

**63. Kurt Brand: Umlagerung von Tetraarylbutatrienen in 1-Aryl-3-diarylmethylen-indene; XVII. Mitteil. über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und Verbindungen der Tetraarylbutanreihe\*).**

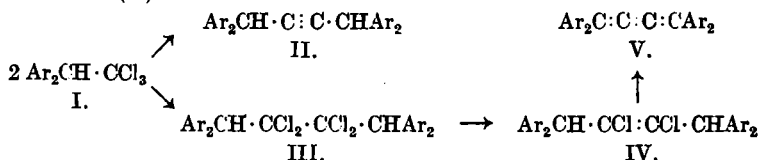
(Versuche gemeinsam mit Otto Horn\*\*).

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn.]

(Eingegangen am 27. Februar 1950.)

Umlagerungen von Tetraarylbutatrienen in mit diesen isomere 1-Aryl-3-diarylmethylen-indene und der Einfluß von Substituenten in den Arylgruppen auf diesen Vorgang sowie auf die Eigenschaften und das Verhalten von 2.2.2-Trichlor-1.1-diaryl-äthanen, 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetraaryl-butanen, 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetraarylbutenen-(2) und Tetraarylbutatrienen werden beschrieben.

Vor mehreren Jahren wurde über die kathodische und wenig später über die chemische Reduktion von – heute wegen ihrer inzwischen von anderer Seite<sup>1)</sup> erkannten kontaktinsecticiden Eigenschaften (Gesarol, DDT) wichtigen – 2.2.2-Trichlor-1.1-diaryl-äthanen (I) berichtet<sup>2)</sup>. Bei der kathodischen Reduktion wurden 1.1.4.4-Tetraaryl-butene-(2) (II) und bei der chemischen Reduktion je nach den Versuchsbedingungen 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetraaryl-butane (III) und neben oder aus diesen 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetraaryl-butene-(2) (IV) erhalten. Diese verlieren in siedend äthanolischer oder amyalkoholischer Lösung von Natriumäthylat zwei Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung von Tetraarylbutatrienen (V):



Neben den Butatrienen (V) entstehen in einigen Fällen in wechselnder Menge ölige oder salbenartige, noch nicht krystallisiert und analysenrein erhaltene Verbindungen, welche von Säuren – meist genügt schon verdünnte Essigsäure – in die prachtvoll krystallisierenden, orange- oder rotorangefarbenen, mit den Tetraarylbutatrienen isomeren 1-Aryl-3-diarylmethylen-indene (VIII) verwandelt werden. Die chemische Struktur des 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-indens

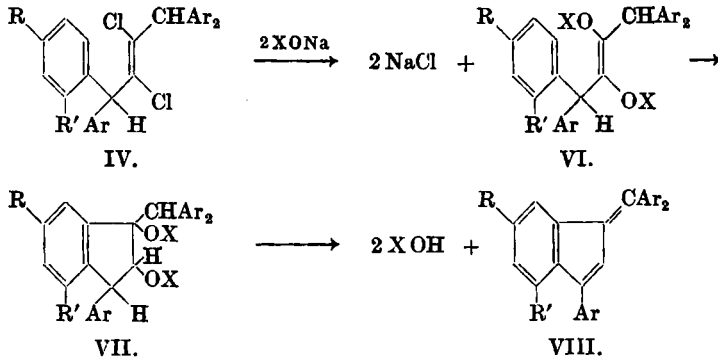
\* XVI. Mitteil.: K. Brand u. A. Sundermann-Busse, B. 83, 119 [1950].

\*\* Dr. O. Horn, jetzt Farbwerke Höchst, US-Administration; die Versuche wurden im Herbst 1926 und Frühjahr 1927 im Chemischen Laboratorium der Ludwigs-Universität in Gießen ausgeführt.

<sup>1)</sup> J. R. Geigy A. G., Schweiz. Pat. 226180; Dtsch. Reichs-Pat. 741 661 (C. 1944 I, 584, 1320); s. a. R. Riemschneider, Angew. Chem. 59, 240 [1947], 60, 70 [1948]; H. C. Rueggeberg u. T. I. Torkane, Ind. engin. Ind. Edit. 38, 211–214 [1946], zit. nach Angew. Chem. 59, 252 [1947]; H. L. Haller u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 69, 510–515 [1947], zit. nach Angew. Chem. 59, 252 [1947].

<sup>2)</sup> K. Brand, Ztschr. Elektrochem. 1910, 669; B. 46, 2935 [1913], 54, 1987 [1921]; K. Brand u. Mitarbb., B. 46, 2942 [1913], 54, 2007, 2017 [1921], 72, 1029, 1036 [1939], 75, 1819 [1942]; Journ. prakt. Chem. [2] 115, 335, 351 [1927], [2] 127, 219, 240 [1930].

