

Ätherrückstand gab nach der Destillation im Vakuum (bei 12 mm 149–150°) 1.4 g Keton, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarre.

Das Keton ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Petroläther krystallisiert es nach längerem Stehen in farblosen Nadeln und schmilzt bei 48°.

0.1060 g Sbst.: 0.2984 g CO<sub>2</sub>, 0.0489 g H<sub>2</sub>O. — 0.1322 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 720 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 77.2, H 5.3, N 8.2.

Gef. » 76.8, » 5.3, » 8.4.

Methyl-(isochinolyl-1)-keton besitzt schwachen Geruch. Es gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein gelbes Hydrazon, das sich bei 160° zersetzt.

#### Phenyl-(isochinolyl-1)-keton.

Es entsteht aus Phenyl-magnesiumbromid und Cyan-isochinolin wie die homologen Körper. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Nach dem Abdestillieren des Diphenyls wurde ammonikalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand destilliert im Vakuum konstant bei 231° unter 12 mm Druck. Nach einigen Tagen ist das Destillat krystallinisch erstarrt.

Aus Ligroin erhält man große, farblose, stark lichtbrechende Tafeln vom Schmp. 76—77°.

0.1170 g Sbst.: 0.3532 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O. — 0.1316 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 716 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 82.4, H 4.7, N 6.0.

Gef. » 82.3, » 4.7, » 5.7.

Phenyl-(isochinolyl-1)-keton ist in Benzol, Alkohol und Äther leicht löslich, schwerer in Ligroin. Mit Jodmethyl unter Druck auf 100° erhitzt, bildet es kein Jodmethylat.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

---

#### 384. K. Brand: Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogen-Verbindungen. II.

(Eingegangen am 14. August 1913.)

Die unsymmetrischen Diaryl-trichlor-äthane, Ar<sub>2</sub>CH·CCl<sub>3</sub>, gehen bei der Destillation mit Zinkstaub<sup>1)</sup> oder aber, wie Elbs<sup>2)</sup> fand, bei längerem Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Ammoniak und einer Spur von Kupfer unter Verlust des

<sup>1)</sup> Goldschmidt, B. 6, 990 [1873].

<sup>2)</sup> Elbs und Förster, J. pr. [2] 39, 299 [1899]; s. a. die Literaturangaben bei den betr. Stilben-Derivaten.

Chlors und molekularer Umlagerung in die entsprechenden Stilben-Derivate über:  $\text{Ar}_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{Ar}$ .

Bei dem Versuche, diese Umwandlung mit Hilfe des elektrischen Stromes auszuführen, entstand bei Verwendung einer Bleikathode wider Erwarten aus dem Diphenyl-trichlor-äthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ , in der Kälte Diphenyl-dichlor-äthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$ , in der Hitze dagegen vorwiegend der Kohlenwasserstoff  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>1)</sup>.

*p, p'-Ditolyl-trichlor-äthan* liefert unter denselben Bedingungen neben einem dem Kohlenwasserstoff  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2$  homologen Kohlenwasserstoff  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$  in geringer Menge *p, p'-Dimethyl-stilben*  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . *p, p'-Dimethoxy-trichlor-äthan* zeigt das gleiche Verhalten wie *p, p'-Ditolyl-trichlor-äthan*<sup>2)</sup>.

Die weiteren Untersuchungen haben nun gezeigt, daß die Natur der Reduktionsprodukte der *asymm. Diaryl-trichlor-äthane* wesentlich von der Art des angewandten Kathodenmaterials bestimmt wird. Im Folgenden seien die an Zink- und Kupfer-Kathoden erhaltenen Resultate mitgeteilt.

