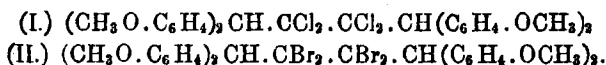


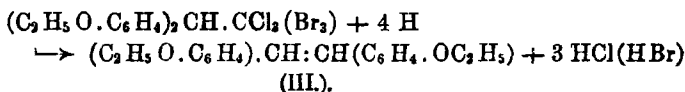
228. K. Brand und Franz Kercher: Über Phenoläther der Tetraphenyl-butan-Reihe. (6. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen.¹⁾)

(Eingegangen am 20. Mai 1921.)

Die in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Untersuchungen haben wir auf die *p,p'*-Dimethoxy- und *p,p'*-Diäthoxyabkömmlinge des 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor- und -tribromäthans ausgedehnt. Die Methoxyverbindungen erwiesen sich in ihrem Verhalten den methoxylfreien Verbindungen gleich. Aus 1.1-*p,p'*-Dianisyl-2.2.2-trichlor-äthan wurde bei der Reduktion mit Devardascher oder Arndscher Legierung 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetramethoxytetraphenyl-2.2.3.3-tetrachlor-butan (I.) erhalten, aus *p,p'*-Dianisyl-tribrom-äthan 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetramethoxytetraphenyl-2.2.3.3-tetrabrom-butan (II.):



Dagegen konnte weder aus dem 1.1-*p,p'*-Diphenetyl-2.2.2-trichlor-äthan noch aus dem 1.1-*p,p'*-Diphenetyl-2.2.2-tribrom-äthan das entsprechende Tetraaryltetrahalogenderivat erhalten werden, beide Verbindungen lieferten bei der Reduktion mit Devardascher oder Arndscher Legierung in der Hauptsache *p,p'*-Diäthoxystilben (III.):



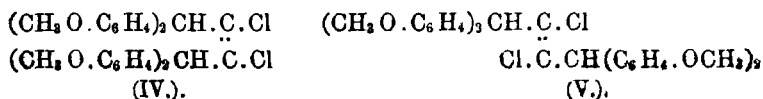
Die *p,p'*-Diphenetyl-trihalogen-äthane neigen also bei der Reduktion mehr zur Umlagerung in die symmetrischen Stilben-Abkömmlinge²⁾ als zum Zusammenschluß zu Tetraphenetyl-tetrahalogen-butan-Verbindungen.

1.1.4.4-Tetraanisyl-2.2.3.3-tetrachlor-butan und 1.1.4.4-Tetraanisyl-2.2.3.3-tetrabrom-butan³⁾ verhalten sich bei der Reduktion wie die entsprechenden methoxylfreien Verbindungen. Ersteres liefert mit Zinkstaub und Eisessig oder Alkohol die beiden stereoisomeren 1.1.4.4-Tetraanisyl-2.3-dichlor-butene-2 (IV. und V.):

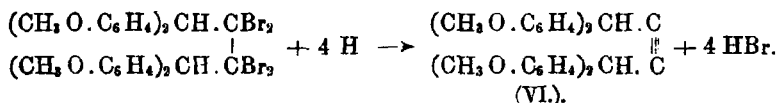
¹⁾ 4. Mitteilung s. S. 1987 dieses Heftes.

²⁾ Literatur über Stilben-Bildung s. bei Brand, B. 46, 2935, 2939 [1913].

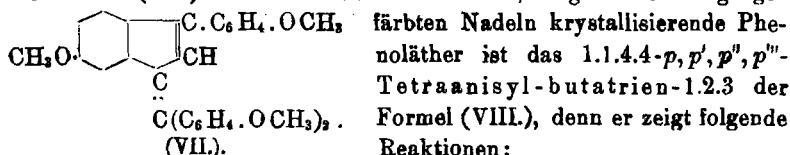
³⁾ Der Einfachheit wegen sollen die Methoxyverbindungen Anisyl-, die Äthoxyverbindungen Phenetylverbindungen genannt werden.



