

Da die Methode nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch Temperatur und Konzentration zu variieren erlaubt, gibt sie offenbar ein Mittel an die Hand, auch die Gesetze der Assoziation zu erforschen.

Für Herstellung der Erfordernisse incl. Skalen durch eine Apparatebau-Firma wird Sorge getragen werden und dann Ankündigung erfolgen.

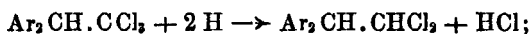
Hrn. Prof. v. Halban, der diesen Versuchen größtes Wohlwollen entgegenbrachte und mich mit Rat und Anregung unterstützte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Würzburg, Chem. Institut, Juni 1921.

222. K. Brand: Über Untersuchungen in der Tetraarylbutan-Reihe und über das 1.1.4.4-Tetraphenylbutatrien. (4. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen ¹⁾.)

(Eingegangen am 20. Mai 1921.)

Die kathodische Reduktion von *asymm.* Diaryl-trichlor-äthanen führt in siedend-alkoholischer Lösung an Kupfer unter Verdrängung nur eines Chloratoms durch Wasserstoff in der Hauptsache zu *asymm.* Diaryl-dichlor-äthanen:



aus *asymm.* 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan wurde also als Hauptprodukt 1.1-Diphenyl-2.2-dichlor-äthan erhalten. Nebenbei entstand aber noch eine andere chlorhaltige Verbindung vom Schmp. 188—190°, die sich jetzt als 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.2.3.3-tetrachlor-butan erwiesen hat. Tetraphenyl-tetrachlor-butan ist durch Verknüpfung zweier Moleküle Diphenyl-trichlor-äthan unter Verlust von je einem Chloratom entstanden:



Das Tetraphenyl-tetrachlor-butan erregte mein Interesse, weil es leicht in einen in prachtvoll gelben Nadeln krystallisierenden Kohlenwasserstoff übergeführt werden kann. Die Ausbeute an Tetraphenyl-tetrachlor-butan ist zwar gering, aber doch so groß, daß seine Darstellung für die weitere Untersuchung möglich ist. Da mir aber zur Zeit elektrischer Strom nicht mehr in beliebiger Form und Menge zur Verfügung steht, so versuchte ich die Gewinnung des Tetraphenyl-

¹⁾ K. Brand, Z. El. Ch. 16, 669 [1910]; B. 46, 2935 ff. [1913]. Hier muß es auf S. 2938 in der Überschrift anstatt »Reduktion an Blei« »Reduktion an Zink« heißen; Brand und Matsui, B. 46, 2942 ff. [1913].

tetrachlor-butans unter Anlehnung an dessen elektrochemische Bildungsweise auf rein chemischem Wege. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich schließlich in der Devardaschen Legierung (Al, Zn, Cu), die mit Erfolg durch Arndsche Legierung¹⁾ ersetzt werden kann, ein für den gewünschten Zweck geeignetes Reduktionsmittel. Doch scheint die chemische Methode noch weniger gute Ausbeuten, die übrigens sehr stark von dem genauen Einhalten der Versuchsbedingungen abhängig sind, zu liefern als die elektrochemische. Neben dem Tetraphenyl-tetrachlor-butan entsteht das weiter unten beschriebene Tetraphenyl-dichlor-buten, und ein erheblicher Teil des Diphenyl-trichlor-äthans bleibt unverändert, wodurch das Ausbringen des Tetraphenyl-tetrachlor-butans zunächst erschwert war. Wesentlich für das Gelingen der Reduktion scheint der Wassergehalt des Alkohols und die Reinheit der angewandten Legierungen²⁾ zu sein. Auffallend ist, daß bei der Reduktion eine reichliche Bildung von Acetaldehyd stattfindet; ob diese in ursächlichem Zusammenhange mit der Überführung des Diphenyl-trichlor-äthans in das Tetraphenyl-tetrachlor-butan steht, oder ob es sich hier um einen unabhängig von dieser unter dem Einfluß des aus der angewandten Legierung abgeschiedenen Kupfers verlaufenden Dehydrierungsprozeß des als Lösungsmittel dienenden Alkohols handelt, konnte noch nicht sicher festgestellt werden. Neuerdings ist mir die Herstellung des Tetraphenyl-tetrachlor-butans auch durch katalytische Reduktion des Diphenyl-trichlor-äthans mit molekularem Wasserstoff und Palladium gelungen³⁾.

Die Chloratome des Tetraphenyl-tetrachlor-butans zeigen Reduktionsmitteln⁴⁾ gegenüber eine sehr verschiedene Haftfestigkeit. Quantitative Versuche ergaben, daß es beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder Alkohol nur zwei Chloratome verliert, auch von molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Pyridin und Palladium-

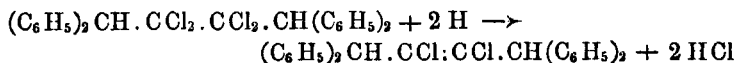
1) Th. Arnd, Z. Ang. 30, 169 [1917].

2) Hrn. Dr. Mette von den Lautawerken danke ich auch an dieser Stelle für Übersendung einer größeren Menge Devardascher Legierung.

3) Diphenyl-trichlor-äthan verhält sich also genau wie Benzotrichlorid, das bei der katalytischen Reduktion in Tolan-tetrachlorid übergeht, s. W. Borsche und G. Heimbürger, B. 48, 452, 850 [1915] und auch M. Busch und H. Stöve, B. 49, 1063 [1916].

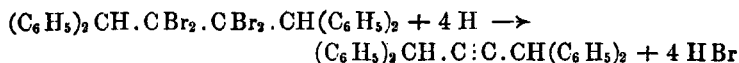
4) Tetraphenyl-tetrachlor-butan blieb beim Kochen mit alkoholischem Natriumalkoholat oder mit Pyridin im wesentlichen unverändert. Dagegen bewirkte Erhitzen mit Amylalkohol und Natriumalkoholat weitgehende Veränderung; hierüber und über das Verhalten gegen Silberhydroxyd soll noch berichtet werden.

Calciumcarbonat nach M. Busch und Stöve¹⁾ wurden ihm nur zwei Chloratome entzogen. Eine Aufnahme von Wasserstoff fand im letzteren Falle nicht statt, denn es wurde nur die zur Abspaltung von 2 Chloratomen erforderliche Wasserstoffmenge verbraucht. Da die Reduktion mit Zinkstaub die gleiche Verbindung liefert wie mit molekularem Wasserstoff, so entspricht die Reduktion des Tetraphenyl-tetrachlor-butans der folgenden Gleichung:



und führt also zu dem 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-buten-2. Auch an einer Bleikathode konnten dem Tetraphenyl-tetrachlor-butan nur zwei Chloratome entzogen werden, die beiden Chloratome des Tetraphenyl-dichlor-butens setzen also der Abspaltung durch Wasserstoff großen Widerstand entgegen.