Ersetzt man bei der elektrochemischen Reduktion der *asymm. Diaryl-trichlor-äthane* die Blei- durch eine amalgamierte Zink-Kathode, so bleibt die Bildung von Verbindungen der Formel  $\text{Ar}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2 \cdot \text{Ar}_2$  aus. An ihrer Stelle entstehen die entsprechenden Stilben-Abkömmlinge neben noch Chlor enthaltenden Verbindungen, vorwiegend der Formel  $\text{Ar}_2\text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$ . Allerdings ist die Ausbeute an den Stilben-Derivaten nur mäßig. Soweit sie in heißem Alkohol schwer löslich sind, scheiden sie sich zum Teil schon während der Elektrolyse ab. Daraus folgt, daß sie wirklich während der Reduktion entstanden sind und ihre Bildung nicht etwa Reaktionen verdanken, die sich erst beim Aufarbeiten der Kathodenflüssigkeit abspielen. Über den Mechanismus der Stilben-Bildung aus Diaryl-trichlor-äthanen läßt sich etwas Bestimmtes noch nicht sagen. Da Diaryl-chlor-äthane bei der Destillation unter Abspaltung von Salzsäure nach der Gleichung



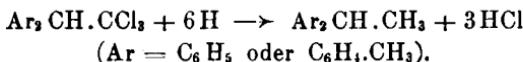
in Stilben-Derivate übergehen, könnte man geneigt sein, den Diaryl-chlor-äthanen die Rolle von Zwischenprodukten bei der Stilben-Bildung durch elektrochemische Reduktion zuzuschreiben. Bisher sind aber noch keine sicheren Anhaltspunkte gefunden worden, die für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen. Von Interesse ist jedenfalls

<sup>1)</sup> Brand, Z. El. Ch. 1910, 669.

<sup>2)</sup> S. die folgende Arbeit von Brand und Matsui.

die Tatsache, daß die mit Wanderung einer Arylgruppe verbundene Stilben-Bildung auch bei der nur kurze Zeit in Anspruch nehmenden Elektro-Reduktion *asymm.* Diaryl-trichlor-äthane stattfindet.

Nebenbei sei bemerkt, daß beim Ersatz der amalgamierten durch eine nicht amalgamierte Zink-Kathode Diphenyl-trichlor-äthan zu Diphenyl-äthan und *p,p'*-Ditolyl-trichlor-äthan zu Ditolyl-äthan reduziert wird:



Bei dieser Reaktion wird die Zink-Kathode sehr stark angegriffen.

Wesentlich anders verläuft die Reduktion von *asymm.* Diaryl-trichlor-äthanen an einer Kathode aus Kupfer. Sieht man von einer nur bei der Reduktion des Diphenyl-trichlor-äthans in nennenswertem Umfange beobachteten Nebenreaktion<sup>1)</sup> ab, so führt die Reduktion der Diaryl-trichlor-äthane an Kupfer in der Hauptsache nach der Gleichung  $\text{Ar}_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3 + 2\text{H} \rightarrow \text{Ar}_2\text{CH} \cdot \text{CHCl}_2 + \text{HCl}$  zu Diaryl-dichlor-äthanen. Es wird also lediglich ein Chloratom durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Eine weitergehende Reduktion konnte in bemerkenswertem Maße nicht beobachtet werden.

Wie früher<sup>2)</sup> gezeigt wurde, geht Diphenyl-trichlor-äthan auch an Blei lediglich in Diphenyl-dichlor-äthan über, wenn man in der Kälte reduziert. Für die in kaltem Alkohol nur wenig löslichen Homologen und Analogen des Diphenyl-trichlor-äthans ist natürlich diese Reduktionsmethode ungeeignet. Da nun bei Verwendung von Kupfer als Kathode die Reduktion auch in der Wärme nur bis zu den Diaryl-dichlor-äthanen führt, so dürfte die Reduktion der Diaryl-trichlor-äthane an Kupfer für die präparative Herstellung der Diaryl-dichlor-äthane, die bisher nur synthetisch gewonnen werden konnten, von Vorteil sein.