(VIII; R = R' = H; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurde durch eindeutigen Abbau<sup>3)</sup> und Synthese<sup>4)</sup> bewiesen und die der substituierten 1-Aryl-3-diarylmethylen-indene (VIII) durch Vergleich ihrer Absorptionsspektren mit dem des 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-indens (VIII; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R = R' = H) gesichert. Aber der Bildungsverlauf der Indenabkömmlinge und der zu ihnen führenden Zwischenverbindungen ist noch nicht bekannt; vielleicht entspricht er der Formelfolge:



R = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, Br. R' = H, CH<sub>3</sub>. Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>RR'. X = Alkyl.

Tetraphenyl-butatrien (V) war der erste Kohlenwasserstoff mit drei kumulierten Doppelbindungen; vorher kannte man nur solche mit zwei C=C-Bindungen, Allen und einige sich von diesem ableitende Verbindungen, z. B. das farblose Tetraphenyl-allen von D. Vorländer und C. Siebert<sup>5)</sup>. Eigenschaften und chemisches Verhalten von Verbindungen mit drei kumulierten C=C-Bindungen waren unbekannt, und mancherseits wurde damals deren Existenzmöglichkeit bezweifelt. Sollte es aber wirklich Verbindungen mit drei kumulierten C=C-Bindungen geben, so sollten sie nach der damaligen Meinung stark ungesättigt, z. B. gegen Permanganat, sein. Aber der als Tetraphenyl-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) beschriebene Kohlenwasserstoff erwies sich gegen Permanganat als verhältnismäßig beständig und wurde auch durch Dehydrierung von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2) (II; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Calciumpermanganat<sup>6)</sup> erhalten.

Entsprechend der damaligen Ansicht über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe organischer Verbindungen erregte auch die gelbe Farbe des als Tetraphenyl-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) beschriebenen Kohlenwasserstoffs nicht geringe Bedenken; dies um so mehr, als schon von Th. Purdie und P. S. Arup<sup>7)</sup> ein farbloser Kohlenwasserstoff C<sub>28</sub>H<sub>20</sub> vom Schmp. 158° als 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-(1.2.3) angesprochen worden war. Aber dieser farblose Kohlenwasserstoff wurde später von Ottilie Blum<sup>8)</sup> als 1.2.4-Triphenylnaphthalin erkannt.

Man war damals mancherseits zu der Annahme geneigt, daß der gelbe Kohlenwasserstoff C<sub>28</sub>H<sub>20</sub> entweder nicht das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-(1.2.3) sei, oder aber, daß seine gelbe Farbe von einer schwer zu entfernenden gelben Verbindung verursacht werde, also ähnlich wie die des nicht ganz reinen Chrysens. Dieses, zunächst als gelb beschrieben und wegen dieser seiner angeblichen Eigenfarbe „Chrysen“ genannt, erwies sich nach Zerstörung der gelben Verunreinigung oder nach Reinigung über seine rote Molekülverbindung mit 2.7-Dinitro-antrachinon C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> vom Schmp. 294° als farblos.

Mit Rücksicht auf die damals vielerseits vertretene Anschauung, daß nur Kohlenwasserstoffe mit sog. „dichter Atomgruppierung“ Eigenfarbe besitzen<sup>9)</sup>,

<sup>3)</sup> K. Brand, B. 54, 1994 [1921].    <sup>4)</sup> K. Brand u. L. W. Berlin, B. 57, 846 [1924].

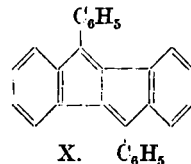
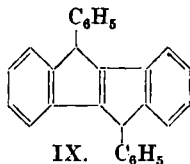
<sup>5)</sup> B. 39, 1027 [1906].    <sup>6)</sup> K. Brand, B. 54, 2017 [1921].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 97, 1537 [1910] (C. 1910 II, 1036).    <sup>8)</sup> B. 62, 881 [1929].

<sup>9)</sup> Zusammenstellung s. K. Brand, B. 54, 1993 usw. [1921].

mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der gelbe Kohlenwasserstoff  $C_{28}H_{20}$  durch Schließung von ein oder zwei neuen Ringen aus dem 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetraphenyl-buten-(2) (IV;  $Ar=C_6H_5$ ) entsteht.

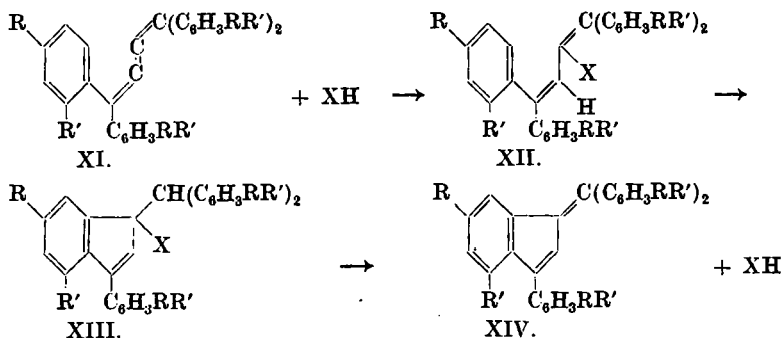
Im ersteren Falle würde 1-Phenyl-3-diphenylmethyl-inden (VIII;  $Ar=C_6H_5$ ,  $R=R'=H$ ), im zweiten Falle 9.12-Diphenyl-diphensuccin-



