf *p*-(β -Bromäthyl)-styrol] zurück, das nach dem Abpressen auf Ton einen Schmp. von 30°C hatte. Im Gaschromatogramm konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden.

III. Untersuchungen über die Dehydratisierung von Methyl-aryl-carbinolen

Schwierigkeiten bei der Dehydratisierung von Methyl-(*p*-isopropylphenyl)-carbinol mit festem Kaliumhydrogensulfat waren der Anlaß, diese Reaktion genauer zu untersuchen. Es ist bekannt, daß saure Reaktionsmedien die Dehydratisierung fördern. Aus einer Reihe unter diesem Gesichtspunkt durchgeführter Versuche wird im folgenden über die dabei als besonders günstig ermittelten Reaktionsbedingungen berichtet.

Eine 25proz. Lösung des betreffenden Carbinols in wassergesättigtem Äther wird mit 10 Gew. % (bezogen auf das Carbinol) KHSO_4 ca. 10 Stdn. stehengelassen, das Kaliumhydrogensulfat abfiltriert und der Äther abdestilliert. Beim Erhitzen des so vorbehandelten Carbinols auf 130°C (bei 60 Torr) findet eine zügige Wasserabspaltung statt, die nach etwa 30 Min. beendet ist. Anschließend wird der Druck erniedrigt und die Badtemperatur entsprechend dem Siedepunkt des betreffenden Styrols eingestellt. Bei der Darstellung von *p*-Isopropylstyrol, *p*-Chlorstyrol, *p*-Bromstyrol und *p*-(β -Bromäthyl)-styrol betragen die Ausbeuten ca. 80%. Die Darstellung der Styrole läßt sich vereinfachen und die Gesamtausbeute erhöhen, wenn man auf die Isolierung der Carbinole verzichtet und statt dessen die äther. Lösungen der Rohcarbinole verwendet.

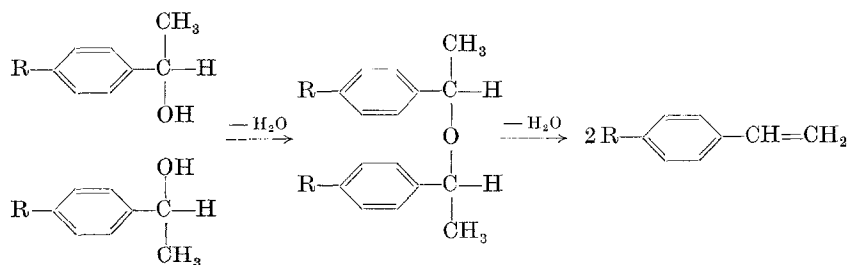
¹¹ G. Naumann, J. prakt. Chem. [4] 1, 277 (1955).

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ermöglicht die angegebene Dehydratisierungsvorschrift eine äußerst schonende Wasserabspaltung aus Methyl-aryl-carbinolen, da die Reaktionstemperatur (130°C) wesentlich niedriger ist als die bei der Verwendung von festem Kaliumhydrogensulfat erforderliche (ca. 200°C)

Das eigentliche katalytische Agens dürften Spuren von Schwefelsäure sein, welche in die Lösung des Methyl-aryl-carbinols in wassergesättigtem Äther übergehen. In wassergesättigtem Äther, der unter den bereits beschriebenen Bedingungen — jedoch ohne Zusatz eines Methyl-aryl-carbinols — über KHSO_4 stengelassen wurde, konnten durch potentiometrische Titration mit 0,1 *n*-NaOH $3 \cdot 10^{-4}$ Säureäquivalente pro Liter nachgewiesen werden. Bezieht man dieses Ergebnis auf Schwefelsäure, so entspricht es 14,7 mg pro Liter Äther. Ergänzend hierzu wurde festgestellt, daß die Wasserabspaltung unterbleibt, wenn die zur Dehydratisierung vorbereitete Lösung des Methyl-aryl-carbinols in wassergesättigtem Äther vorher mit 1 *n* NaOH geschüttelt wird.

IV. Über die Bildung symmetrischer Äther bei der Dehydratisierung von Methyl-aryl-carbinolen

Hinweise aus der Literatur und Erfahrungen bei eigenen Versuchen führten zu der Fragestellung, ob die Dehydratisierung von Methyl-aryl-carbinolen möglicherweise zweistufig verläuft. Danach würde aus zwei Molekülen Carbinol unter Abspaltung von einem Mol Wasser ein symmetrischer Äther entstehen, der dann seinerseits unter Abspaltung von Wasser in zwei Moleküle des Styrols übergeht.