Letzteres verliert unter denselben Bedingungen sein Brom vollständig und geht in das 1.1.4.4-*p, p', p'', p'''*-Tetraanisyl-butin-2 (VI.) von Brand und Matsui¹⁾ über, dessen Konstitution als Butin-Abkömmling durch diese glatte Bildungsweise nunmehr sichergestellt ist²⁾:



Beiden Tetraanisyl-dichlor-butenen (IV. und V.) (Schmp. 130° bezw. 182°) werden durch kochendes alkoholisches Alkali die Chloratome als Chlorwasserstoff entzogen. Neben einem in feinen, langen Nadeln krystallisierenden, gelb bis orange gefärbten Phenoläther, $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$, vom Schmp. 242° entstand eine bisher nicht krystallisierende Substanz, die beim Kochen mit Alkohol und Eisessig einen in schönen roten Nadeln krystallisierenden, bei 173° schmelzenden Phenoläther, ebenfalls von der Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$, lieferte. Da dieser Phenoläther in gleicher Weise entstanden ist wie der in der voranstehenden Arbeit beschriebene, als Inden-Derivat (XI.)³⁾ angesprochene Kohlenwasserstoff vom Schmp. 206—208°, so halten wir ihn ebenfalls für einen Inden-Abkömmling und geben ihm vorläufig die Formel (VII.). Der bei 242° schmelzende, in gelb bis orange ge-



1. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig-Lösung gibt der Phenoläther das von Bösler⁴⁾ beschriebene, bei 144° schmelzende *p, p'*-Dimethoxy-benzophenon (IX.).

2. Natrium und siedender Amylalkohol, sowie Wasserstoff in Gegenwart von Palladium führen den Phenoläther in das 1.1.4.4-*p, p', p'', p'''*-Tetraanisyl-butan (X.) von Brand und Matsui⁵⁾ über.

3. Die Anlagerung von nur zwei Wasserstoffatomen an den Phenoläther mit Zink und Eisessig gelang bisher nicht, doch erhielten wir ein-

¹⁾ B. 46, 2942 [1913].

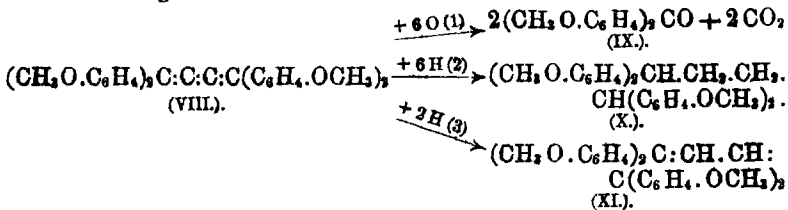
²⁾ s. a. die auf S. 2017 folgende Arbeit von Brand.

³⁾ s. 4. Mitteilung auf S. 1995 dieses Heftes.

⁴⁾ B. 14, 328 [1881].

⁵⁾ B. 46, 2942 [1913].

mal bei der katalytischen Reduktion des Phenoläthers das von Brand und Matsui¹⁾ beschriebene 1.1.4.4-*p, p', p'', p'''*-Tetraanisyl-butadien-1.3 (XI). Im folgenden Schema sind die ausgeführten Reaktionen vereinigt:



1.1.4.4-*p, p', p'', p'''*-Tetraanisyl-butatrien-1.2.3 ist in viel höherem Maße lichtempfindlich als das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3; schon nach kurzer Zeit ändert es auch in festem Zustande seine Farbe über Gelb, Kanariengelb, Ockergelb in schmutzig Gelb bis Braun. Eine dem Sonnenlicht 4—5 Wochen ausgesetzt gewesene Probe lieferte beim Umkrystallisieren eine bei 280° schmelzende Verbindung in grünlich-gelben Krystallen, deren Zusammensetzung nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung der Formel (C₂₂H₂₂O₄)₂ entspricht. Die Menge der nebenher erhaltenen farblosen, bei 286° schmelzenden Krystalle reichte zur Analyse nicht aus.

Versuche.

A. Reduktion des 1.1-*p, p'*-Dianisyl-2.2.2-trichlor- und -trichlor-äthans.

1. 1.1.4.4-*p, p', p'', p'''*-Tetraanisyl-2.2.3.3-tetrachlor-butan (I).