den-(10) (IX) entstanden sein, das durch Dehydrierung in 9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-(9.11) (X) übergegangen sein könnte. Ersteres ist aber farblos<sup>10)</sup>, und letzteres sieht braun aus<sup>11)</sup>. Beide Kohlenwasserstoffe sind mit dem gelben Kohlenwasserstoff  $C_{28}H_{20}$  nicht identisch. Da letzterer (V;  $Ar=C_6H_5$ ) bei der Oxydation nur Benzophenon und Kohlendioxyd – beide in der für Tetraphenyl-butatrien (V;  $Ar=C_6H_5$ ) berechneten Menge<sup>2)</sup> – gibt, steht die für ihn angenommene Struktur einwandfrei fest.

Um zu prüfen, ob Tetraarylbutatriene (V) in ringförmige Verbindungen der Formeln VIII, IX oder X übergeführt werden können, wurden Tetraphenylbutatrien (XIa) und auch Tetra-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien (XI d) mit amyloalkoholischer Natriumäthylat-Lösung mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht; beide Butatriene wurden nicht verändert. Die neben manchen Tetraaryl-butatrienen (V) erhaltenen öl- bis salbenartigen, in 1-Aryl-3-diarylmethyl-indene (VIII) überführbaren Verbindungen entstehen mithin nicht aus, sondern neben den entsprechenden Butatrienen.

Wohl aber gelingt der Ringschluß unter Übergang des kumulierten in ein konjugiertes, ausgeglicheneres  $C=C$ -Bindungs-System durch Kochen mancher Butatriene in Eisessiglösung oder auch durch Erwärmen im Bombenrohr mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig bei Wasserbadtemperatur:



XI–XIV. a:  $R=R'=H$ ; b:  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ; c:  $R=OCH_3$ ,  $R'=H$ ;  
d:  $R=OC_2H_5$ ,  $R'=H$ ; e:  $R=Cl$ ,  $R'=H$ ; f:  $R=Br$ ,  $R'=H$ ; g:  $R=R'=CH_3$ .

Vollständige Umlagerung zu den entsprechenden Indenabkömmlingen erfolgte beim Kochen mit Eisessig im offenen Kolben beim Butatrien XI b zum Inden-Derivat XIV b nach 50 Stdn., beim Butatrien XI c zum Inden-Derivat

<sup>10)</sup> K. Brand u. W. Mühl, Journ. prakt. Chem. [2] 110, 1 [1925].

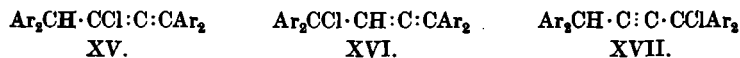
<sup>11)</sup> K. Brand, B. 45, 3071 [1912].

XIV c nach 7 Stdn. und von Butatrien XI d zum Inden-Derivat XIV d ebenfalls nach 7 Stdn., während Butatrien XI a auch nach 60-stdg. Kochen seiner Eisessiglösung praktisch vollkommen unverändert zurückgewonnen wurde; Umagerung in das Inden-Derivat XIV a war also nicht erfolgt.

Von Eisessig-Chlorwasserstoff wurde aber auch Tetraphenyl-butatrien (XI a) durch 18-stdg. Erwärmen im Bombenrohr auf Wasserbadtemperatur (100°) in 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden (XIV a) umgelagert. Unter den gleichen Bedingungen vollzog sich der Übergang des Butatriens XI b in das Inden-Derivat XIV b in 14 Stdn. und der des Butatriens XI c in das Inden-Derivat XIV c in 10 Stunden. Dagegen gelang die Überführung von Butatrien XI d in XIV d mit Eisessig-Chlorwasserstoff bisher weder im Bombenrohr bei Wasserbadtemperatur (100°) noch durch Kochen im offenen Kolben. Es wurde in beiden Fällen ein rotes, bei 75° zu einer roten Flüssigkeit zusammensinterndes Pulver erhalten, in dem mit dem Mikroskop Öltröpfchen zu erkennen waren. Wahrscheinlich bestand es aus einem Umwandlungs (Polymerisations- oder Kondensations)-Produkt des 5-Äthoxy-1-[p-äthoxy-phenyl]-3-[bis-p-äthoxy-phenylmethylen]-indens (XIV d). Erhalten wurde aber dieses Inden-Derivat XIV d in der im Versuchsteil beschriebenen Weise aus 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-[p-äthoxy-phenyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), wenn auch erst nach einigen Schwierigkeiten (s. Beschreibung der Versuche).

Beim Kochen von 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-[4-chlor-phenyl]- und -[4-bromphenyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br) mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung wurden ausschließlich Tetra-[4-chlor-phenyl]- und -[4-bromphenyl]-butatrien (XI e bzw. XI f) erhalten. Eine Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von solchen, die in die Indenverbindungen XIV e bzw. XIV f überführbar sind, wurden nicht beobachtet<sup>12,13</sup>). Das Inden-Derivat XIV g wurde überhaupt noch nicht erhalten<sup>14</sup>).