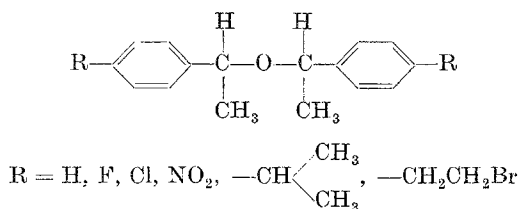


W. Kleeberg und G. Suchard¹² isolierten Äther des angegebenen Typs bei der Dehydratisierung von Methyl-aryl-carbinolen mit festem Kaliumhydrogensulfat oder p-Toluolsulfonsäure; auch andere Autoren¹³ be-

¹² W. Kleeberg und G. Suchard, Naturwiss. **44**, 584 (1957).

¹³ P. Mastagli und C. de Fournas, C. R. hebdom. Sé. Acad. Sci. **248**, 1352 (1959); A. J. Castro, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5311 (1950); R. Descamps, Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 139 (1924).

richteten über das Auftreten von Di- α -aryl-äthyl-äthern im gleichen Zusammenhang. Bei der Dehydratisierung von Methyl-(p-fluorphenyl)-carbinol unter den oben angegebenen Bedingungen (wassergesätt. Äther/KHSO₄) entstand nicht das erwartete p-Fluorstyrol, sondern der bisher nicht bekannte Di-[(p-fluorphenyl)-äthyl]-äther. Offensichtlich verlief hier die Dehydratisierung nur bis zur Stufe des Äthers, der unter diesen Bedingungen stabil ist. Dieser Befund war der Anlaß, die Isolierung weiterer Äther zu versuchen. Die Dehydratisierung anderer Carbinole lieferte bei derselben Temperatur (130°C) direkt die betreffenden Styrole [p-Isopropyl-, p-Chlor-, p-Brom-, p-(β -Bromäthyl)-styrol und Styrol]. Führt man jedoch die Dehydratisierung unter sonst gleichen Bedingungen bei ca. 95°C durch, so lassen sich die entsprechenden Äther aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Auf diese Weise wurden folgende Äther dargestellt und durch Analyse und IR-Spektren charakterisiert:



Wir halten es daher für sehr wahrscheinlich, daß Äther dieses Typs als Zwischenstufen bei der Dehydratisierung von Methyl-aryl-carbinolen zu den entsprechenden Styrolen auftreten. Eine experimentelle Stütze dieser Auffassung ist in folgendem Versuch zu erblicken: Die bei 130°C zu den Styrolen führende Dehydratisierung von Methyl-phenyl-carbinol und von Methyl-(p-chlor-phenyl)-carbinol wurde vorzeitig nach 10 Min. abgebrochen. Neben Carbinol (Hauptmenge) und Styrol bzw. p-Chlorstyrol enthielt das Reaktionsgemisch die entsprechenden Äther. — Als Beispiel für die Dehydratisierung der beschriebenen Äther wurde aus dem Di-[α -(p- β -bromäthyl-phenyl)-äthyl]-äther durch Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat p-(β -Bromäthyl)-styrol hergestellt.

V. IR-Spektren von Di- α -aryl-äthyl-äthern

Die IR-Spektren aller dargestellten Äther zeigen bei $10,52 \mu = 950 \text{ cm}^{-1}$ eine scharfe Bande, die weder in den Spektren der betreffenden Carbinole noch in denen der Styrole vorkommt. Abb. 2 enthält einen Ausschnitt aus den IR-Spektren von Methyl-phenyl-carbinol, Di- α -phenyl-äthyl-äther und Styrol zwischen 1100 und 900 cm^{-1} . Die Zusammenstellung der Spektren macht deutlich, daß die Bande bei $10,52 \mu = 950 \text{ cm}^{-1}$ für diese Äthergruppierung typisch ist und als charakteristisch angesehen werden kann.