1.1-Diphenyl-2.2.2-tribrom-äthan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CBr}_3$, liefert bei der Reduktion mit Devardascher Legierung neben anderen Produkten, unter denen sich auch Tetraphenyl-dibrom-buten befindet, 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.2.3.3-tetrabrom-butan. Dieses verliert sein gesamtes Brom sowohl beim Behandeln mit Zinkstaub als auch mit molekularem Wasserstoff nach Busch und Stöve²⁾:



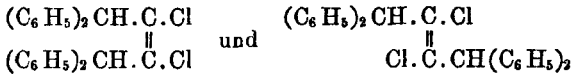
und geht in das von Brand³⁾ beschriebene 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-2 über. Das Brom ist mithin im Tetraphenyl-dibrom-buten viel weniger fest gebunden als das Chlor im Tetraphenyl-dichlor-buten, was mit den bisherigen Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit der organisch gebundenen Halogene übereinstimmt. Die Kurven in der beistehenden Zeichnung geben den ungefähren zeitlichen Verlauf der Halogen-Abspaltung durch molekularen Wasserstoff unter dem Einfluß von Palladium-Calciumcarbonat wieder. Während Kurve A nur so lange steil ansteigt, bis die zwei Chloratomen entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen worden ist, setzt die Kurve B ihren steilen Anstieg fort, bis alle vier Bromatome herausreduziert worden sind, und biegt nun erst in die Richtung der Abszisse um.

¹⁾ B. 49, 1063 [1916].

²⁾ B. 49, 1063 [1916]. Es ist wohl möglich, daß man dem Tetraphenyl-tetrachlor-butan das gesamte Chlor entziehen kann, wenn man die Reduktion in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge oder aber mit Wasserstoff unter Druck vornimmt. Versuche in dieser Richtung sollen noch angestellt werden.

³⁾ Z. Fl. Ch. 16, 669 [1910]; s. auch S. 2017 dieses Heftes.

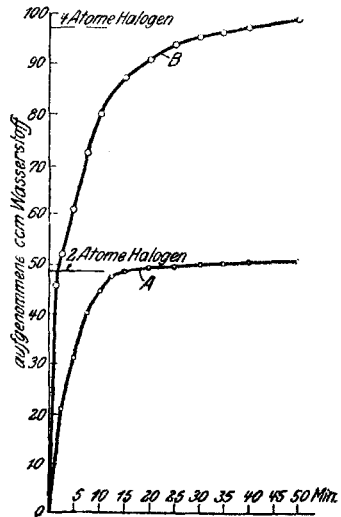
Nach der Theorie sind zwei stereoisomere 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butene-2 möglich:



Tatsächlich konnten aus dem Tetraphenyl-tetrachlor-butan durch Reduktion zwei Verbindungen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Tetraphenyl-tetrachlor-butens erhalten werden, die eine schmilzt bei 106—108°, die andere, die nur in geringer Menge auftritt, bei 135—137°. Jedes der beiden Isomeren erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich, aber verschieden von dem anderen. Immerhin ist es doch nicht ganz sicher, ob nicht jedes der beiden Isomeren noch Spuren des andern enthält, denn die Schmelzpunkte sind nicht sehr scharf. Möglicherweise findet auch beim Umkrystallisieren oder beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt eine Umlagerung des einen in das andere statt, wodurch die unscharfen Schmelzpunkte ebenfalls erklärt wären. Welches der beiden Isomeren das *cis*- und welches das *trans*-Tetraphenyl-dichlor-buten ist, mag zunächst dahingestellt bleiben.

Gegen Oxydationsmittel (CrO_3 in Eisessig und KMnO_4) zeigte sich das Tetraphenyl-dichlor-buten ziemlich beständig, ebenso wenig neigt es zur Aufnahme von Chlor und Brom.

Kocht man das Tetraphenyl-dichlor-buten mit alkoholischer Kalilauge (oder Natronlauge), so färbt sich die Lösung zunächst gelb und scheidet dann bald gelbe Krystalle, untermischt mit Chlorkalium (Kochsalz), ab. Die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Alkalichlorids ergab, daß dem Tetraphenyl-dichlor-buten beide Chloratome als Chlorwasserstoff durch das Alkali entzogen werden. Die abgeschiedenen gelben Krystalle waren chlorfrei und behielten ihre satte, gelbe Farbe auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus den



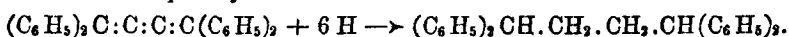
Zeitlicher Verlauf der Halogen-Abspaltung durch molekularen Wasserstoff in Gegenwart von Palladium.

A.: $\frac{1}{500}$ Mol. = 1.0 g Tetraphenyl-tetrachlor-butan

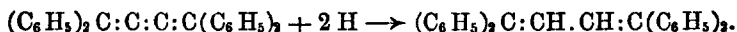
B.: $\frac{1}{500}$ Mol. = 1.36 g Tetraphenyl-tetrabrom-butan.

verschiedensten Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von Tierkohle. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß ihnen die gelbe Farbe eigentümlich ist. Auf Grund der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommt der gelben Verbindung die Formel $C_{28}H_{20}$ zu; sie ist also ein bisher noch unbekannter, farbiger Kohlenwasserstoff. Nach seiner Bildungsweise und seinem Verhalten muß der gelbe Kohlenwasserstoff als das 1.1.4.4-Tetraphenylbutatrien-1.2.3 von der Formel $(C_6H_5)_2C:C:C:C(C_6H_5)_2$ angesprochen werden:

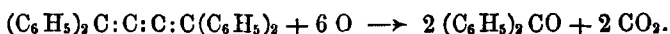
1. Der Kohlenwasserstoff enthält die Butan-Kohlenstoffkette, deren 1. und 4. Kohlenstoffatom je zwei Phenylgruppen tragen, denn bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol oder Wasserstoff und Palladium-Tierkohle nimmt er sechs Wasserstoffatome auf und geht in das zuerst von Valeur¹⁾ beschriebene, bei 121° schmelzende 1.1.4.4 Tetraphenylbutan über:



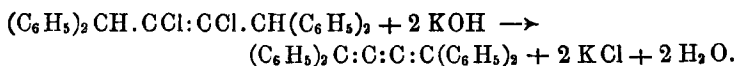
2. Die vier Kohlenstoffatome der Butankette müssen durch drei, also benachbarte, Doppelbindungen miteinander verbunden sein, denn bei der Reduktion mit Zink und Eisessig in Amylalkohol geht der Kohlenwasserstoff in das von Valeur¹⁾ zuerst dargestellte, bei 202° schmelzende 1.1.4.4 Tetraphenylbutadien-1.3 über, das zwei konjugierte Doppelbindungen enthält:



3. Wasserstoffatome der Phenylreste haben sich an der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Tetraphenyl-dichlor-buten nicht beteiligt, der Kohlenwasserstoff enthält also keinen neu gebildeten Kohlenstoffring, denn bei der quantitativ durchgeführten Oxydation mit Chromsäure wurden nur Benzophenon und Kohlendioxyd erhalten:



Die Bildung des 1.1.4.4-Tetraphenylbutatriens-1.2.3 aus dem 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-buten-2 hat sich also folgendermaßen vollzogen²⁾:

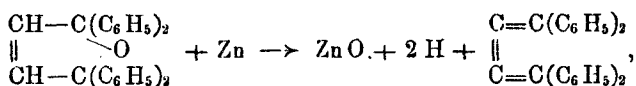


Kann nach den eben mitgeteilten Reaktionen ein Zweifel nicht darüber bestehen, daß in dem aus Tetraphenyl-dichlor-buten erhaltenen

¹⁾ Bl. [3] 29, 683 [1903]; s. a. Brand, Z. El. Ch. 16, 669 [1910].

