

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 Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den Schmp. 80—81°, während ihn Wiechell zu 76° angibt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$. 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 Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den von Wiechell¹⁾ 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 Umkrystallisieren 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 Umkrystallisieren aus heißem Alkohol zeigte es den Schmp. 76°, während ihn Wiechell¹⁾ 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.

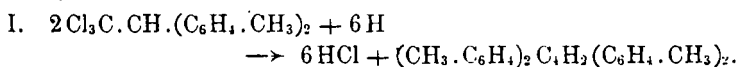
(Eingegangen am 14. August 1913.)

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, ist²⁾.

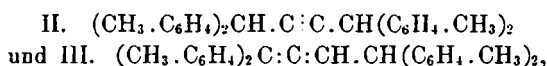
¹⁾ A. 279, 338 [1894].

²⁾ K. Brand, Z. El. Ch. 1910, 669.

Reduziert man unter denselben Bedingungen *p,p'*-Ditolyl-trichlor-äthan, so entsteht neben etwas *p,p'*-Dimethyl-stilben vorwiegend der Kohlenwasserstoff $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$. Seine Bildung läßt sich durch das folgende Schema — wobei aber auf event. auftretende Zwischenprodukte keine Rücksicht genommen werden soll — wiedergeben:



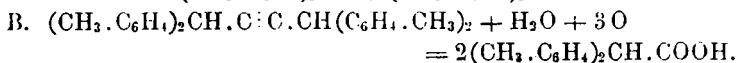
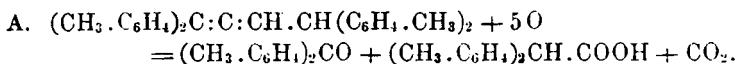
Unter Entfernung des gesamten Chlors werden also bei dieser Reaktion zwei Ditolyl-trichlor-äthan-Reste mit einander verknüpft. Für den Kohlenwasserstoff kommt eine der beiden folgenden Formeln in Frage:



zwischen denen zurzeit eine endgültige Entscheidung noch nicht getroffen werden kann. Der Kohlenwasserstoff ist also entweder 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butin-2 oder 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butadien-1.2.

Obgleich der Kohlenwasserstoff ungesättigt ist, so wird er in Acetonlösung doch nur sehr unvollkommen oxydiert. Als Oxydationsprodukte konnten in geringer Menge *p,p'*-Ditolyl-essigsäure und *p,p'*-Ditolyl-keton nachgewiesen werden. Auch in Pyridinlösung wird der Kohlenwasserstoff von Calciumpermanganat nur wenig angegriffen. Wandten wir auf 1 Mol des Kohlenwasserstoffs eine 1 Atom Sauerstoff entsprechende Calciumpermanganat-Menge an, so blieb der größte Teil des angewandten Kohlenwasserstoffs unverändert und unter den Oxydationsprodukten konnten wir wohl Ditolylessigsäure, nicht aber Ditolylketon nachweisen. Bei Verwendung der dreifachen Calciumpermanganat-Menge erhielten wir aber neben Ditolylessigsäure Ditolylketon. Chromsäure oxydiert den Kohlenwasserstoff in Eisessiglösung schnell und vollständig zu *p,p'*-Ditolylessigsäure und *p,p'*-Ditolylketon, und zwar übertrifft die Menge des entstandenen Ketons die der Säure ganz beträchtlich.

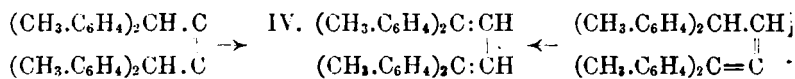
Auf Grund der eben mitgeteilten Oxydationsversuche könnte man geneigt sein, den Kohlenwasserstoff $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ für das 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butadien-1.2 zu halten und ihm die Formel III zuzuschreiben, denn diese würde die gleichzeitige Bildung von Ditolylessigsäure und Ditolylketon erklären:



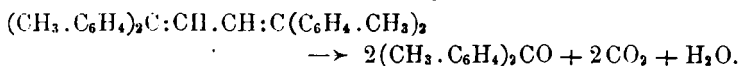
Nun haben aber Fritsch und Feldmann¹⁾ festgestellt, daß Ditolylessigsäure von Chromsäure zu Ditolylketon oxydiert wird. Aus diesem Grunde muß auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß das Ditolylketon gar nicht direkt aus dem Kohlenwasserstoff, sondern aus zwischendurch gebildeter Ditolylessigsäure entstanden ist. Daß wirklich die Ditolylessigsäure auch unter den von uns gewählten Oxydationsbedingungen Ditolylketon liefert, dafür spricht die Tatsache, daß wir bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure bedeutend mehr Ditolylketon als Ditolylessigsäure erhielten, während doch selbst die glatt nach Gleichung A verlaufende Oxydation gleiche Mengen Ditolylessigsäure und Ditolylketon liefern sollte. Auch die mit Calciumpermanganat erhaltenen Resultate sprechen dafür, daß mindestens ein Teil des entstandenen Ditolylketons auf dem Umwege über die Ditolylessigsäure entstanden ist. Die Versuche, eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden für den Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{30}$ möglichen Konstitutionen herbeizuführen, werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Der Kohlenwasserstoff addiert NO_2 , doch konnte das wenig beständige ölige Additionsprodukt nicht analysenrein erhalten werden. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr nach den Angaben von Jegorow²⁾ erhielten wir neben wenig *p,p'*-Ditolylessigsäure viel *p,p'*-Ditolylketon.