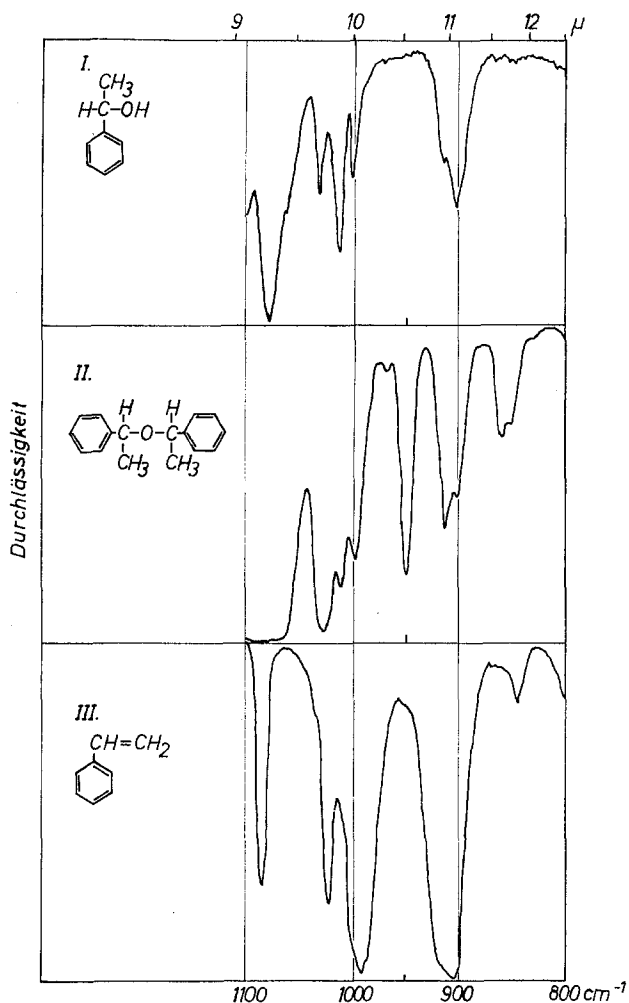


Abb. 2. Ausschnitte aus den IR-Spektren von Methyl-phenyl-carbinol (I), Di- α -phenyl-ethyl-äther (II) und Styrol (III). (Aufnahme in Substanz, Schichtdicke ca. 30 μ)

Experimenteller Teil

1. Methyl-(*p*-isopropyl-phenyl)-carbinol

Zu einer Grignard-Lösung aus 2 g (= 0,082 g-Atom) Magnesiumspänen und 10,4 g (= 0,074 Mol) CH_3J in 40 ml absol. Äther wurden 10 g (= 0,068 Mol) Cuminaldehyd langsam zugetropft. Anschließend wurde 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt und der Reaktionsansatz in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausb.: 8,9 g (= 80% d. Th.) ($\text{Sdp.}_{11} = 123^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5139$).

2. *p*-Isopropylstyrol

13 g (= 0,784 Mol) Methyl-(*p*-isopropyl-phenyl)-carbinol wurden nach der im Abschn. III beschriebenen Methode dehydratisiert. Das *p*-Isopropyl-

styrol ging bei 12 Torr zwischen 85 und 86°C über. Ausb.: 9,6 g (= 82,8% d. Th.); $n_D^{20} = 1,5290$.

3. *p*-(β -Bromäthyl)-acetophenon

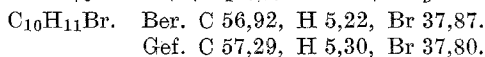
In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer wurden 144 g $AlCl_3$, 520 ml CS_2 und 82 ml Acetylchlorid vorgelegt. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren wurde eine Mischung von 215 g (= 1,16 Mol) β -Bromäthylbenzol⁶ und 167 ml Acetylchlorid so eingetropft, daß die Temperatur im Kolben 0°C nicht überschritt. Danach wurde bei 0°C 3 Stdn. ein schwacher Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet, dann der Kolbeninhalt auf ein Gemisch (4:1) von Eis und konz. HCl gegossen, die wäßrige Phase abgetrennt und 2mal mit je 200 ml CS_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten Schwefelkohlenstofflösungen wurden nacheinander mit 100 ml 2 *n* HCl und 100 ml 2 *n* NaOH ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen, schließlich mit $CaCl_2$ getrocknet. Die Destillation lieferte 131 g (= 50% d. Th.) *p*-(β -Bromäthyl)-acetophenon (Sdp._{0,2} = 121—122°C; $n_D^{20} = 1,5740$).