Das Dianisyl-trichlor-äthan wurde aus Chloral-Hydrat und Anisol mit konz. Schwefelsäure in Eisessig-Lösung und Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol erhalten²⁾. Zur Reduktion wurden 70 g in etwa 300 cem 95-proz. Alkohol gelöst und nach Zusatz einer Messerspitze voll Kupferchlorid allmählich mit 4 g Devardascher Legierung versetzt. Die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit, die nach 6—8-stündigem Kochen Krystalle abgeschieden hatte, erfolgte in der gleichen Weise wie bei der Darstellung des Tetraphenyl-tetrachlor-butans²⁾. Der beim Abdestillieren des Benzols verbleibende Rückstand gab nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und darauf aus Essigester schön ausgebildete Kontaktzwillinge vom Schmp. 204°. Das Tetraanisyl-tetrachlor-butan löst sich schwer in kaltem und heißem Alkohol und Äther, leichter in heißem Essigester, Aceton, Chloroform und

¹⁾ B. 46, 2942 [1913]. ²⁾ Elbs, J. pr. [2] 47, 68 [1893]. ³⁾ Brand, S. 1995 dieses Heftes.

Amylalkohol, leicht in siedendem Benzol und Toluol. Von konz. Schwefelsäure wird es schwach gelb bis rosa gefärbt.

$C_{32}H_{30}O_4Cl_4$. Ber. Cl 22.9. Gef. Cl 22.9, 23.1 (nach Carius), 23.15
(durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol).

Die von den abgeschiedenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit ließ beim Erkalten ein gelbes Öl fallen, das nach einiger Zeit erstarrte und über dem sich farblose Krystalle mit grüner Fluorescenz ansammelten. Die Flüssigkeit samt den Krystallen wurde von dem Öl abgegossen und das Öl in wenig heißem Aceton aufgenommen. Die Aceton-Lösung scheidet beim Stehen noch etwas Tetraanisyl-tetrachlor-butan ab, das nach dem Umkrystallisieren ebenfalls den Schmp. 204° zeigte.

Die aus der abgegossenen Reduktionsflüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle gaben beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge das bei 113° schmelzende *p, p'*-Dianisyl-dichlor-äthylen¹⁾ und Spuren des weiter unten beschriebenen bei 242° schmelzenden 1.1.4.4-Tetraanisyl-butatriens-1.2.3; sie bestanden also vorwiegend aus unverändertem Ausgangsmaterial und aus Tetraanisyl-dichlor-buten, das durch Weiterreduktion von Tetraanisyl-tetrachlor-butan entstanden ist.

Die Reduktion mit Arndscher Legierung erfolgte in der gleichen Weise, die Ausbeute betrug hier 6—7 % an reinem Tetraanisyl-tetrachlor-butan gegenüber 5—6 % bei Verwendung von Devardascher Legierung. Das Gelingen der Reduktion hängt wesentlich von dem Wassergehalt des benutzten Alkohols ab, am besten bewährte sich ein Alkohol vom spez. Gew. 0.815—0.83.

2. 1.1-*p, p'*-Dianisyl-2.2.2-tribrom-äthan.

$\frac{1}{10}$ Mol. Bromal-Hydrat und $\frac{2}{10}$ Mol. Anisol wurden mit 30 ccm Eisessig und 60 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt. Auch hier trat wieder ein stark zu Tränen reizender Geruch auf, während die Flüssigkeit sich erst hellrot, dann dunkler rot färbte und schließlich einen zähen Brei bildete. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dianisyl-tribrom-äthan krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 113° .

$C_{16}H_{12}O_2Br_3$. Ber. Br 49.7. Gef. Br 49.8 (nach Carius).

Es löst sich sehr leicht in Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, schwerer in siedendem Methyl- und Äthylalkohol und schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Im Tageslicht färbt sich das Dianisyl-tribrom-äthan violett bis rosa, ebenso mit konz. Schwefelsäure.

3. 1.1.4.4-*p, p', p'', p'''*-Tetraanisyl-2.2.3.3-tetrabrom-butan (II).