²⁾ Über die Bildung des Tetraphenylbutatriens bei der Oxydation des Tetraphenylbutins s. Brand, S. 2020 dieses Heftes.

gelben Kohlenwasserstoff das Tetraphenyl-butatrien vorliegt, so besteht eine Schwierigkeit insofern, als Th. Purdie und P. S. Arup¹⁾ eine bei der Zinkstaub-Destillation von 2.2.5.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furan erhaltene Verbindung bereits als 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3 angesprochen haben, die in farblosen, bei 157—158° schmelzenden, rechtwinkligen Tafeln krystallisieren soll, also wesentlich von dem eben beschriebenen Kohlenwasserstoff verschieden ist, der in feinen, gelben, bei 240° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die von Purdie und Arup beschriebene Verbindung entfärbt nach Angabe ihrer Entdecker Kaliumpermanganat momentan, ist also ungesättigt, und liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan vom Schmp. 121°, besitzt also die Butan-Kohlenstoffkette. Leider fehlt in der mir zugänglichen Beschreibung von Purdie und Arup eine Angabe über die Art der aus ihrem Kohlenwasserstoff erhaltenen Oxydationsprodukte. Die Zinkstaub-Destillation des Tetraphenyl-dihydro-furans würde im Sinne folgender Gleichung zum Tetraphenyl-butatrien führen:



sie liefert also auch Wasserstoff, der natürlich Reduktionswirkung auslösen kann. Es ist daher immerhin denkbar, daß dem von Purdie und Arup beschriebenen Kohlenwasserstoff gar nicht die ihm zuerteilte Konstitution des Tetraphenyl-butatriens zukommt²⁾. Purdie und Arup halten es scheinbar auch nicht für ausgeschlossen, daß der von ihnen aus Tetraphenyl-dihydro-furan gewonnene Kohlenwasserstoff identisch ist mit einem Kohlenwasserstoff, dem Fritsch und Buttenberg³⁾ mit Vorbehalt die Formel C₁₄H₁₀ gaben, der durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung von Diphenyl-vinyläther, [(C₆H₅)₂C:CH.O C₂H₅], entsteht und ebenfalls bei 157—158° schmilzt. Versuche zur Aufklärung der hier vorhandenen Unstimmigkeit sind im Gange. Jedenfalls kann aber darüber kein Zweifel bestehen, daß der aus dem 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3 dichlorbuten-2 mit alkoholischem Alkali erhaltene Kohlenwasserstoff das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3 ist.

Das Tetraphenyl-butatrien zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus, es färbt sich mit einer

¹⁾ Soc. 97, 1537—1546 [1910]; C. 1910, II 1036.

²⁾ Man könnte an die Kohlenwasserstoffe (C₆H₅)₂CH.CH:CH.CH(C₆H₅)₂ und (C₆H₅)₂C:C:CH.CH(C₆H₅)₂ denken.

³⁾ A. 279, 329 [1894].

Eisessig-Schwefelsäure-Mischung erst grünlich, dann bräunlich, mit Chloroform-Zinntetrachlorid über gelb, braungelb, braungrün, grün, dann wieder schmutzig-grün. Es nimmt Brom auf. Über diese Reaktionen soll später berichtet werden. Von Chromsäure wird es in Eisessig sehr leicht oxydiert, ebenso von Kaliumpermanganat, dagegen zeigt es eine relativ große Beständigkeit gegen in Aceton gelöstes Kaliumpermanganat, ähnelt also in dieser Hinsicht dem von D. Vorländer und C. Siebert¹⁾ beschriebenen 1.1.3.3-Tetraphenylallen-1.2 (Formel III., S. 1994).

Unter dem Einfluß des Sonnenlichts ändert auch das feste Tetraphenylbutatrien seine Farbe, es wird allmählich schmutzig- bis lehm-gelb. Aus einer während der Sommermonate belichtet gewesenen Probe konnte ein bei 280° schmelzender Kohlenwasserstoff erhalten werden, der noch schwerer löslich ist als das Tetraphenylbutatrien selbst, sich durch grüne Fluorescenz auszeichnet und die Zusammensetzung $(C_{28}H_{20})_2$ hat. Ob in diesem Kohlenwasserstoff ein einfaches Dimeres des Tetraphenylbutatriens oder aber ein Umwandlungsprodukt von ganz anderer Konstitution vorliegt, konnte aus Materialmangel noch nicht entschieden werden.

Besondere Aufmerksamkeit erregt die Farbe des 1.1.4.4-Tetraphenylbutatriens-1.2.3. Die chromophoren Eigenschaften der doppelten Kohlenstoffbindung sind bekannt; sie sind aber nur schwach ausgeprägt und bedingen nur dann Farbe, wenn sie durch andere Chromophore oder dichtere Atomgruppierung in ihrer Wirkung unterstützt werden²⁾. Dementsprechend ist das Tetraphenyläthylen (I.) farblos, das Dibiphenylenäthylen (II.) dagegen rot gefärbt. Auch zwei benachbarte oder konjugierte doppelte Kohlenstoffbindungen lösen zwischen zwei Paaren von Phenylgruppen noch keine Farbe aus, 1.1.3.3-Tetraphenylallen³⁾ (III.) und 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien 1.3⁴⁾ (IV.) sind farblos, doch fluoresciert letzteres; Farbe tritt bei zwei Doppelbindungen ebenfalls erst unter dem Einfluß der dichteren Atomgruppierung auf, 1.4-Dibiphenylenbutadien⁵⁾ (V.) sieht rotgelb und 9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-9.11⁶⁾ (VI.) braun aus. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie in der Diphenylbutan-Reihe: während 1.4-Diphenylbutadien-1.3 (VII.) farblos ist, sieht das dichter ge-

¹⁾ B. 39, 1027 [1906].

²⁾ s. F. Henrich, Theorie der organ. Chemie. Braunschweig.

³⁾ D. Vorländer und C. Siebert, B. 39, 1027 [1906]; I. Smedley, Soc. 97, 1484 [1910]; C. 1910, II 797.

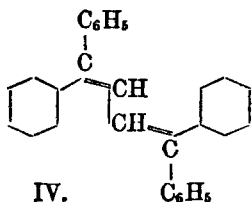
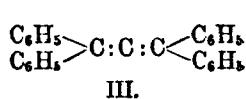
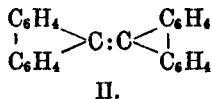
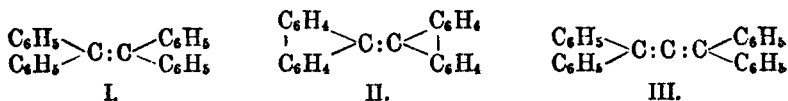
⁴⁾ Valeur, Bl. [3] 29, 683 [1903]; Brand, Z. El. Ch. 16, 669 [1910].

⁵⁾ W. Wislicenus, B. 48, 617 [1915].

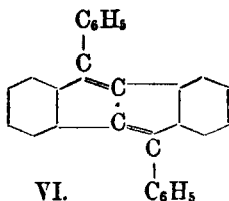
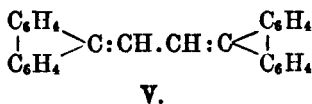
⁶⁾ K. Brand, B. 45, 3071 [1912].

lagerte 3-Benzal-inden (VIII.) gelb aus, worauf von H. Stobbe¹⁾ zuerst hingewiesen wurde.