4. Methyl-(*p*- β -bromäthyl-phenyl)-carbinol

Eine Lösung von 46,6 g (= 0,21 Mol) *p*-(β -Bromäthyl)-acetophenon in 150 ml absol. Isopropylalkohol wurde zu einer Mischung von 46,6 g (= 0,228 Mol) Aluminiumisopropylat und 150 ml Isopropylalkohol zugefügt. Zur Abtrennung des entstehenden Acetons diente eine mit Metallspiralen gefüllte Kolonne. Bei einer Badtemp. von 130—140°C wurde die Reaktion so lange fortgesetzt, bis Proben des Destillates frei von Aceton (Nachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin) waren. Dann wurde der Isopropylalkohol abdestilliert und der Rückstand unter Kühlung langsam mit 200 ml 6 *n* H_2SO_4 versetzt. Die wäßrige Phase wurde 3mal mit je 70 ml Äther, die mit der abgetrennten Schicht des Reaktionsproduktes vereinigten Ätherlösungen nacheinander mit 50 ml 1 *n* NaOH und 3mal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 lieferte die Destillation 31,6 g (= 67,4% d. Th.) Methyl-(*p*- β -bromäthyl-phenyl)-carbinol (Sdp._{0,5} = 139°C) und 9,0 g Rückstand, aus dem durch Umkristallisation aus Äthanol Di-(α -(*p*- β -bromäthyl-phenyl)-äthyl)-äther isoliert wurde.

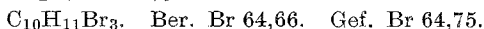
5. *p*-(β -Bromäthyl)-styrol

Darstellung aus 47 g (= 0,205 Mol) Methyl-(*p*- β -bromäthyl-phenyl)-carbinol durch Dehydratisierung nach der unter III angegebenen Vorschrift. Ausb.: 35,2 g (= 81,2% d. Th.) (Sdp._{0,35} = 98°C); $n_D^{20} = 1,5855$.



6. *p*-(β -Bromäthyl)-styroidibromid

35,2 g (= 0,167 Mol) *p*-(β -Bromäthyl)-styrol in 100 ml $CHCl_3$ wurden unter Rühren bei 0°C mit 26,3 g (= 0,167 Mol) Brom in 32 ml $CHCl_3$ durch langsames Zutropfen bromiert. Nach 1,5 Stdn. hinterblieben beim Einengen zur Trockene 59,8 g (= 95,5% d. Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 60°C.



7. *p*-Äthinyln-styrol

15,2 g (= 0,041 Mol) *p*-(β -Bromäthyl)-styroidibromid wurden in 40 ml methanol. KOH (hergestellt aus 100 ml Methanol und 25 g KOH) 3,5 Stdn.

am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Wasser (50 ml) zugegeben, mit 2 *n* H₂SO₄ neutralisiert und zur Lösung der Salze nochmals Wasser zugesetzt. Dann wurde 3mal mit je 50 ml Äther ausgeäthert (Trockenmittel Na₂SO₄). Die Destillation ergab 2,8 g (= 53,5% d. Th.) *p*-Äthynylstyrol (Sdp.₁₀ = 77°C; n_D^{20} = 1,5948).

C₁₀H₈. Ber. C 93,71, H 6,29. Gef. C 93,31, H 6,55.

Derivat: *p*-Vinylphenyl-propionsäure (Schmp. 139—140°C).

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76,72, H 4,68. Gef. C 76,57, H 4,89.

8. *p*-Divinylbenzol

Zu 2,4 g KOH in 10 ml Äthanol wurden 4 g (= 0,019 Mol) *p*-(β-Brom-äthyl)-styrol in 15 ml Äthanol zugefügt; das Reaktionsgemisch wurde 70 Min. auf 50°C (unter N₂) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die äthanol. Phase abgegossen und das abgeschiedene KBr 3mal mit je 25 ml Petroläther (30 bis 40°C) ausgewaschen. Die beiden vereinigten Lösungen wurden mit 1 *n* H₂SO₄ neutralisiert, zur Lösung von Salzen Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die chromatographische Reinigung erfolgte in einer Säule, in die 25 g neutrales Aluminiumoxid mit Petroläther eingeschlämmt worden war. Mit 80 ml Petroläther wurde nachgewaschen. Nach dem Eindampfen hinterblieben 2,2 g (= 89,5% d. Th.) weiße Kristalle, die nach dem Abpressen auf Ton einen Schmp. von 30°C hatten; n_D^{15} = 1,5830.