10 g *p, p'*-Dianisyl-tribrom-äthan wurden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade in etwa 100 ccm Alkohol (D. 0.815) gelöst und

¹⁾ Fritsch und Feldmann, A. 306, 78 [1899].

nach Zusatz einer Spur Kupferchlorid mit 0.7 g Devardascher Legierung reduziert. Die anfangs grüne Flüssigkeit wurde dunkel bis schwarz, hellte sich wieder auf und setzte neben Kupfer weiße Krystalle ab. Die Flüssigkeit reagierte sauer und war gelb gefärbt, sie wurde noch heiß von dem Kupfer-Krystallgemisch abgossen und lieferte beim Erkalten einen beträchtlichen Teil des Ausgangsmaterials, wenn auch verunreinigt, zurück. Das im Kolben verbliebene Reduktionsprodukt wurde mit heißem Benzol vom Kupfer getrennt und gab nach dem Abdestillieren des Benzols und Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig, der es nur sehr schwer aufnimmt, derbe, kleine Nadeln, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{22}H_{20}O_4Br_4$. Ber. Br 40.1. Gef. Br 40.17.

Tetraanisyl-tetrabrom-butan löst sich leicht in heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol, Eisessig und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Von konz. Schwefelsäure wird es schwach rosa gefärbt. Die Ausbeute ist etwas besser als bei der entsprechenden Chlorverbindung.

B. Reduktion des Tetraanisyl-tetrachlor-butans.

1. 1.1.4.4-*p, p', p'', p'''*-Tetraanisyl-2.3-dichlor-butene-2 (IV. und V.).

3.1 g fein gepulvertes Tetraanisyl-tetrachlor-butan wurden mit 75 ccm Eisessig und 2 g Zinkstaub 5—6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das in Eisessig schwer lösliche Tetraanisyl-tetrachlor-butan wurde unter dem Einfluß des Zinkstaubs nach ganz kurzer Zeit vom Eisessig aufgenommen. Der noch heiße Kolbeninhalt wurde vom Zinkstaub in Wasser abgossen und das ausgeschiedene Reduktionsprodukt abfiltriert. Der Zinkstaub wurde einige Male mit Wasser ausgekocht und die dabei erhaltenen Flüssigkeiten samt dem Filtrat vom Reduktionsprodukt zur Chlorbestimmung benutzt. Nach Volhard wurden 0.3647 g Chlor gefunden; 1 Mol. Tetraanisyl-tetrachlor-butan hat also bei der Reduktion 2 Chloratome abgegeben.

Das zunächst aus siedendem Alkohol umkrystallisierte Reduktionsprodukt zeigte zunächst keinen scharfen Schmelzpunkt, es sinterte bei 125° zusammen und war erst bei 160° klar geschmolzen. Bei der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol wurden vier Fraktionen erhalten: 1. Schmp. 128—130°, 2. 132°, 3. 130—131° und 4. der in Alkohol sehr schwer lösliche Rückstand vom Schmp. 178—180°. Die ersten drei Fraktionen gaben beim nochmaligen Umkrystallisieren aus heißem Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 129—130°, der schwer lösliche Rückstand (4) wurde aus heißem Eisessig in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 182° erhalten. Das Isomere mit

niedrigerem Schmelzpunkt überwiegt, aus 10 g Tetraanisyl-tetrachlorbutan wurden 5.1 g der bei 130° und 3.2 g der bei 182° schmelzenden Verbindung erhalten.

Da beide Verbindungen gleichen Chlorgehalt aufweisen und beim Kochen mit alkoholischem Natriumhydroxyd dasselbe Tetraanisylbutatrien¹⁾ geben, so sind sie wohl als die beiden stereoisomeren Formen des Tetraanisyl-dichlor-butens, entsprechend den Formeln IV. und V. anzusprechen. Zunächst bleibt aber noch unentschieden, welches der beiden die *cis*- und welches die *trans*-Form ist.

Das bei 130° schmelzende Tetraanisyl-dichlor-buten löst sich leicht in heißem Alkohol, Eisessig, sehr leicht in heißem und kaltem Benzol, Aceton und Amylalkohol, schwer in kaltem Alkohol. Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln. Von konz. Schwefelsäure wird es rötlichgelb gefärbt.