In mäßiger Menge wurden die Inden-Derivate XIV e und XIV f aber erhalten beim 75–80-stdg. Erwärmen von Butatrien XI e bzw. XI f im Bombenrohr mit Eisessig-Chlorwasserstoff im siedenden Wasserbade. Neben den Indenen entstanden hierbei durch Anlagerung von je einem Mol. Chlorwasserstoff an Butatrien XI e die Verbindung C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>4</sub> · HCl (grünlich-gelbe Blättchen vom Schmp. 158°) und an Butatrien XI f die Verbindung C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub> · HCl (Krystalle vom Schmp. 161°). Beide Verbindungen werden von kochender alkoholischer Natriumäthylat-Lösung unter Abgabe des angelagerten Chlorwasserstoffs in Butatrien XI e bzw. XI f zurückverwandelt. Für die Chlorwasserstoff-Additionsverbindungen ist eine der Formeln XII e bzw. f, XV e bzw. f, XVI e bzw. f und XVII e bzw. f in Betracht zu ziehen:



Vermutlich handelt es sich um 3-Chlor-1.1.4.4-tetra-[4-chlor-phenyl]-butadien-(1.3) (XII e) bzw. 3-Chlor-tetra-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) (XII f),

<sup>12</sup>) K. Brand u. W. Bausch, Journ. prakt. Chem. [2] 127, 219 [1930].

<sup>13</sup>) K. Brand u. Dora Krücke-Amelung, B. 72, 1038 [1939].

<sup>14</sup>) K. Brand u. Anita Busse-Sundermann, B. 83, 119 [1950].

deren Neigung zum Indenringschluß infolge der in den Arylgruppen befindlichen Halogenatome geringer ist als die der Verbindungen XIa–XI d. Hiermit stimmt die Beobachtung überein, daß aus 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-*p*-chlor-phenyl]- und -*p*-brom-phenyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br) und Natriumäthylat Tetra-*p*-chlor-phenyl]- und -*p*-brom-phenyl]-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br) praktisch quantitativ entstehen, Bildung von zu den Inden-Derivaten XIve und f führenden Verbindungen aber nicht beobachtet wurde<sup>12,13</sup>).

Aus diesen und früheren Untersuchungen ergibt sich:

1.) Die z. Zt. bekannten 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetraaryl-butane (III) werden mit Ausnahme von zwei sowohl von Zinkstaub als auch von durch Palladium erregtem Wasserstoff nur bis zu den 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetraarylbutenen-(2) (IV) reduziert<sup>2</sup>). Nur beim 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetra-*p*-chlor-phenyl]- und -*p*-brom-phenyl]-butan (III; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br) führt die Reduktion bei entsprechender Dauer zum 1.1.4.4-Tetra-*p*-chlor-phenyl]- bzw. -*p*-brom-phenyl]-butin-(2) (II; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sup>12,13</sup>). In den Arylgruppen zu der Butenkohlenstoffkette *p*-ständiges Chlor und Brom lockern mithin die Haftfestigkeit der in der Butenkette stehenden Chloratome.

2.) In Übereinstimmung hiermit verlaufen Abspaltung von zwei Mol. Chlorwasserstoff durch Natriumäthylat und Bildung von Tetraaryl-butatrienen (V) am schnellsten beim 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-[4-chlor-phenyl]- und -tetra-[4-brom-phenyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sup>12,13</sup>), weniger schnell beim 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetraphenyl-, tetra-[4-tolyl]-, [4-anisyl]- und [4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>9</sup>) und sehr langsam beim 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-[2,4-xylyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>14</sup>).

Wie beim Übergang von Dichlor-tetraaryl-butenen (IV) in Tetraaryl-butatriene (V) entstehen auch bei Bildung von 2,2-Dichlor-1,1-diaryl-äthenen (Ar<sub>2</sub>C : CCl<sub>2</sub>) aus 2,2,2-Trichlor-1,1-diaryl-äthanen (I) durch alkohol. Kalilauge C=C-Bindungen in Nachbarstellung zu den Arylgruppen, also in Konjugation zu den Arylring-C=C-Bindungen. Daher üben die genannten Arylsubstituenten auf die Bildungsgeschwindigkeit der Tetraarylbutatriene (V) und die der Dichlordiaryläthene denselben Einfluß aus.

3.) Tetraphenyl-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ist auch in Pyridinlösung gegen Calciumpermanganat recht beständig<sup>6,15</sup>). Es verhält sich also wie das in Pyridinlösung gegen Permanganat beständige 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexapentaen, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C : C : C : C : C : C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, von R. Kuhn und K. Wallenfels<sup>16</sup>). Dagegen entfärben 1.1.4.4-Tetra-[4-chlor-phenyl]- und -[4-brom-phenyl]-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br) Kaliumpermanganat-Aceton-Lösung sofort, und die letztgenannte Verbindung wurde bei Gegenwart von Magnesiumsulfat fast quantitativ zu Bis-[4-brom-phenyl]-keton, (BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO, oxydiert<sup>13</sup>). Zur Butatrien-Kohlenstoffkette in den Arylkernen *p*-ständiges Chlor oder Brom erleichtern die Sprengung der Butatrien-Kohlenstoffkette durch Permanganat erheblich.