Zur Identifizierung wurden die elektrochemisch hergestellten Diaryl-dichlor-äthane durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge in die entsprechenden Diaryl-chlor-äthylene<sup>3)</sup> übergeführt:



Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß sich die Diaryl-chlor-äthylene in konzentrierter Schwefelsäure mit charakteristischer Farbe lösen:

<sup>1)</sup> Auf diese Nebenreaktion, bei der zwei Diphenyl-trichlor-äthan-Reste unter nur teilweiser Beseitigung des Chlors mit einander verknüpft werden, werde ich später zurückkommen.

<sup>2)</sup> Brand, Z. El. Ch. 1910, 669.

<sup>3)</sup> Die Literatur ist bei den betr. Diaryl-chlor-äthylenen angegeben.

Diphenyl-chlor-äthylen: gelb,  
*p, p'*-Ditolyl-chlor-äthylen: tief orange,  
*p, p'*-Dimethoxy-diphenyl-chlor-äthylen: tiefrot,  
*p, p'*-Diäthoxy-diphenyl-chlor-äthylen: tiefrot.

Die entsprechenden gesättigten Diaryl-dichlor-äthane geben mit konzentrierter Schwefelsäure keine oder nur eine schwache Färbung, die aber erst bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure auf die Diaryl-dichlor-äthane auftritt. Wahrscheinlich wird unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure aus den Diaryl-dichlor-äthanen Salzsäure abgespalten unter Bildung von Diaryl-chlor-äthylenen, welche die allmählich auftretende Färbung bedingen.

### Experimenteller Teil.

#### A. Reduktion an Blei.

Das Bad für die folgenden Versuche bestand aus einem schlanken Becherglase oder einem Porzellanbecher und einer sehr hohen Tonzelle. Das obere Viertel der Tonzelle war mit einer Bleirohrschlange umwickelt, die während der Elektrolyse von kaltem Wasser durchflossen wurde. Hierdurch wurde das Entweichen von Alkoholdämpfen aus dem Kathodenraum, zwischen Tonzelle und Becherglas, fast ganz verhindert. In der Tonzelle fanden die Bleianode und verdünnnte Schwefelsäure Aufnahme. Der Raum zwischen Tonzelle und Becherglas nahm die Kathodenflüssigkeit und den vor jeder Reduktion frisch amalgamierten, durchlochten Zinkzylinder von 375 qcm einseitiger Oberfläche auf. Die Kathodenflüssigkeit wurde heiß eingefüllt und während der Reduktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Bei einer Stromstärke von 3 A. betrug die Spannung 10 Volt. Dem Katholyten wurde die für die Reaktion



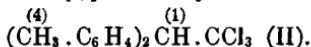
nötige Strommenge zugeführt.

#### Reduktion des Diphenyl-trichlor-äthans, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ (I)

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 30 g Diphenyl-trichlor-äthan, 300 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Kathodenflüssigkeit von dem größten Teile des Alkohols durch Destillation befreit und der mit Wasser versetzte Destillationsrückstand mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die schwefelkohlenstoffhaltige Lösung wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, Filtrieren und Abkühlen auf 0° so lange mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt, bis kein Brom mehr aufgenommen wurde. Sofort schied sich das Stilben-dibromid in farblosen, seideglänzenden, feinen Nadeln ab, die

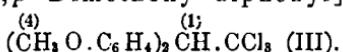
entsprechend den Literaturangaben<sup>1)</sup> bei 237° unter Zersetzung schmolzen. Die mit Brom versetzte Mutterlauge schied eine weitere Menge Stilbenbibromid aus. Die Ausbeute an Stilbenbibromid betrug nur 4% der zu erwartenden Menge. In der Hauptsache enthielt die Reduktionsflüssigkeit Di-phenyl-dichlor-äthan.