Das bei 182° schmelzende Tetraanisyl-dichlor-buten krystallisiert aus Eisessig in Blättchen, löst sich schwer in heißem Methyl- und Äthylalkohol, leichter in heißem Amylalkohol und Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich violettrot.

$C_{32}H_{30}O_4Cl_2$. Ber. Cl 12.9.

Gef. für das Isomere vom Schmp. 130° Cl 13.1, 13.04,

» » » » » » 182° » 12.94, 13.1.

Die Reduktion des Tetraanisyl-tetrachlor-butans zum Tetraanisyl-dichlorbuten gelingt auch mit Zinkstaub und Alkohol, doch braucht sie längere Zeit. Beispielsweise wurden 3 g Tetraanisyl-tetrachlorbutan mit 100 ccm Alkohol und 2 g Zinkstaub etwa 8 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht und dann die Flüssigkeit in der eben beschriebenen Weise auf die beiden isomeren Tetraanisyl-dichlor-butene aufgearbeitet. Die Menge des abgespaltenen Chlors entsprach ebenfalls 2 Atomen auf 1 Mol. Tetraanisyl-tetrachlorbutan.

C. Reduktion des 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-2.2.3.3-tetrabrom-butans.

1. 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butin-2 (VI).

4 g Tetraanisyl-tetrabrombutan wurden mit 200 ccm Eisessig auf dem Heiztrichter gekocht und allmählich mit 8 g Zinkstaub versetzt. Nach und nach ging das zunächst ungelöste Tetraanisyl-tetrabrombutan in Lösung, und in etwa 1 Stde. war die anfangs stürmisch verlaufende Reaktion beendet. Nachdem der größte Teil des Eisessigs abdestilliert worden war, wurde der Kolbeninhalt vom Zink in Wasser abgesssen und das in Flocken ausgeschiedene Reduktionsprodukt abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden grünlich-gelbe Nadeln erhalten, die bei

¹⁾ s. S. 2013 dieses Heftes.

nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig farblos wurden und bei 110° schmolzen. Die Verbindung war bromfrei und erwies sich als identisch mit dem von Brand und Matsui¹⁾ aus *p,p'*-Dianisyltrichlor-äthan bei der kathodischen Reduktion erhaltenen 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butin-2. Der Phenoläther ist in Chloroform, Aceton und Benzol auch in der Kälte leicht löslich. Beim Schütteln seiner Lösung in Alkohol mit Wasserstoff und Palladium-Tierkohle²⁾ geht er in das bei 115—116° schmelzende 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butan¹⁾ über. Zur weiteren Identifizierung wurde er mit Natriumalkoholat und Alkohol gekocht. Konz. Schwefelsäure färbt den Phenoläther rotbraun³⁾.

2. 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butadien-1.3 (XI).

1 g fein pulverisiertes Tetraanisyl-butin wurde mit einer Lösung von 2 g Natrium in 80 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Nach kurzer Zeit war Lösung eingetreten und nach etwa 1 Stde. schieden sich grünlich-gelb gefärbte Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Wasser aus Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert wurden. Sie zeigten lebhaft grünliche Fluorescenz und den von Brand und Matsui¹⁾ für das Tetraphenyl-butadien angegebenen Schmp. 148—149°.

D. Darstellung und Untersuchung des 1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butatriens-1.2.3.

1. Darstellung des Tetraanisyl-butatriens (VIII).

a) 1.5 g des bei 130° schmelzenden Tetraanisyl-dichlor-butens wurden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade in der erforderlichen Menge Alkohol gelöst und dann 3—4 Stdn. mit einer frischen Lösung von 1.5 g Natrium in 30 ccm Alkohol gekocht. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung gelb, dann orange und schied schließlich orange gefärbte, mit Kochsalz untermischte Krystalle ab. Nach 4-bis 5-stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in der bei der Darstellung des Tetraphenyl-butatriens beschriebenen Weise⁴⁾ aufgearbeitet.