<sup>15</sup>) Calciumpermanganat wurde dem Kaliumpermanganat vorgezogen, weil es leichter löslich ist als das letztgenannte.

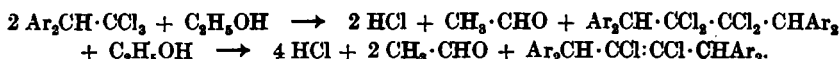
<sup>16</sup>) B. 71, 793 [1938].

4.) Beide 1.1.4.4-Tetra-[4-halogen-phenyl]-butatriene (V; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br) entfärben in Chloroformlösung Brom sofort.

Erst nach Abschluß der Niederschrift dieser Mitteilung wurde ich durch einen kurzen Literatur-Hinweis<sup>17)</sup> aufmerksam auf eine Arbeit von Elmer E. Fleck<sup>18)</sup>. Dieser Autor fand, daß DDT=(ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH·CCl<sub>3</sub> in Äthanol. Lösung unter dem Einfluß von UV-Licht i. Ggw. von Luft neben Acetaldehyd 4.4'-Dichlor-benzophenon, aber bei Ausschluß von Luft neben Acetaldehyd das schon von K. Brand und W. Bausch<sup>12)</sup> beschriebene 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-[p-chlor-phenyl]-buten-(2) (IV; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl) liefert. Dieses wurde von E. E. Fleck durch den Schmp., die Analyse und durch Überführung in Tetra-[4-chlor-phenyl]-butatrien (V; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl) nach den Angaben von K. Brand und W. Bausch<sup>12)</sup> identifiziert. Das als Lösungsmittel dienende Äthanol wird bei dieser Photo-Reaktion zu Acetaldehyd dehydriert.

Die von E. E. Fleck gewonnenen Ergebnisse bestätigen das auf S. 350 dieser Mitteilung Gesagte.

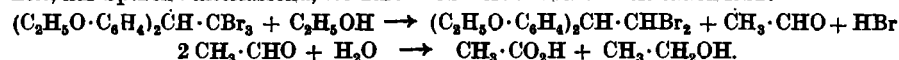
Die Bildung am Geruch erkennbarer Mengen von Acetaldehyd beobachteten K. Brand<sup>19)</sup> und K. Brand u. G. Wendel<sup>20)</sup> schon bei der Reduktion von 2.2.2-Trichlor-1.1-diphenyl-äthan (I; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sowie bei der von 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[p-tolyl]-äthan (I; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) mit Devardascher oder Arnoldscher Legierung in Äthanol. Lösung, wobei neben fein verteiltem Kupfer und nicht näher untersuchten Verbindungen die entsprechenden 2.2.3.3-Tetrachlor-1.1.4.4-tetraaryl-butane (III; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) und 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetraaryl-butene-(2) (IV; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>) entstanden. Nach den Beobachtungen von E. E. Fleck ist jetzt die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß der bei der Reduktion der beiden Trichlor-diaryl-äthane entstandene Acetaldehyd durch Dehydrierung von Äthanol – vielleicht angeregt durch das entstandene fein verteilte Kupfer – auch im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



Das Reduktionsergebnis war bei beiden Trichlor-diaryl-äthanen nur einigermaßen befriedigend, wenn bei der Reduktion die Bildung von Acetaldehyd wahrgenommen wurde.

Recht auffallend ist die von K. Brand und W. Bausch<sup>12)</sup> wiederholt beobachtete Bildung von 2.2-Dibrom-1.1-bis-[p-äthoxy-phenyl]-äthan, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH·CHBr<sub>2</sub>, bei der Behandlung einer pyridinhalten Äthanol. Lösung von 2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[p-äthoxy-phenyl]-äthan (I; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl=Br) mit Palladium-Calciumcarbonat und Wasserstoff. Hierbei wurde bei wiederholten Versuchen Wasserstoff nicht verbraucht und in der Reduktionsflüssigkeit konnte die Anwesenheit von Acetaldehyd mit Fuchsinchwefligersäure wahrscheinlich gemacht werden. Eine Erklärung dieser ohne Verbrauch von Wasserstoff und ohne Bildung einer schon durch den Geruch erkennbaren Menge Acetaldehyd verlaufenden Reduktion konnte damals noch nicht gegeben werden. Die Reaktion vollzieht sich wohl, wie nach den Ergebnissen der Untersuchung von E. E. Fleck vermutet werden darf, folgendermaßen:

2.2.2-Tribrom-1.1-bis-[p-äthoxy-phenyl]-äthan dehydriert Äthanol zu Acetaldehyd und geht selbst in 2.2-Dibrom-1.1-bis-[p-äthoxy-phenyl]-äthan über. Acetaldehyd wird unter dem katalytischen Einfluß des fein verteilten Palladiums durch Dismutation in Essigsäure und Äthanol verwandelt und verschwindet so zum größten Teil aus der Reaktionsflüssigkeit, nur Spuren hinterlassend, die durch den Geruch nicht zu erkennen sind:



Wie J. Bernimolin<sup>21)</sup> in einer wohl durch die Untersuchung von E. E. Fleck<sup>18)</sup> veranlaßten Mitteilung über „Insecticidal Activity of 1.1.4.4-Tetra-[p-chlor-phenyl]-2.2.3.3-

<sup>17)</sup> Angew. Chem. 62, 33 [1950].