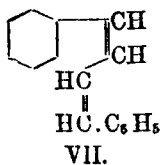
Dagegen bedingen drei konjugierte Doppelbindungen zwischen zwei Phenylgruppen bereits Farbe, was ebenfalls als erster Stobbe²⁾ hervorgehoben hat. Das 1.6 Diphenyl-hexatrien-1.3.5³⁾ (IX.) ist bereits gelb gefärbt. Die gelbe Farbe des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriens-1.2.3 (X.) steht daher mit seiner Konstitution in bestem Einklang, denn wenn schon drei doppelte, wenn auch konjugierte, Kohlenstoffbindungen zwischen zwei einzelnen Phenylgruppen Farbe bedingen, so werden drei benachbarte doppelte Kohlenstoffbindungen zwischen zwei Paaren von Phenylgruppen ebenfalls Farbige hervorrufen. Ich sehe daher in der gelben Farbe des Kohlenwasserstoffs den besten Beleg für die ihm auf Grund seines chemischen Verhaltens zuerteilte Konstitution als 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3.



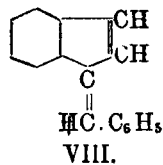
IV.



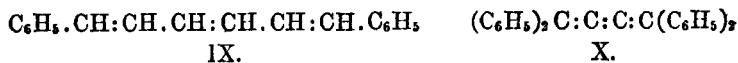
VI.



VII.



VIII.



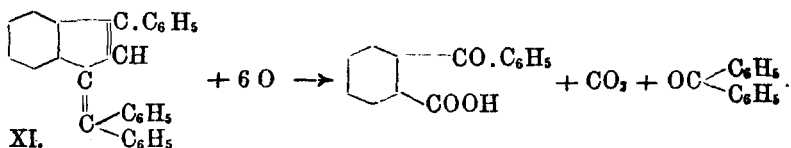
Beim Kochen von 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3 dichlor-buten mit alkoholischem Alkali entsteht neben dem 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3 in geringer Menge eine schmierige Substanz, die bisher noch nicht zur Krystallisation zu bringen war, die aber beim Kochen mit Eisessig oder mit Alkohol und Mineralsäuren in einen prachtvoll krystallisierenden, bei 207—208° schmelzenden Kohlenwasserstoff von oranger Farbe übergeht, dessen Zusammensetzung ebenfalls der For-

¹⁾ A. 349, 349 [1906].

²⁾ B. 44, 1293 [1911].

³⁾ Smedley, Soc. 93, 372 [1908].

mel $C_{28}H_{20}$ entspricht. Dieser Kohlenwasserstoff enthält keine offene Butan-Kohlenstoffkette mehr, denn bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er nahezu gleiche Mengen Benzophenon und *o*-Benzoylbenzoesäure. Vielleicht ist er ein Abkömmling des 1-Phenyl-indens von der Struktur XI., welcher gefärbt sein sollte und bei der Oxydation in Benzophenon und *o*-Benzoylbenzoesäure zerfallen würde:



Versuche zur synthetischen Bestätigung der angenommenen Formel sind im Gange.

Versuche.

A. Reduktion des 1.2-Diphenyl-2.2.2-trichlor- und -tribrom-äthans.

1. 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.2.3.3-tetrachlor-butan.

Eine auf dem Wasserbade am Rückflußkühler kochende Lösung von 60 g Diphenyl-trichlor-äthan, aus Chloral-Hydrat und Benzol mit konz. Schwefelsäure erhalten¹⁾, in 300 ccm 95-proz. Alkohol wurde nach Zusatz von einer Messerspitze voll Kupferchlorid nach und nach mit 4 g fein gepulverter Devardascher (oder der äquivalenten Menge Arndscher) Legierung versetzt. Zunächst färbte sich die Lösung gelblich, wurde aber später wieder farblos, und nach 6–10-stündigem Kochen hatten sich farblose Krystalle oder aber manchmal auch ein dickes, gelbes Öl, oft auch beide nebeneinander, untermischt mit Kupfer, abgeschieden. Die stark nach Acetaldehyd riechende Flüssigkeit (M) wurde nach $\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur von dem festen oder öligen Reduktionsprodukt vorsichtig abgegossen und letzteres mehrmals mit Benzol ausgekocht. Die von dem Kupfer abfiltrierte Lösung wurde durch Destillation von Benzol befreit und der verbleibende, meist ölige Rückstand mit wenig heißem Aceton aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich nach einiger Zeit farblose Krystalle ab, die abgesaugt wurden; die Mutterlauge gab nach längerem Stehen meist noch eine weitere Krystallisation. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig wurde das Tetraphenyl-tetrachlor-butan rein in farblosen Nadeln vom Schmp. 188–190° erhalten.

¹⁾ A. v. Baeyer, B. 5, 1098 [1872].

Sein Chlorgehalt wurde sowohl nach Carius als auch durch Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol und Titration des entstehenden Kochsalzes nach Volhard bestimmt. Die letztere Methode hat sich wegen der einfachen und wenig Zeit erfordernden Arbeitsweise bei den halogenhaltigen Tetraphenyl-butan-Derivaten recht gut bewährt.

$C_{28}H_{22}Cl_4$. Ber. Cl 28.4. Gef. Cl 28.0, 28.5, 28.2.

Mol.-Gew. = 500. 450 und 475 in siedendem Chloroform.

Die Ausbeute an Tetraphenyl-tetrachlor-butan wechselte sehr; ich erhielt aus 60 g Diphenyl-trichlor-äthan zwischen 7—10 g Tetraphenyl-tetrachlor-butan. In kaltem und heißem Alkohol ist es schwer löslich, leichter löst es sich in siedendem Eisessig, Essigester, Aceton, Amylacetat, Amylalkohol und scheidet sich beim Abkühlen dieser Lösungen in reichlicher Menge wieder ab. Pyridin, Chloroform, Benzol und Toluol nehmen das Tetraphenyl-tetrachlor-butan auch schon in der Kälte reichlich auf. Durch kochendes Pyridin wird es nicht, durch eine siedende Lösung von Natriumäthylat in Äthylalkohol nur wenig, dagegen durch Kochen mit einer Lösung von Natriumäthylat in Amylalkohol scheinbar tiefgreifend verändert. Es entsteht hierbei eine gelb gefärbte Substanz, die noch näher zu untersuchen ist.

Die von dem Reduktionsprodukt abgegossene Flüssigkeit (M) schied nach längerem Stehen Krystalle in wechselnder Menge ab. Sie bestehen aus einer Mischung von Tetraphenyl-tetrachlor-butan mit Tetraphenyl-dichlor-buten und unverändertem Diphenyl-trichlor-äthan. Tetraphenyl-dichlor-buten konnte durch Kochen mit alkoholischem Alkali an der Bildung von Tetraphenyl-butatrien (Schmp. 240°) erkannt werden. Meist wurde diese Krystallisation direkt auf Tetraphenyl-dichlor-buten bzw. Tetraphenyl-butatrien verarbeitet. Obgleich bei der angewandten Menge Devardascher Legierung ein recht großer Teil des Diphenyl-trichlor-äthans unverändert bleibt, so empfiehlt sich die Anwendung einer größeren Menge nur bedingungsweise, weil hierdurch auch die Menge an Tetraphenyl-dichlor-buten steigt.

2. 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.2.3.3-tetrabrom-butan.