Die Menge des abgespaltenen Chlors betrug, nach Volhard titriert, 0.19 g; es sind also aus dem Tetraanisyl-dichlor-buten 2 Mol. Chlorwasserstoff durch das Natriumalkoholat entfernt worden, denn 1.5 g Tetraanisyl-dichlor-buten enthalten 0.194 g Chlor.

¹⁾ B. 46, 2942 [1913].

²⁾ C. Mannich und E. Thiele, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26, 36—48 [1916].

³⁾ Die Reduktion des Tetraanisyl-tetrabrom-butans zum Tetraanisyl-butin gelingt auch mit Zinkstaub und Alkohol.

⁴⁾ s. die vorausgehende Arbeit von Brand, S. 2002 dieses Heftes.

Die orange gefärbten Krystalle wurden aus heißem Benzol in feinen, langen, gelb bis orange gefärbten Nadelchen vom Schmp. 242° erhalten.

$C_{32}H_{28}O_4$. Ber. C 80,7, H 5,9.

Gef. » 80,7, 80,4, » 5,9, 5,98.

Mol.-Gew. 476. In siedendem Benzol 447, 489.

1.1.4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butatrien-1.2.3 ist in heißem Alkohol sehr schwer löslich, schwer löslich auch in heißem Essigester, Aceton, Eisessig, löslich in heißem Chloroform, leicht löslich in heißem Benzol, mäßig löslich in kaltem Benzol. Von konz. Schwefelsäure wird es intensiv rotviolett gefärbt. Die Ausbeute betrug 0,7 g.

Die neben dem Butatrien entstandene gelbbraune, schmierige Substanz wurde in heißem Alkohol aufgenommen und nach Zusatz von etwas Eisessig längere Zeit gekocht. Es schieden sich rote Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig oder Essigester den Schmp. 173° zeigten. Die Verbindung war chlorfrei und hatte nach der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die gleiche Zusammensetzung wie das Tetraanisyl-butatrien.

$C_{32}H_{28}O_4$. Ber. C 80,7, H 5,9.

Gef. » 81,1, 80,9, » 5,7, 5,9.

Mol.-Gew. 476. In siedendem Benzol 505, 462.

In heißem Alkohol ist die Verbindung schwer, in heißem Eisessig und Essigester leicht löslich, sehr leicht löslich in siedendem Benzol. Von konz. Schwefelsäure wird sie tief rot gefärbt. Auf Grund ihrer Bildungsweise wird ihr zunächst in Analogie mit der bei der Darstellung des Tetraphenyl-butatriens von Brand¹⁾ erhaltenen Verbindung die Formel VII. gegeben. Die Ausbeute an dem bei 173° schmelzenden Phenoläther betrug aus 5 g Tetraanisyl-dichlor-buten 0,3 g, an Tetraanisyl-butatrien 1,2 g.

b) Das bei 182° schmelzende Tetraanisyl-dichlor-buten wurde zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs wegen seiner geringen Löslichkeit in Äthylalkohol mit einer Lösung von Natriumalkoholat in Amylalkohol gekocht. Es lieferte ebenfalls das bei 242° schmelzende Tetraanisyl-butatrien und eine beim Kochen mit Säuren in den bei 173° schmelzenden Phenoläther übergehende schmierige Verbindung. Es verhielt sich also genau so wie sein Isomeres vom Schmp. 130°.

2. Oxydation des Tetraanisyl-butatriens.

0,5 g fein pulverisiertes Tetraanisyl-butatrien wurden auf dem Wasserbade mit 40 ccm Eisessig erwärmt und tropfenweise mit einer

¹⁾ s. die vorausgehende Abhandlung von Brand, S. 1994.

Lösung von 0.42 g Chromsäure-anhydrid in wenig Wasser versetzt. Sofort entwickelte sich Kohlendioxyd, die Lösung färbte sich grün und das Tetraanisyl-butatrien verschwand. Nach Beendigung der Reaktion wurde etwas Natriumbisulfid-Lauge zugefügt, der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das flockig abgeschiedene Oxydationsprodukt wurde abfiltriert und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 144° erhalten. Seine Eigenschaften stimmen überein mit denen des zuerst von Bösler¹⁾ beschriebenen *p,p'*-Dimethoxy-benzophenons.