<sup>18)</sup> The action of Ultraviolet Light on DDT, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 1034 [1949].

<sup>19)</sup> B. 54, 1988, 1995 [1921]. <sup>20)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 118, 340 [1927].

<sup>21)</sup> Department of Pharmaceutical Chemistry, University of Liege, Belgium, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 2274 [1949].

tetrachlor-butan“ mitteilt, fand Prof. E. Delvaux<sup>22)</sup>, daß das von K. Brand und W. Bausch<sup>12)</sup> dargestellte und beschriebene Tetrachlor-tetrachlorphenyl-butan (III; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl) gegenüber *Drosophila melanogaster* Meig (einer Taufliegenart) toxisch ebenso wirksam ist wie DDT (I; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), wenn seine vernichtende Wirkung (knock-down activity) auch unbedeutend schwächer ist als die von DDT. Über den Erfolg seiner zeitraubenden Versuche für das Tetrachlor-tetrachlorphenyl-butan ein besseres Darstellungsverfahren zu finden als das von K. Brand und W. Bausch<sup>12)</sup> macht J. Bernimolin keine Angaben. Vielleicht wäre es nicht uninteressant, Versuche darüber anzustellen, ob irgendwelche Beziehungen zwischen der toxischen Wirksamkeit von Trihalogen-diaryl-äthanen (I), Tetrahalogen-tetraaryl-butanen (III) und Dihalogen-tetraaryl-butenen (IV) und der Haftfestigkeit der Halogenatome in der Kohlenstoffkette dieser Verbindungen (s. S. 350) bestehen. Mir fehlt gegenwärtig aus z. Zt. noch nicht zu erörternden Gründen die Möglichkeit zur Ausführung solcher Versuche.

Auf das kurze Referat des Vortrags von A. Awe und Irmgard Reinecke auf der Wissenschaftlichen Tagung der Ostdeutschen Chemiedozenten in Halle vom 29. 9.—1. 10. 1949 „Über die Einwirkung von Organomagnesium-Verbindungen auf *asymm*-Trichlor-diaryl-äthane vom Typus des DDT“<sup>23)</sup>, werde ich zu gegebener Zeit eingehen.

Hrn. Dr. Walter Bausch, Frankfurt/M.-Höchst, Farbwerke, danke ich herzlichst dafür, daß er mir ermöglichte, die Originalarbeiten von E. E. Fleck und von J. Bernimolin einzusehen.

#### Beschreibung der Versuche.

Die Umlagerungen der Tetraaryl-butatriene mit Eisessig (a) wurden durch Kochen derselben mit Eisessig unter Rückfluß, die Umlagerungen mit Eisessig-Chlorwasserstoff (b) mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im Bombenrohr im siedenden Wasserbad vorgenommen.

#### 1.) Umsetzung von Tetraphenyl-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zu 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden (VIII; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R = R' = H).

a) Nach 50-stdg. Kochen von 0.3 g Tetraphenyl-butatrien mit 30 ccm Eisessig wurden zur vollständigen Lösung des Butatriens noch 30 ccm Eisessig zugefügt und weitere 10 Stdn. im Sieden gehalten. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen und dann abgesaugten Krystalle wurden aus Essigester umkrystallisiert. Sie bestanden aus unverändertem Tetraphenyl-butatrien vom Schmp. 240° (Misch-Schmp. 240°)<sup>24)</sup>. Die mit Wasser reichlich versetzte Eisessig-Mutterlauge wurde ausgeäthert, und der nach dem Waschen mit Ammoniakflüssigkeit und Wasser mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug vom Äther befreit. Der sehr geringe orangefarbene Rückstand gab beim Auskochen mit Äthanol ein Filtrat, das beim Erkalten derbe orangefarbene Krystalle mit dem Schmp. 197—200°, wohl nicht ganz reines 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden (Schmp. 207°)<sup>24)</sup> abschied.

b) Die nach 18-stdg. Erwärmen von 0.5 g Tetraphenyl-butatrien mit 10 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff beim Erkalten ausgeschiedenen orangefarbenen Krystalle zeigten die Form der Krystalle von 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden. Sie wurden abfiltriert, mit Wasser ausgekocht, getrocknet und aus siedendem Essigester umkrystallisiert; wohl ausgebildete orangefarbene Krystalle vom Schmp. 207° (Misch-Schmp. 207°)<sup>24)</sup>.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub> (356.2) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.22 H 5.68<sup>25)</sup>.