40 g 1.1-Diphenyl-2.2.2-tribrom-äthan²⁾ und eine Messerspitze voll Kupferchlorid wurden in 300 ccm 95-proz. Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und die siedende Lösung allmählich mit 2 g pulverisierter Devardascher Legierung versetzt. Die Reduktion des Diphenyl-tribrom-äthans erfolgt sehr schnell, schon nach kurzer Zeit war die helle Farbe der Legierung verschwunden, und farblose, mit Kupfer untermischte Krystalle schieden sich ab. Nach 1-stündigem

¹⁾ s. S. 2002 dieses Heftes.

²⁾ Diphenyl-tribrom-äthan wurde nach den Angaben von Goldschmidt, B. 6, 985 [1873], erhalten. Dabei beobachtete ich die Bildung eines die Augen stark zu Tränen reizenden Stoffes.

Kochen wurde die ebenfalls nach Acetaldehyd riechende Flüssigkeit etwas abgekühlt und die abgeschiedenen Krystalle samt dem Kupfer abgesaugt. Das Filtrat lieferte bei der nochmaligen Behandlung mit 2 g Devardascher Legierung eine zweite, allerdings geringe Krystallisation. Das mit Kupfer untermischte Reduktionsprodukt wurde in wenig siedendem Benzol gelöst, aus der filtrierten Lösung das Benzol abdestilliert und der verbleibende Rückstand 2—3-mal aus siedendem Essigester umkrystallisiert. So wurde das Tetraphenyl-tetrabrom-butan in farblosen Krystallen erhalten, die bei 196—197° schmelzen.

$C_{26}H_{22}Br_4$. Ber. Br 47.2. Gef. Br 47.3, 47.0, 47.4, 47.4.

Mol.-Gew. = 678. 656 in siedendem Chloroform.

Tetraphenyl-tetrabrom-butan zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Tetraphenyl-tetrachlor-butan, doch ist es im allgemeinen etwas schwerer löslich als dieses.

Die von dem rohen Tetraphenyl-tetrabrom-butan abgesaugte Mutterlauge lieferte beim Aufarbeiten farblose Nadeln, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nur unscharf bei 130—131° schmolzen. Die Analyse und ihr Verhalten gegen alkoholisches Natriumalkoholat sprechen dafür, daß in ihnen eine Mischung der beiden stereoisomeren 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dibrombutene-2 vorliegt.

$C_{28}H_{22}Br_2$. Ber. Br 30.9. Gef. Br 30.2.

Zur weiteren Identifizierung wurden 5 g der bei 130—131° schmelzenden Krystalle in etwa 200 ccm 95-proz. Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade mehrere Stunden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Alkohol gekocht. Die abgeschiedenen gelben Nadeln wurden abgesaugt und zweimal aus heißem Chloroform umkrystallisiert. Sie zeigten den Schmelzpunkt des Tetraphenyl-butatriens¹⁾, 240°. Die Menge des abgespaltenen Natriumbromids wurde nach Volhard bestimmt und betrug 1.56 g gegen 1.54 g, die aus 5 g Tetraphenyl-dibrom-buten entstehen sollen.

B. Reduktion des 1.1.4.4-Tetraphenyl- 2.2.3.3-tetrachlor-butans.

1. Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig: 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-buten-2.

7.5 g fein gepulvertes Tetraphenyl-tetrachlor-butan wurden am Rückflußkühler mit 150 ccm Eisessig und etwa 5 g Zinkstaub gekocht. Schon nach kurzer Zeit war das Tetraphenyl-tetrachlor-butan vollkommen gelöst. Nach 6—8 Stdn. wurde von dem Zinkstaub heiß abfiltriert, dieser noch zweimal mit Eisessig ausgekocht und die ver-

¹⁾ S. 2002 dieses Heftes.

einigten Filtrate durch Destillation vom größten Teile des Eisessigs befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen und die trübe Flüssigkeit bis zur Klärung gekocht. Das abgeschiedene Öl erstarrte beim Erkalten sehr schnell. Es wurde nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbade erst aus Petroläther, dann nochmals aus Alkohol fraktioniert umkrystallisiert. So wurden zwei Fraktionen farbloser Nadeln erhalten, die eine (die größere Menge) vom Schmp. 106—108°, die andere (in Alkohol schwerer lösliche) vom Schmp. 137—138°. Beide Fraktionen erwiesen sich unter dem Mikroskop als einheitlich, aber als verschieden voneinander, trotzdem waren aber ihre Schmelzpunkte nicht sehr scharf, die hierfür möglichen Ursachen sind schon in der Einleitung erörtert worden. Beide Fraktionen geben beim Kochen mit alkoholischem Alkali das bei 240° schmelzende Tetraphenyl-butatrien und ihr Chlorgehalt ist gleich.

$C_{28}H_{22}Cl_2$. Ber. Cl 16.6 %. Gef. Frakt. Schmp. 106—108°: 16.5 u. 16.4 %.
 » » 137—138°: 16.3 u. 16.8 %.

Die beiden Fraktionen entsprechen also den beiden Stereoisomeren des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butens-2. Durch einfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man aus dem rohen Reduktionsprodukt farblose Nadeln, eine Mischung beider Stereoisomeren, die bei 106—110° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt. Für die meisten Reaktionen wurde diese Mischung verwendet. Das Resultat der Reduktion änderte sich nicht, als an Stelle von Zinkstaub amalgamierter Zinkstaub oder Zinkwolle verwendet wurden. Auch Bleipulver und Eisessig gaben nur Tetraphenyl-dichlor-buten, allerdings in sehr mäßiger Ausbeute, die Hauptmenge des Tetraphenyl-tetrachlor-butans blieb unverändert.

Zur quantitativen Bestimmung des bei der Reduktion abgespaltenen Chlors wurden 2.5 g Tetraphenyl-tetrachlor-butan mit 50 g Eisessig und 1 g Zinkstaub in der eben beschriebenen Weise behandelt, doch wurde die vom Zinkstaub abfiltrierte Flüssigkeit ohne vorherige Destillation in Wasser gegossen. Erhalten wurden an trockenem rohen Tetraphenyl-dichlor-buten 2.1 g (Theorie 2.15 g), und im Filtrat wurden durch Titration nach Volhard 0.346 g Chlor (Theorie 0.354 g) gefunden. Der Reduktionsverlauf entspricht also der in der Einleitung angegebenen Gleichung, das Tetraphenyl-tetrachlor-butan verliert nur zwei Chloratome bei der Reduktion.

2. Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol: 2.5 g feingepulvertes Tetraphenyl-tetrachlor-butan wurden mit 125 g Alkohol und 1 g Zinkstaub einige Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Die vom Zinkstaub abfiltrierte Flüssigkeit schied beim Abkühlen farblose Krystalle vom Schmp. 106—110° ab, deren Menge durch Einengen der Lösung noch vermehrt wurde. Es hatte sich also auch hier Tetraphenyl-dichlor-buten gebildet, auch die Menge des abgespaltenen Chlors entsprach zwei Atomen auf ein Molekül Tetraphenyl-tetrachlor-butan.