3. Reduktion des Tetraanisyl-butatriens.

1.5 g fein pulverisiertes Tetraanisyl-butatrien wurden in einem Rundkolben, dessen Boden mit einer Sandschicht bedeckt war und der im Ölbad erhitzt wurde, in etwa 400 ccm siedendem Amylalkohol gelöst, und die Lösung nach und nach mit 35 g Natrium in erbsengroßen Stücken versetzt. Die gelbe Farbe der Lösung verschwindet allmählich. Sobald alles Natrium gelöst war, wurde der Kolbeninhalt in eine Mischung von 500 ccm Wasser und 100 ccm Eisessig gegossen, im Scheidetrichter die amyalkoholische Schicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat durch Destillation vom größten Teile des Amylalkohols befreit. Der Rückstand schied nach dem Erkalten auf Zusatz von etwas Äthylalkohol Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 116° lieferten und sich als das von Brand und Matsui²⁾ beschriebene 1.1.4.4-Tetraanisyl-butan erwiesen. Konz. Schwefelsäure färbt das Tetraanisyl-butan rotbraun.

Tetraanisyl-butan wurde auch erhalten, als 0.2 g Tetraanisyl-butatrien mit etwa 50 ccm Alkohol, etwas Palladium-Tierkohle³⁾ und Wasserstoff bei 1 Atmosphäre Überdruck unter Erwärmen auf 60° 1 Stde. geschüttelt wurden. Als die Reduktion mit etwa 0.5 g Tetraanisyl-butatrien unter den gleichen Bedingungen wiederholt, aber nur 1/2 Stde. geschüttelt wurde, erhielten wir das bei 148—149° schmelzende Tetraanisyl-butadien von Brand und Matsui²⁾.

4. Umwandlung des Tetraanisyl-butatriens durch Licht.

1 g fein pulverisiertes Tetraanisyl-butatrien wurde in dünner Schicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Die Verbindung wurde

¹⁾ B. 14, 328 [1881]; s.a. L. Gattermann, B. 28, 70 [1895]; Schnaackenberg und Scholl, B. 36, 654 [1903].

²⁾ B. 46, 2943 [1913].

³⁾ C. Mannich und E. Thiele, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26, 36—48 [1916].

sehr bald hellgelb, kanariengelb, ockergelb und schließlich schmutzig-gelb bis braun. Unter öfterem Durchmischen wurde etwa 5 Wochen belichtet und dann in wenig heißem Benzol gelöst. Aus der filtrierten Lösung schieden sich nach längerem Stehen farblose Nadeln ab, die bei 286° schmolzen, deren Menge aber zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Die Mutterlauge hinterließ beim Abdestillieren des Benzols einen grünlich-gelben Rückstand, das Hauptprodukt der Umwandlung des Tetraanisyl-butatriens, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Benzol, schwer löslich war. Aus heißem Methyl-äthyl-keton wurden schön grünlich gelbe Krystalle mit starker Fluorescenz und dem Schmp. 280° erhalten. Beim Schmelzen nahm die Verbindung der Reihe nach folgende Farben an: grün, gelb, braun. Von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung intensiv rot bis violettrot, genau wie das unbelichtete Tetraanisyl-butatrien, gefärbt.

(C₁₂H₂₆O₄)₂. Ber. C 80,7, H 5,9.
Gef. » 80,9, 80,4, » 6,4, 6,3.

Mol.-Gew. 952. In siedendem Benzol 939, 991.

E. Reduktion der *p,p'*-Diphenetyl-trihalogen-äthane.

1. Reduktion des 1.1-*p,p'*-Diphenetyl-2.2.2-trichlor-äthans.

Das *p,p'*-Diphenetyl-trichlor-äthan wurde nach den Angaben von Fritsch und Feldmann¹⁾ erhalten. Es lieferte bei der Reduktion mit Devardascher oder Arndtscher Legierung unter den gleichen Bedingungen wie das *p,p'*-Dianisyl-trichlor-äthan anstatt des erwarteten Tetraphenetyl-tetrachlor-butans das zuerst von Wiechell²⁾ beschriebene *p,p'*-Diäthoxy-stilben vom Schmp. 204 - 205°, dessen Dibromid bei 192° schmolz. In einer Ausbeute von wenigen Zehntelprozenten konnte aus der Reduktionsflüssigkeit noch eine aus heißem Eisessig in farblosen Nadeln krystallisierende, bei 146° schmelzende Verbindung isoliert werden, die vielleicht das Tetraphenetyl-dichlorbuten ist.