#### 2.) Umsetzung von Tetra-[4-tolyl]-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) zu 1-[4-Tolyl]-3-[bis-(4-tolyl)-methylen]-5-methyl-inden (VIII; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, R = CH<sub>3</sub>, R' = H).

a) 0.3 g Tetratolyl-butatrien und 30 ccm Eisessig gaben beim Kochen allmählich eine klare Lösung, aus der sich nach 50-stdg. Kochen beim Erkalten orangefarbene Krystalle abschieden, die abgesaugt und aus Essigester umkrystallisiert wurden. Nach noch-

<sup>22)</sup> Agronomic Institute, Louvain.

<sup>23)</sup> Angew. Chem. **62**, 91 [21. 2. 1950].

<sup>24)</sup> K. Brand, B. **54**, 2003 [1921].

<sup>25)</sup> Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. L. W. Berlin, jetzt Farbwerke Höchst, US-Administration, seinerzeit im Chemischen Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Gießen, ausgeführt, wofür ich ihm herzlich danke.

maligem Umkrystallisieren aus Äthanol-Essigester wurden kurze orangefarbene Säulchen von 1-[4-Tolyl]-3-[bis-(4-tolyl)-methylen]-5-methyl-inden mit dem Schmp. 193° (Misch-Schmp. 193°<sup>26</sup>) erhalten. Aus der vom Inden abgessaugten Mutterlauge wurde noch etwas Tetra-[4-tolyl]-butatrien vom Schmp. 242° zurückgewonnen.

b) Das nach 14-stdg. Erwärmen von 0.14 g Tetra-tolyl-butatrien mit 8 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit ausgeschiedene 1-[4-Tolyl]-3-[bis-(4-tolyl)-methylen]-5-methyl-inden wurde abgعاugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und aus siedendem Essigester umkrystallisiert; es zeigte die gleichen Eigenschaften wie das unter a) beschriebene Inden-Derivat; Schmp. 192-193° (Misch-Schmp. 192-193°<sup>26</sup>).

$C_{31}H_{28}$  (412.2) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.26 H 7.02.

3.) Umsetzung von Tetra-[4-anisyl]-butatrien (V; Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ )  
zu 5-Methoxy-1-[4-anisyl]-3-[bis-(4-anisyl)-methylen]-inden  
(VIII; Ar =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$ , R =  $OCH_3$ , R' = H).

a) Beim Kochen von 0.5 g Tetraanisyl-butatrien mit 50 ccm Eisessig entstand nach kurzer Zeit eine tiefrote Lösung, die nach 7-stdg. Kochen beim Erkalten rote Krystalle abschied. Die von diesen abgعاugte Mutterlauge gab nach Zusatz von Äthanol bei längerem Stehen in der Kälte eine zweite Abscheidung roter Krystalle. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Essigester wurde das 5-Methoxy-1-[4-anisyl]-3-[bis-(4-anisyl)-methylen]-inden in schönen roten Krystallen mit scharfen Schmp. 174.5° (Misch-Schmp. 174.5°<sup>27</sup>) erhalten.

b) Die nach 10-stdg. Erwärmen von 0.5 g Tetraanisyl-butatrien mit 10 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff entstandene Reaktionsflüssigkeit schied beim Erkalten eine orangefarbene Masse ab, welche abfiltriert, mit Wasser und Äthanol gewaschen und aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurde. Das erhaltene 5-Methoxy-1-[4-anisyl]-3-[bis-(4-anisyl)-methylen]-inden bildete rote Nadeln vom Schmp. 174.5° (Misch-Schmp. 174.5°<sup>27</sup>).

$C_{32}H_{28}O_4$  (476.2) Ber. C 80.66 H 5.92 Gef. C 80.40 H 6.11.

4.) Umsetzung von Tetra-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien (V; Ar =  $C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ ) zu  
5-Äthoxy-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-[bis-(4-äthoxy-phenyl)-methylen]-inden  
(VIII; Ar =  $C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , R =  $OC_2H_5$ , R' = H)..

a) Die beim Kochen von 0.8 g Tetraäthoxyphenyl-butatrien und 30 ccm Eisessig sehr bald entstandene tiefrote, nach 8 Stdn. im Sieden gehaltene Lösung blieb auch nach dem Erkalten und Stehen über Nacht bei gewöhnl. Temperatur noch klar. Sie wurde nochmals 1 Stde. gekocht, dann nach dem Erkalten mit 60 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Der mit Natronlauge und Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers einen roten krystallinen Rückstand, ab und zu auch ein dickes rotes Öl, das nach kurzem Stehen, z. B. über Nacht, beim Reiben mit dem Glasstab fest wurde. Die rote Masse wurde in wenig heißem Essigester gelöst und die Lösung filtriert. Das sehr konzentrierte Filtrat schied in der Kälte große, prachtvolle, würfelförmige, rote, scharf bei 123° schmelzende Krystalle ab. Die mit Äthanol vorsichtig versetzte Mutterlauge gab noch eine zweite Krystallisation.

$C_{36}H_{36}O_4$  (532.2) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.34 H 6.70.