3. Elektrochemische Reduktion: Als Bad diente ein Becherglas mit eingesetzter Tonzelle, welche die Bleianode und verd. Schwefelsäure aufnahm; in dem Raume zwischen Becherglas und Tonzelle fanden die durchlochte Bleizylinder-Kathode und die Kathodenflüssigkeit Platz. Der Katholyt bestand aus einer siedenden Lösung von 6 g Tetraphenyl-tetrachlor-butan in 150 ccm Eisessig und einigen ccm konz. Salzsäure, sie wurde während der Elektrolyse in gelindem Sieden gehalten. Die Stromstärke betrug bei 4 Volt 2 Ampere, die Kathodenstromdichte 1.33 A./qdm. Dem Katholyten wurden statt der für die Entfernung von 4 Chloratomen aus einem Mol. Tetraphenyl-tetrachlor-butan nötigen 78 A./Min. 370 A./Min. zugeführt. Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit erfolgte in gleicher Weise wie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Es wurde auch hier eine bei 106—108° schmelzende und eine bei 137—138° schmelzende Fraktion von Tetraphenyl-dichlor-buten erhalten. Eine vollständige Chlor-Entziehung hatte also auch hier trotz der angewandten fünffachen Strommenge nicht stattgefunden.

4. Reduktion mit molekularem Wasserstoff nach Busch und Stöve¹⁾: Das Tetraphenyl-tetrachlor-butan wurde quantitativ mit etwa 25 ccm Pyridin in eine mit 1—2 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator und 10 ccm Alkohol beschickte Schüttel-Ente, aus der die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden war, eingesaugt und die Ente mit einer mit Wasserstoff gefüllten Hempelschen Bürette verbunden. Nachdem unter ständigem Schütteln die Wasserstoff-Aufnahme beendet war, wurde die Menge des verbrauchten Wasserstoffs abgelesen, der Inhalt der Schüttel-Ente quantitativ von dem Katalysator abfiltriert, letzterer mit heißem Alkohol nachgewaschen, und aus dem Filtrat nach Zusatz von Natriumacetat der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Reduktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und im Filtrat das Chlor nach Volhard titriert. Das aus Alkohol umkrystallisierte Reduktionsprodukt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in allen Fällen den Schmp. 106—110° und gab beim Kochen mit alkoholischem Alkali das bei 240° schmelzende gelbe Tetraphenyl-butatrien²⁾, es war also Tetraphenyl-tetrachlor-buten.

a) Angewandt 0.2206 g Tetraphenyl-tetrachlor-butan, sie brauchen zur Abspaltung von 2 Atomen Chlor 11 ccm Wasserstoff und geben 0.0313 g ionisiertes Chlor. Aufgenommen wurden 12 ccm Wasserstoff und gefunden wurden 0.0302 g ionisiertes Chlor.

b) Angewandt 0.256 g.

Ber. 11.5 ccm Wasserstoff und 0.036 g ionis. Chlor.

Gef. 13 » » » 0.035 » »

c) Angewandt: 1 g (5 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol, 2 g Katalysator, 30 ccm Pyridin).

Ber. 48.4 ccm Wasserstoff (für 18° und 750 mm) und 0.142 g ionis. Chlor.

Gef. 49—50 ccm » » » » » » 0.139 » »

¹⁾ B. 49, 1063 [1916].

²⁾ s. S. 2002 dieses Heftes.

Den zeitlichen Verlauf der Wasserstoff-Aufnahme gibt die Kurve A auf S. 1990 wieder; auf der Abszisse sind die Zeiten in Minuten und auf der Ordinate die in diesen aufgenommene Wasserstoffmenge in ccm aufgetragen.

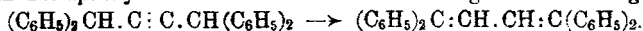
Aus den Reduktionsversuchen geht hervor, daß das Tetraphenyl-tetrachlor-butan nur zwei Chloratome abgibt und keinen Wasserstoff an deren Stelle aufnimmt.

C. Reduktion des 1.1.4.4-Tetraphenyl- 2.2.3.3-tetrabrom-butans.

1. Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig: 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-2.

5 g fein gepulvertes Tetraphenyl-tetrabrom-butan wurden mit 100 ccm Eisessig am Rückflußkühler gekocht und nach und nach mit 5 g Zinkstaub versetzt. Nach kurzer Zeit war das Tetraphenyl-tetrabrom-butan vollständig in Lösung gegangen. Nach mehrstündigem Sieden wurde die noch heiße Flüssigkeit von dem Zinkstaub abfiltriert und dieser einige Male mit Eisessig ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden nach dem Abdestillieren des größten Teiles Eisessig in Wasser gegossen und die trübe Flüssigkeit bis zur Klärung gekocht. Nach dem Erkalten wurde die krystalline Masse quantitativ abgesaugt und im Filtrat das ionisierte Brom nach Volhard titriert. Gefunden wurden 2.33 g ionisiertes Brom, während 5 g Tetraphenyl-tetrabrom-butan 2.36 g Brom enthalten. Das erhaltene Reduktionsprodukt wog nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 2.7 g, erhalten werden sollten 2.64 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden daraus 2.2 g farblose Nadeln vom Schmp. 116° erhalten, die sich als identisch erwiesen mit dem von Brand¹⁾ bei der elektrochemischen Reduktion von Diphenyl-trichlor-äthan erhaltenen, bei 116° schmelzenden 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-2; eine Mischprobe mit diesem schmolz ebenfalls bei 116° .

Zur weiteren Charakterisierung wurde 1 g des Tetraphenyl-butins in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 2 g Natrium in 25 ccm Alkohol einige Std. auf dem Wasserbade gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde mit Essigsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, gewaschen und aus Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umlösen aus siedendem Eisessig wurde das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-1.3 entsprechend den Angaben von Valeur²⁾ in feinen, langen, schwach fluorescierenden Nadelchen vom Schmp. 202° erhalten. Eine Mischprobe mit nach Valeur bereitetem Tetraphenyl-butadien schmolz ebenfalls glatt bei 202° . Die Umwandlung von Tetraphenyl-butin in Tetraphenyl-butadien vollzieht sich nach folgender Gleichung:



¹⁾ Z. El. Ch. 16, 669 [1910].

²⁾ Bl. 29, 683 [1903]; s. a. Brand, Z. El. Ch. 16, 669 [1910].

Bei der Reduktion des Tetraphenyl-tetrabrom-butans mit Zinkstaub und Alkohol wurde ebenfalls Tetraphenyl-butin erhalten.

2. Reduktion nach Busch und Stöve mit molekularem Wasserstoff¹⁾:

Die Reduktion wurde genau so ausgeführt wie die des Tetraphenyl-tetrachlor-butans.

Angewandt 1.36 g Tetraphenyl-tetrabrom-butan, 2 g Katalysator, 5 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und 30 ccm Pyridin. Ber. für die Abspaltung von 4 Bromatomen: 97 ccm Wasserstoff (bei 18° und 750 mm) und 0.63 g ionisiertes Brom. Gef. 98.5 ccm Wasserstoff und 0.52 g ionisiertes Brom. Es wurde also etwas zu wenig Brom gefunden und etwas zu viel Wasserstoff verbraucht. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß das bei der Reduktion entstehende Tetraphenyl-butin an dem Wasserstoff-Verbrauch teilnimmt, wodurch ein Teil des Tetraphenyl-tetrabrom-butans unverändert bleibt und so Brom der Titration entzogen wurde. Aus dem gleichen Grunde wird auch nach Zuführung der für die Abspaltung von 4 Bromatomen nötigen Wasserstoffmenge immer noch Wasserstoff, wenn auch nur sehr viel langsamer, aufgenommen. Das bei der Reduktion entstandene Tetraphenyl-butin enthielt denn auch etwas Tetraphenyl-dibrom-buten, das an der Bildung von Tetraphenyl-butatrien beim Kochen des Reduktionsproduktes mit alkoholischer Natronlauge erkannt wurde. Der zeitliche Verlauf der Wasserstoff-Aufnahme wird durch die Kurve B auf S. 1990 wiedergegeben.