C₂₆H₂₈O₄Cl₂. Ber. Cl 11,72. Gef. Cl 11,6, 11,6.

Die Ausbeute an Stilben betrug 2-3%, die Menge der chlorhaltigen Verbindung reichte trotz Verarbeitung einer sehr großen Menge von Diphenetyl-trichlor-äthan gerade zur Analyse.

2. 1.1-*p,p'*-Diphenetyl-2.2.2-tribrom-äthan.

30 g Bromal-Hydrat und 27 g Phenetol wurden in etwa 50 ccm Eisessig gelöst und allmählich unter starkem Schütteln mit 80 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des Dianisyl-tribrom-äthans beschrieben wurde, aufgearbeitet. Aus heißem Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 119° erhalten.

¹⁾ A. 306, 77 [1899].

²⁾ A. 279, 343 [1894].

Diphenetyl-tribrom-äthan ist schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Essigester und Aceton, leicht schon in der Kälte in Benzol und Toluol.

$C_{18}H_{19}O_2Br_3$. Ber. Br 47.3. Gef. Br 47.7, 47.5.

Bei der Reduktion mit Devardascher oder Arndscher Legierung lieferte es ebenfalls das bei 204–205° schmelzende *p,p'*-Diäthoxy-stilben¹⁾ neben einer geringen Menge einer bei 180° schmelzenden, aus heißem Eisessig in farblosen Nadelchen krystallisierenden, bromhaltigen Verbindung. Vielleicht liegt in dieser das Tetraphenetyl-dibrom-buten vor. Die Bromwerte wurden allerdings zu hoch gefunden. Wegen Materialmangel konnten weitere Analysen nicht ausgeführt werden.

224. K. Brand: Über 1.1.4.4-Tetraaryl-butine-2. (6. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen²⁾.)

(Eingegangen am 20. Mai 1921.)

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt, daß 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan bei der Reduktion seiner siedend-alkoholischen Lösung an einer Bleikathode unter Verlust des gesamten Chlors in einen Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2C_4H_2(C_6H_5)_2$ übergeht³⁾. Gemeinsam mit Matsui⁴⁾ konnte ich später feststellen, daß sich das *p,p'*-Ditoly- und *p,p'*-Dianisyl-trichlor-äthan ähnlich verhalten, ersteres liefert einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $(CH_3.C_6H_4)_2C_4H_2(C_6H_4.CH_3)_2$, letzteres den Phenoläther $(CH_2O.C_6H_4)_2C_4H_2(C_6H_4.OCH_3)_2$. Die Konstitution dieser chlorfreien Reduktionsprodukte konnte damals nicht restlos aufgeklärt werden, wenigstens mußte unentschieden bleiben, ob in ihnen 1.1.4.4-Tetraaryl-butine-2 (I.) oder 1.1.4.4-Tetraaryl-butadiene-1.2 (II.) vorliegen, d. h. ob sie eine dreifache oder zwei benach-



barte doppelte Kohlenstoffbindungen enthalten.

Die übliche Methode zur Aufklärung der Lage von Lückenbindungen durch Anlagerung von Brom scheiterte an ihrem nicht eindeutigen Verlauf, es entstanden, teilweise unter Abspaltung von Bromwasserstoff, mehrere Bromverbindungen nebeneinander. Die Entscheidung wurde daher durch Oxydation herbeizuführen gesucht. Waren die fraglichen Verbindungen Tetraarylbutine (I.), so sollten sie bei der Oxydation in zwei Mol. der entsprechenden Diaryl-essigsäuren zerfallen:

¹⁾ A. 279, 343 [1894].

²⁾ 5. Mitteilung s. S. 2007 dieses Heftes.

³⁾ Z. kl. Ch. 16, 669 [1910].

⁴⁾ B. 46, 2942 [1913].