Reduktion des *p,p'*-Ditolyl-trichlor-äthans,



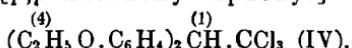
Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 30 g *p,p'*-Ditolyl-trichlor-äthan, 300 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure. Die nach Beendigung der Reduktion filtrierte Lösung schied beim Erkalten die Hauptmenge des gebildeten *p,p'*-Dimethyl-stilbens in schönen Krystallblättern ab, die abgesaugt wurden. Von einem Teil des Alkohols befreit, lieferte die Mutterlauge beim Abkühlen eine weitere Menge Dimethyl-stilben. Auch die Kathode war mit Dimethyl-stilben bedeckt. Sie wurde mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und so noch etwas Dimethyl-stilben gewonnen. Aus heißem Essigester erhält man das Dimethyl-stilben in schönen, derben Krystallblättern, die den Schmelzpunkt von 179°<sup>2)</sup> zeigten. Sein Dibromid schmolz bei 207—208°<sup>2)</sup>. Die Ausbeute an Dimethylstilben betrug etwa 6%.

Reduktion des [*p,p'*-Dimethoxy-diphenyl]-trichlor-äthans,



Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 19 g Dimethoxydiphenyl-trichlor-äthan, 300 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure. Schon während der Elektrolyse schied sich ein Teil des gebildeten *p,p'*-Dimethoxy-stilbens ab. Die aus der erkalteten Kathodenlösung auskristallisierten Krystalle wurden abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Die Kathode war mit einem dichten Überzug von Dimethoxy-stilben bedeckt, welcher mit siedendem Alkohol und siedendem Benzol entfernt und nach dem Verdampfen der Lösungsmittel in fester Form gewonnen wurde. Aus heißem Essigester wurde das *p,p'*-Dimethoxy-stilben in Form schillernder Krystallblättchen gewonnen, die den Schmp. 212° zeigten. Das Dibromid schmolz bei 145°<sup>3)</sup>. Die Ausbeute an Dimethoxy-stilben betrug etwa 10%. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das *p,p'*-Dimethoxy-stilben mit weinroter Farbe.

Reduktion des [*p,p'*-Diäthoxy-diphenyl]-trichlor-äthans,



Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 35 g Diäthoxydiphenyl-trichlor-äthan, 300 g Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure. Auch hier schied sich

<sup>1)</sup> Zincke, A. 198, 127; Wislicenus und Seeler, B. 28, 2696 [1895].

<sup>2)</sup> Goldschmidt und Hepp, B. 6, 1504 [1873]. Elbs und Förster, J. pr. [2] 39, 299 [1899]. Elbs, J. pr. [2] 47, 46 [1893]. Anschütz und Wirtz, B. 18, 1948 [1885]. Buttenberg, A. 279, 337 [1894].

<sup>3)</sup> Elbs, J. pr. [2] 47, 68 [1893]; Wiechell, A. 279, 341 [1894]; Kopp, B. 25, 603 [1892].

schon bei der Elektrolyse ein beträchtlicher Teil des entstandenen Diäthoxy-stilbens ab. Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit geschah genau so wie bei der Reduktion des Dimethoxydiphenyl-trichlor-äthans. Die Ausbeute an Diäthoxystilben betrug 10 %. Aus Essigester wurde es in Form schön glänzender Krystallblätter gewonnen, die bei 207° schmolzen. Sein Dibromid zeigte den Schmp. 192°<sup>1)</sup>). In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das *p,p'*-Diäthoxy-stilben mit weinroter Farbe.

### B. Reduktion an Kupfer.

Für die folgenden Versuche diente das in dem Abschnitt A dieser Arbeit beschriebene Bad. Die Kathode war ein Kupferdrahtnetz von 380 qcm einseitiger Oberfläche. Bei einer Spannung von 10 Volt betrug die Stromstärke 3 A. Im ersten Stadium der Elektrolyse ist die Wasserstoffentwicklung an der Kathode nur schwach. Fast der ganze Wasserstoff, der an der Kathode zur Entladung kommt, dient zur Reduktion des Trichloräthan-Derivats. In dem Maße, wie dieses der Reduktion unterliegt, wird die Wasserstoff-Entwicklung stärker. Hat der Katholyt die der Gleichung



entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen, so wird die Wasserstoffentwicklung stürmisch, fast der ganze an der Kathode entladene Wasserstoff entweicht jetzt unbenutzt.