Als ich die Reduktion in Gegenwart von 10-proz. alkoholischer Kalilauge wiederholte, wurde die berechnete Menge ionisiertes Brom gefunden.

Angewandt 0.3067 g Tetraphenyl-tetrabrom-butan, 1 g Katalysator, 20 ccm Pyridin und 20 ccm 10-proz. alkoholische Kalilauge. Ber. 0.1447 g ionisiertes Brom. Gef. 0.144 g.

Das Reduktionsprodukt enthielt etwas Tetraphenyl-butatrien, entstanden durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf zwischendurch gebildetes Tetraphenyl-dibrom-buten.

Jedenfalls beweisen die Versuche, daß das Tetraphenyl-tetrabrom-butan bei der Reduktion sein gesamtes Brom abgibt, ohne daß dafür Wasserstoff aufgenommen wird. Findet eine Wasserstoff-Aufnahme statt, so erst von dem gebildeten Tetraphenyl-butin.

D. Untersuchung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butens-2.

1. Verhalten gegen Brom und Chlor.

a) 1.1 g Tetraphenyl-dichlor-buten wurden in etwa 5 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 2.5 ccm einer Lösung von 3 ccm Brom in 50 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und in einem verschlossenen Glase, vor Licht geschützt,

¹⁾ B. 49, 1063 [1916].

aufbewahrt. Noch nach einigen Wochen war Brom, aber auch etwas Bromwasserstoff, nachweisbar. Die abgeschiedenen derben Krystalle wurden aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 106—108° erhalten. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge lieferten sie Tetraphenyl-butatrien vom Schmp. 240°, bestanden mithin aus unverändertem Tetraphenyl-dichlor-buten.

b) In eine Lösung von 2.5 g Tetraphenyl-dichlor-buten in der erforderlichen Menge Tetrachlorkohlenstoff wurde ein Überschuß an Chlor eingeleitet und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen. Der beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand erwies sich ebenfalls als unverändertes Tetraphenyl-dichlor-buten.

2. Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Weder beim Schütteln noch beim Kochen des fein pulverisierten Tetraphenyl-dichlor-butens mit Kaliumpermanganat-Lösung konnte eine Veränderung desselben festgestellt werden.

Auch die Lösung des Tetraphenyl-dichlor-butens in Eisessig lieferte nach dem Behandeln mit Chromsäure in der Hauptsache unverändertes Tetraphenyl-dichlor-buten zurück, nur wenig Benzophenon konnte in Form seines bei 140° schmelzenden Oxims¹⁾ erhalten werden.

3. Verhalten gegen alkoholisches Alkali: 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3 (Formel X).

6.2 g Tetraphenyl-dichlor-buten wurden in 150 ccm Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und mit einer Lösung von 10 g Stangenkali in 10—20 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die sich bald gelb färbende Flüssigkeit schied nach kurzer Zeit mit Chlorkalium untermischte Nadeln ab (A), die von der noch warmen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und auf der Nutsche erst mit Alkohol und nach Entfernen des alkoholischen Filtrats (B) aus der Saugflasche mit Wasser gewaschen wurden (C). Alle Operationen wurden unter Vermeidung von Materialverlust ausgeführt. Die erhaltenen gelben Krystalle (A) wogen nach dem Trocknen 3.1 g. Das alkoholische Filtrat (B) wurde nach Abdestillieren des Alkohols mit Wasser versetzt, die ausgeschiedene schmierige Substanz durch ein feuchtes Filter filtriert, gut mit Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser mit dem Waschwasser C vereinigt und der Chlor-ionen-Gehalt dieser Mischung nach Volhard titriert.

In 6.2 g Tetraphenyl-dichlor-buten sind 1.026 g Chlor enthalten, gefunden wurden 1.022 g ionisiertes Chlor, das Tetraphenyl-dichlor-buten hatte mithin sein gesamtes Chlor als Chlorwasserstoff verloren.

Die gelben Nadeln A waren chlorfrei. Sie wurden nach dem Pulvern fraktioniert, in siedendem Eisessig, von dem sie nur schwer

¹⁾ M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

aufgenommen werden, gelöst und die erhaltenen Lösungen längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Die filtrierten und erkalteten Lösungen schieden tiefgelb gefärbte Nadeln ab. Die aus der ersten Lösung schmolzen bei 240° , die aus der zweiten ebenfalls bei 240° und der ungelöst gebliebene Rückstand bei $238\text{--}239^{\circ}$, aus ihm wurden durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Amylacetat ebenfalls gelbe Nadeln vom Schmp. 240° erhalten. Für die Verbrennung und Molekulargewichts-Bestimmung wurde die Verbindung nochmals aus heißem Benzol umkrystallisiert. Bei der Darstellung größerer Mengen Tetraphenyl-butatrien verwendet man statt Eisessig viel zweckmäßiger Chloroform, Dichlor-äthylen, Amylalkohol, Amylacetat oder Toluol zum Umkrystallisieren. Diese Flüssigkeiten nehmen das Tetraphenyl-butatrien in der Hitze reichlicher auf als Eisessig, in der Kälte lösen sie es ebenfalls schwer.

$C_{28}H_{20}$. Ber. C 94.4, H 5.6.

Gef. » 94.1, 94.2, 94.7, » 5.8, 5.4, 5.5.

Mol.-Gew. 356. In siedendem Benzol: 416, 386, 350, 345.

Tetraphenyl-butatrien krystallisiert in schönen, langen, gelben Nadeln, deren Farbe nach dem Umkrystallisieren aus manchen Lösungsmitteln ins Orange hinüberspielt. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Seine Aufschwemmung in Eisessig wird von konz. Schwefelsäure grünlich gefärbt, doch tritt bald Verfärbung ein; seine Lösung in Chloroform färbt sich auf Zusatz von Zinntetrachlorid erst dunkler gelb, dann braungelb, braungrün, grün und schließlich nach längerer Zeit tintenfarbig. Die Untersuchung der sich hierbei abspielenden Reaktionen ist noch im Gange.

Die aus dem Filtrat von Tetraphenyl-butatrien erhaltene schmierige Substanz wurde mehrere Stunden mit Eisessig gekocht. Schon beim Kochen schied die sich orange färbende Lösung orange gefärbte Krystalle ab, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt wurden. (Ausbeute 1.8 g) Sie waren ebenfalls chlorfrei, schmolzen nach dem Trocknen bei $204\text{--}208^{\circ}$ und nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei $207\text{--}208^{\circ}$.

$C_{28}H_{20}$. Ber. C 94.4, H 5.6.

Gef. » 94.7, 94.6, » 5.9, 5.4.

Mol.-Gew. 356. 377 in siedendem Benzol.

Der Kohlenwasserstoff, für den zunächst die Formel XI. angenommen wird, krystallisiert in prachtvoll orange gefärbten, plattenförmigen Krystallen, die in den üblichen Lösungsmitteln etwas leichter löslich sind als das oben beschriebene Tetraphenyl-butatrien. In Eisessig aufgeschwemmt, wird der Kohlenwasserstoff von konz. Schwefelsäure vorübergehend tiefblau gefärbt, doch in kürzester Frist schlägt

die Farbe in braungelb um; die Lösung in Chloroform färbt sich auf Zusatz von Zinntetrachlorid tief gelbstichig-grün.