9. *Di*-(*α*-aryl-äthyl)-äther

Die Lösung des betreffenden Methyl-aryl-carbinols in der dreifachen Menge wassergesättigten Äthers wird mit 10 Gew.-% KHSO₄ 10 Stdn. stehengelassen. Wenn das KHSO₄ abfiltriert und der Äther abdestilliert ist, erfolgt die Wasserabspaltung im allgemeinen bei 60 Torr und bei 95°C binnen ca. 1—2 Stdn. Die Reaktionsdauer kann von Fall zu Fall verändert werden; ferner ist es zweckmäßig, die Reaktionstemp. zu erhöhen, wenn es die Stabilität des gebildeten *Di*-(*α*-aryl-äthyl)-äthers erlaubt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Rückstand in Äther aufgenommen, mit 1 *n* NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die *Di*-(*α*-aryl-äthyl)-äther werden durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

9.1 *Di*-(*α*-phenyl-äthyl)-äther

Temp. 140°C, Dauer 15 Min., Sdp.₁₀ = 145°C, n_D^{20} = 1,5390, Ausb. 43% d. Th.

C₁₆H₁₈O. Ber. C 84,91, H 8,02. Gef. C 84,97, H 8,23.

9.2 *Di*-[*α*-(*p*-fluor-phenyl)-äthyl]-äther

Temp. 130°C, Dauer 30 Min., Sdp._{0,8} = 104°C, n_D^{20} = 1,5134, Ausb. 62% d. Th.

C₁₆H₁₆F₂O. Ber. C 73,4, H 6,10, F 14,50.
Gef. C 73,0, H 6,0, F 14,0.

9.3 *Di*-[*α*-(*p*-isopropyl-phenyl)-äthyl]-äther

Temp. 90°C, Dauer 2 Stdn., Sdp._{0,5} = 139°C, n_D^{20} = 1,5240, Ausb. 52% d. Th.

C₂₂H₃₀O. Ber. C 85,10, H 9,75. Gef. C 85,27, H 9,84.

9.4 *Di-[\alpha-(p-chlor-phenyl)-äthyl]-äther*

Temp. 95°C, Dauer 1,5 Stdn., Sdp._{0,35} = 133°C, Schmp. 72,5°C (aus Methanol), Ausb. 61% d. Th.

C₁₆H₁₆Cl₂O. Ber. C 65,10, H 5,43, Cl 24,02.
Gef. C 65,20, H 5,52, Cl 23,66.

9.5 *Di-[\alpha-(p-\beta-bromäthyl-phenyl)-äthyl]-äther*

Temp. 90°C, Dauer 40 Min. Beim Kühlen trat Kristallisation ein; das nicht umgesetzte Carbinol wurde mit siedendem Petroläther herausgelöst. Ausb. 19% d. Th., Schmp. 114,5°C. Erforderlichenfalls kann aus Äthanol umkristallisiert werden.

C₂₀H₂₄Br₂O. Ber. C 54,57, H 5,46, Br 36,34.
Gef. C 54,91, H 5,67, Br 36,50.

9.6 *Di-[\alpha-(p-nitro-phenyl)-äthyl]-äther*

Temp. 120°C, Dauer 2,5 Stdn.; nach dem Abkühlen wurde der dunkelgefärbte Kristallbrei durch Auswaschen mit Äthanol von Verunreinigungen und nicht umgesetztem Carbinol befreit. Ausb. 49% d. Th., Schmp. 189,5 bis 199,5°C (aus Dimethylformamid).

C₁₆H₁₆N₂O₅. Ber. C 60,70, H 5,10, N 8,87.
Gef. C 60,75, H 5,31, N 8,82.

Anmerkung bei der Korrektur:

Inzwischen wurde uns eine amerikanische Patentschrift [Nr. 3057932, 9. Okt. 1962; Chem. Abstr. **58**, 8966^s (1963)] zugänglich, die u. a. auch die Darstellung von p-(\beta-Bromäthyl)-styrol und p-(\beta-Bromäthyl)-stryroidibromid zum Gegenstand hat. Die angegebenen Daten (Sdp., Schmp.) stimmen mit denen unserer Präparate überein.