Die Elektrolyse wurde auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen und dem Katholyten das Doppelte der obiger Gleichung entsprechenden Strommenge zugeführt.

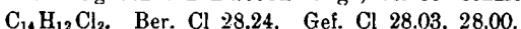
Als Anodenflüssigkeit fand durchweg verdünnte Schwefelsäure Verwendung.

### Reduktion des Diphenyl-trichlor-äthans (s. Formel I).

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 28 g Diphenyl-trichlor-äthan, 300 ccm siedendem Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure. Beim Erkalten schied sich aus der Kathodenflüssigkeit ein gelbes Öl ab, von dem die überstehende Flüssigkeit abgegossen wurde. Beim Umkristallisieren des mehrmals mit Alkohol ausgekochten Öles aus Eisessig wurde eine in farblosen Krystallen sich ausscheidende Verbindung erhalten, auf die in einer späteren Arbeit zurückgekommen werden soll. Aus der von dem Öl abgegossenen Flüssigkeit schied sich beim längeren Stehen eine reichliche Menge Diphenyl-dichlor-äthan in fast farblosen Krystallen ab, die abgesaugt wurden. Durch Befreiung der Mutterlauge von einem Teil des Alkohols ließ sich die Ausbeute an Diphenyl-dichlor-äthan noch erhöhen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus sie-

<sup>1)</sup> Wiechell, A. 279, 343 [1894].

dendem Alkohol erhält man das Diphenyl-dichlor-äthan in farblosen Blättchen, welche gemäß den Angaben von Buttenberg<sup>1)</sup> bei 80° schmelzen.

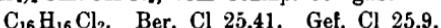


Beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge ging das Diphenyl-dichlor-äthan in Diphenyl-chlor-äthylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:CHCl}$ , über das nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol den von Buttenberg<sup>2)</sup> angegebenen Schmp. 42° zeigte.

Das an Kupfer gewonnene Diphenyl-dichlor-äthan ist nur schwer durch Umkristallisieren von der nebenbei entstandenen, oben erwähnten Verbindung vollständig zu befreien. Die Ausbeute an ganz reinem Diphenyl-dichlor-äthan ist deshalb nur mäßig. Aus diesem Grunde wendet man zu seiner Herstellung zweckmäßig die in der ersten Mitteilung<sup>3)</sup> beschriebene Reduktion an Blei in der Kälte an. •

#### Reduktion des *p,p'*-Ditolyl-trichlor-äthans (s. Formel II).

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 30 g Ditolyl-trichlor-äthan, 300 ccm siedendem Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure. Aus der erkaltenden Kathodenlösung fielen einige Tropfen eines gelben Öles aus, von denen die Flüssigkeit abgegossen wurde. Beim vollständigen Erkalten schied diese ein bald erstarrendes Öl aus, das nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus heißem Alkohol das von Buttenberg<sup>2)</sup> beschriebene *p,p'*-Ditolyl-dichlor-äthan,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH.CHCl}_2$ , vom Schmp. 80° gab.



Das Filtrat von dem erstarrten Öl hinterließ beim Verdampfen des Alkohols ein butterartiges Öl, das aus siedendem Alkohol noch eine geringe Menge des *p,p'*-Ditolyl-dichlor-äthans lieferte. Ein Teil des erhaltenen Ditolyl-dichlor-äthans wurde durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge in das *p,p'*-Ditolyl-chlor-äthylen,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C:CHCl}$ , übergeführt. Aus heißem Eisessig wurde es in den von Buttenberg beschriebenen Nadeln vom Schmp. 67° erhalten.