E. Untersuchung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriens-1.2.3.

1. Oxydation mit Chromsäure: In einem mit eingeschliffenem Tropftrichter und mit Gas-Zu- und -Ableitungsrohr versehenen Erlenmeyer-Kolben, an den eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und ein gewogener Natronkalk-Stempel angeschlossen waren, wurden 1.036 g fein gepulvertes Tetraphenyl-butatrien mit 30 ccm Eisessig mäßig erwärmt und tropfenweise vorsichtig mit einer Lösung von 2 g Chromsäure-anhydrid in wenig Wasser und Eisessig versetzt. Die Chromsäure-Lösung färbte sich sofort grün, und die Entwicklung von Kohlendioxyd begann. Nach Beendigung der Oxydation wurde noch einige Zeit kohlenstofffreier und getrockneter Sauerstoff durch den Kolben geleitet, um das entstandene Kohlendioxyd restlos in den Natronkalk-Stempel überzuführen.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde nach Zusatz von etwas Natriumbisulfit-Lauge im Vakuum vom größten Teil des Eisessigs befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Benzophenon mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers und Lösen in Alkohol durch Kochen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumacetat in sein Oxim verwandelt. Das erhaltene Benzophenon-oxim schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 140^o), ebenso eine Mischprobe desselben mit ad hoc aus reinem Benzophenon bereitetem Oxim.

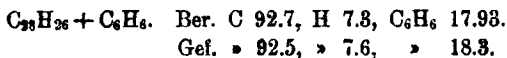
1.036 g Tetraphenyl-butatrien sollen nach Gleichung 3 auf S. 1991 1.15 g Benzophenon-oxim und 0.26 g Kohlendioxyd bei der Oxydation liefern. Erhalten wurden 1.05 g rohes Benzophenon-oxim und 0.23 g Kohlendioxyd.

2. Reduktion des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriens-1.2.3 zu 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan.

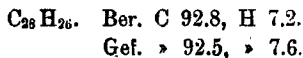
Zu einer siedenden Lösung von 3 g Tetraphenyl-butatrien in etwa 100 ccm Amylalkohol wurden 8 g Natrium in erbsengroßen Stücken gegeben. Sobald die Lösung farblos geworden und alles Natrium gelöst war, wurde die erkaltete Lösung mit einer Mischung von etwa 30 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser versetzt und in Wasser gegossen. Die im Scheidetrichter abgetrennte amyalkoholische Schicht ließ bei längerem Stehen farblose Nadeln (etwa 2 g) fallen, die zunächst aus Benzol umkrystallisiert wurden. Das Tetraphenyl-butan wurde in farblosen, benzol-haltigen Krystallen erhalten, die in ihrem Krystall-

) M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

benzol bei 80° und nach Entfernung des Benzols entsprechend den Angaben von Valeur¹⁾ bei 121° schmolzen.



Eine vom Benzol befreite Probe lieferte aus Alkohol tafelförmige Krystalle, ebenfalls vom Schmp. 121°.



Auch beim Schütteln von 0.5 g Tetraphenyl-butatrien mit Alkohol und Palladium-Tierkohle²⁾ mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck unter gleichzeitigem Erwärmen wurde Tetraphenyl-butan vom Schmp. 121° erhalten.

3. Reduktion des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriens-1.2.3 zum 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-1.3.

1 g pulverisiertes Tetraphenyl-butatrien wurde mit 100 ccm Amylalkohol und 2–3 g amalgamierter Zinkwolle am Rückflußkühler gekocht und nach und nach mit 10 ccm Eisessig versetzt. Nach etwa 5 Stdn. wurden nochmals 2–3 g amalgamierte Zinkwolle und 10 ccm Eisessig zugegeben und weitere 6 Stdn. gekocht. Aus der farblos gewordenen, noch heiß vom Zink abfiltrierten Flüssigkeit schieden sich Krystalle ab, die zusammen mit den beim Lösen des abfiltrierten Zinks zurückbleibenden Krystallen erst aus Methyl-äthyl-keton, dann mehrmals aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. So wurden feine, lange, farblose Nadeln vom Schmp. des Tetraphenyl-butadiens 202°¹⁾ erhalten, die schwache Fluorescenz zeigten. Eine Mischprobe mit Tetraphenyl-butadien, nach Valeur bereitet, zeigte ebenfalls den Schmp. 202°.

4. Umwandlung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriens durch Licht.

Fein pulverisiertes Tetraphenyl-butatrien wurde während der Sommermonate unter häufigem Umschichten auf einem Uhrglas dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es färbte sich hierbei schmutzig-gelb. Zur Entfernung des unveränderten Tetraphenyl-butatriens wurde das belichtete Pulver zunächst mit Methyl-äthyl-keton im Soxhlet-Apparat ausgezogen und der ungelöst bleibende Rückstand mit Chloroform ex-

¹⁾ Bl. [3] 29, 683 [1903].

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

trahiert. Die erhaltenen, stark grünlich fluorescierenden Krystalle wurden nochmals aus heißem Chloroform umkrystallisiert. So wurden bei 280—281° schmelzende Krystalle mit stark grünlicher Fluorescenz erhalten, deren Menge nur zur Molekulargewichts-Bestimmung und Verbrennung ausreichte.

(C₂₈H₂₀)₂. Ber. C 94.4, H 5.6.
Gef. » 93.4, » 6.0.

Mol.-Gew. 712. 820 im siedenden Benzol.

Die eingehende Untersuchung dieser Verbindung mit größeren Mengen ist begonnen.

F. Oxydation des bei 207—208° schmelzenden Kohlenwasserstoffs (Formel XI).

1.18 g fein gepulverter Kohlenwasserstoff wurden mit 30 ccm Eisessig gekocht und allmählich mit einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser versetzt. Nach ³/₄-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde der größte Teil des Eisessigs nach vorherigem Zusatz von Natriumbisulfid-Lauge im Vakuum abdestilliert und der hierbei erhaltene Rückstand nach Zusatz von verd. Salzsäure ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mehrmals mit Natronlauge ausgeschüttelt (A), der Äther verdunstet und das zurückbleibende Öl mit Hydroxylamin-Chlorhydrat, Natriumacetat und Alkohol längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Erhalten wurden etwa 0.6 g bei 140° schmelzendes Benzophenon-oxim, gegen 0.65 g der Theorie.

Die alkalische Lösung A wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert und der Äther verdunstet. Erhalten wurden etwa 0.6 g *o*-Benzoyl-benzoesäure (mit 1 Mol. Krystallwasser), die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 100°, wasserfrei bei 127° schmolz¹⁾.

Ein Teil derselben wurde zur weiteren Charakterisierung mit konz. Schwefelsäure erwärmt und ergab Anthrachinon, welches entsprechend den Literaturangaben¹⁾ bei 285° schmolz und von Natronlauge beim Kochen mit Zinkstaub mit roter Farbe aufgenommen wurde. Nach der Gleichung auf S. 1995 sollten aus dem Kohlenwasserstoff XI. 0.81 g *o*-Benzoyl-benzoesäure (mit 1 Mol. Krystallwasser) erhalten werden.

¹⁾ M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.