Das Inden-Derivat löst sich leicht in Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, verhältnismäßig leicht in heißem Amylalkohol, Äthanol, Äther und Eisessig und mäßig in kaltem Äthanol. Aus übersättigten alkohol. Lösungen scheidet es sich oft ölig ab. Das Inden-Derivat wurde manchmal auch in orangegelben, bei 123° rot werdenden und bei 125° schmelzenden Nadelchen erhalten. Die von Spuren roter Krystalle vollkommen freie, heiße alkohol. Lösung schied beim Impfen mit einigen Krystallen der orangegelben Form orangefarbene Nadelchen aus, und die äther. Lösung der orangegelben Form gab beim Impfen mit roten Krystallen wieder die rote Krystallform des Inden-Derivats.

b) Die nach 8-stdg. Erhitzen von 0.5 g Tetraäthoxyphenyl-butatrien, 10 ccm Eisessig und 1 Tropfen konz. Salzsäure im Bombenrohr bei Wasserbadtemperatur erhaltene Reaktionsflüssigkeit sah nach dem Erkalten bräunlich aus und enthielt eine dunkel-

<sup>26</sup>) K. Brand u. G. Wendel, Journ. prakt. Chem. [2] 115, 345 [1927].

<sup>27</sup>) K. Brand u. F. Kercher, B. 51, 2008, 2014 [1921].



rote Abscheidung. Diese wurde nach gutem Durcharbeiten mit Äthanol in heißem Eisessig gelöst und ergab ein rotes Pulver, in dem mit dem Mikroskop krystallin erstarrte Öltröpfchen zu erkennen waren, und das bei 75° zu einer roten Flüssigkeit zusammensinterte.

5.) Umsetzung von 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetra-[4-äthoxy-phenyl]-buten-(2) (IV; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) zu Tetra-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien (V; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und 5-Äthoxy-1-[4-äthoxy-phenyl]-3-[bis-(4-äthoxy-phenyl)-methyl]-inden (VIII; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H).

Die nach 4–5-stdg. Kochen einer Lösung von 1 g Dichlor-tetraäthoxyphenylbuten in 40 ccm Amylalkohol mit einer Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm reinem Äthanol (unter Rückfluß) ausgeschiedenen orangegelben Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Erhalten wurden 0.4 g Tetra-[4-äthoxy-phenyl]-butatrien vom Schmp. 229° (korr.<sup>26</sup>).

Der nach dem Abtreiben von Amyl- und Äthylalkohol aus der vom Butatrien abgetrennten Mutterlauge mit Wasserdampf verbliebene Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherauszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Er hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers einen gelben Rückstand, der in 10 ccm Äthanol auf dem siedenden Wasserbade gelöst und nach Zusatz von 2 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht wurde, wobei sich rote Öltröpfchen abschieden. Nach 1½-stdg. Kochen wurden weitere 5 ccm Äthanol zugefügt und noch 4 Stdn. gekocht. Die Flüssigkeit sah gelblich-grün aus und hatte rotes Öl ausgeschieden, das nach Zusatz von Wasser mit Äther aufgenommen wurde. Der Ätherauszug wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, wobei seine Farbe von Gelbgrün in Tiefrot überging, dann mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der hierbei erhaltene rote ölige Rückstand wurde beim Verreiben mit wenig Äther krystallin und beim Stehen im Exsiccator vollkommen fest. Mit wenig Äthanol + Essigester wurde ein rotes Krystallpulver erhalten, das beim Umkrystallisieren aus heißem Äthanol das Inden-Derivat manchmal in prachtvoll roten Krystallen vom Schmp. 123°, manchmal auch in orangegelben Nadeln, welche bei 123° rot wurden und bei 125° schmolzen, lieferte.

#### 64. Karl Ziegler und Adolf Wenz: Zum Problem der optisch aktiven alkaliorganischen Verbindungen (Stereochemische Studien, III).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Februar 1950.)

Optisch aktives 2-Dimethylamino-9-methyl-fluoren wird bei Umwandlung in seine 9-Lithium-Verbindung und Rückgewinnung aus dieser inaktiv.

Vor 16 Jahren haben wir mit einer Arbeit über „Die Racemisation optisch aktiver Sulfin säureester“<sup>1)</sup> einen Teil einer Untersuchung bekanntgegeben, die wir damals der Stereochemie von Verbindungen mit koordinativ dreizähligen Zentralatomen gewidmet hatten, und die ausführlich in der Dissertation<sup>2)</sup> des einen von uns (W.) beschrieben ist. Die bisher nicht in einer Zeitschrift veröffentlichten Teile betreffen einerseits den – negativ verlaufenen – Versuch, die

<sup>26)</sup> K. Brand u. O. Horn, Journ. prakt. Chem. [2] 115, 369 [1927].

<sup>1)</sup> A. 511, 109 [1934].

<sup>2)</sup> A. Wenz, Untersuchungen über die räumliche Stabilität von Verbindungen mit Zentralatomen der Koordinationszahl Drei, Dissertat. Heidelberg 1934.