#### Reduktion des [*p,p'*-Dimethoxy-diphenyl]-trichlor-äthans (s. Formel III).

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 34 g *p,p'*-Dianisyl-trichlor-äthan, 300 ccm siedendem Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure. Nach dem Erkalten gab die Reduktionsflüssigkeit eine reichliche Krystallisation, welche abgesaugt wurde. Eine zweite Krystallisation wurde noch aus der Mutterlauge nach dem Abdestillieren des Alkohols gewonnen. Aus heißem Alkohol oder heißem Eisessig wurde das [*p,p'*-Dimethoxy-diphenyl]-dichlor-äthan,  $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{CH.CHCl}_2$ , rein erhalten. Es besaß in Übereinstimmung mit den Angaben von Wiechell<sup>4)</sup> den Schmp. 113–114°. Die Ausbeute war sehr gut.



<sup>1)</sup> A. 279, 324 [1894].

<sup>2)</sup> A. 279, 334 [1894].

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. 1910, 669.

<sup>4)</sup> A. 279, 337 [1894].

Das aus dem Dianisyl-dichlor-äthan durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge gewonnene [*p,p'*-Dimethoxy-phenyl]-chlor-äthylen,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CHCl}$ , zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Alkohol den Schmp. 80—81°, während ihn Wiechell zu 76° angibt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ . Ber. Cl 12.91. Gef. Cl 12.5, 12.6.

Reduktion des [*p,p'*-Diäthoxy-diphenyl]-trichlor-äthans  
(s. Formel IV).

Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 37 g *p,p'*-Diphenetyl-trichlor-äthan, 300 ccm siedender Alkohol und 10 ccm konzentrierte Salzsäure. Nach Beendigung der Reduktion wurde die gelblich gefärbte, aber klare Kathodenflüssigkeit in ein Becherglas gegossen. Der Boden des Becherglases war nach zwei Tagen mit einem erstarrten Ölkuchen bedeckt und darüber fand sich eine reichliche Ausscheidung von farblosen Krystallen. Krystalle und Ölkuchen ließen sich ohne Schwierigkeiten getrennt absaugen. Erstere bestanden aus fast reinem Diphenetyl-dichlor-äthan und zeigten nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol den von Wiechell<sup>1)</sup> für das *p,p'*-Diäthoxy-diphenyl-dichlor-äthan,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$ , angegebenen Schmp. 72°. Der Ölkuchen gab beim Umkristallisieren aus Alkohol neben einer sehr geringen Menge des bei 207° schmelzenden *p,p'*-Diäthoxy-stilbens ebenfalls *p,p'*-Diäthoxy-diphenyl-dichlor-äthan vom Schmp. 72°. Auch aus der von dem Ölkuchen und den Krystallen abgesaugten Mutterlauge konnte nach dem Abdestillieren des Alkohols noch etwas Diäthoxydiphenyl-dichlor-äthan erhalten werden. Die Gesamtausbeute war sehr gut.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 20.91. Gef. Cl 20.64, 20.71.

Ein Teil des *p,p'*-Diphenetyl-dichlor-äthans wurde durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge in [*p,p'*-Diäthoxy-diphenyl]-chlor-äthylen.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CHCl}$ , übergeführt. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol zeigte es den Schmp. 76°, während ihn Wiechell<sup>1)</sup> zu 67° fand.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 11.71. Gef. Cl 11.5, 11.6.

Gießen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

385. K. Brand und M. Matsui: Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogen-Verbindungen. III.

(Eingegangen am 14. August 1913.)

Diphenyl-trichlor-äthan liefert bei der kathodischen Reduktion an Blei in der Siedehitze einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ , der entweder 1.1,4.4-Tetraphenyl-butin-2, analog Formel II, oder aber 1.1,4.4-Tetraphenyl-butadien-1.2, analog Formel III, ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 279, 338 [1894].

<sup>2)</sup> K. Brand, Z. El. Ch. 1910, 669.