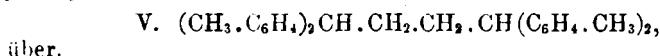
Beim Kochen mit einer alkoholischen Natriumalkoholat-Lösung geht der Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{30}$ in das isomere 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butadien-1.3 (IV) über; beide für den Kohlenwasserstoff in Frage kommenden Formeln vermögen diese Umlagerung zu erklären:



Von Kaliumpermanganat wird Tetratolyl-butadien kaum angegriffen, liefert aber bei der Oxydation mit Chromsäure in Übereinstimmung mit seiner Struktur *p,p'*-Ditolylketon und Kohlensäure:



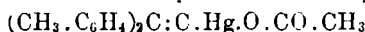
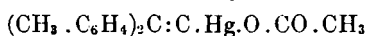
Sowohl der Kohlenwasserstoff $(CH_3.C_6H_4)_2C_4H_5(C_6H_4.CH_3)_2$, als auch das Tetratolyl-butadien nehmen bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 4 Atome Wasserstoff auf und gehen in das Tetra-*p*-tolyl-butan,



¹⁾ A. 306, 85 [1899].

²⁾ J. pr. [2] 86, 521 [1912].

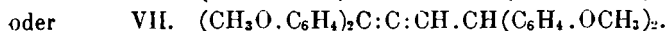
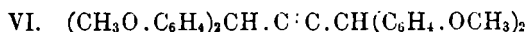
Mit Mercuri-acetat gibt der Kohlenwasserstoff eine orangegelbe Verbindung, deren vollständige Reinigung bisher an einem geeigneten Krystallisationsmittel scheiterte. Da sie sowohl beim Behandeln mit Chlorwasserstoff als auch bei der Reduktion mit Zink und Eisessig Tetratolyl-butadien gibt, so muß das Quecksilber an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 haften. Folgende Formel — wir geben sie mit allem Vorbehalt an und kommen später nochmals auf die Angelegenheit zurück — würde das Verhalten der Quecksilberverbindung erklären:



p,p'-Dianisyl-trichlor-äthan, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$, liefert bei der Reduktion an einer Bleikathode neben *p,p'*-Dimethoxystilben in sehr guter Ausbeute den Phenoläther,

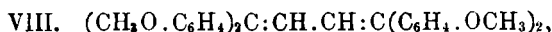


= 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butan-2 oder 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butadien-1.2. Es dürfte ihm also eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Auch dieser Phenoläther wird nur wenig von Kaliumpermanganat angegriffen. Chromsäure führt ihn aber in *p,p'*-Dianisylketon und *p,p'*-Dianisyl-essigsäure über, von denen ersteres überwiegt.

Beim Behandeln mit siedendem, alkoholischen Natriumalkoholat geht der Phenoläther in das 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butan-1.3,



über, das bei der Oxydation mit Chromsäure *p,p'*-Dianisylketon gibt.

Natrium und siedender Amylalkohol wandeln den Phenoläther $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$ in das 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butan um.

Im Gegensatz zu dem 1.1,4.4-Tetraphenyl-butadien-1.3 sind das 1.1,4.4-Tetratolyl- und Tetraanisyl-butadien-1.3 grünlich gefärbt.

Experimenteller Teil.

Kathodische Reduktion des *p,p'*-Ditolyl-trichlor-äthans (Formel I).

Die Reduktion wurde in dem schon in der letzten Arbeit beschriebenen Bade vorgenommen¹⁾. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer siedenden Lösung von 30 g *p,p'*-Ditolyl-trichlor-äthan in 400 ccm 96-prozentigem Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure,

¹⁾ B. 46, 2938 [1913].

die Anodenflüssigkeit aus verdünnter Schwefelsäure. Als Kathode diente ein durchlochter Bleizylinder von 300 qcm einseitiger Oberfläche, als Anode ein Bleistreifen. Die Elektrolyse wurde auf dem siedenden Wasserbade mit einer Spannung von 8 V. und einer Stromstärke von 6 A. (Stromdichte 2 A./1 qdm) vorgenommen und dem Katholyten 18 A. St. zugeführt. Die anfangs nur schwache Wasserstoffentwicklung verstärkt sich allmählich und wird gegen Ende der Elektrolyse sehr kräftig. Die Kathodenflüssigkeit nimmt im Verlaufe der Elektrolyse eine gelbe Farbe an. Beim Erkalten scheiden sich aus der Kathodenflüssigkeit fast farblose Krystalle ab, die aus *p,p'*-Dimethylstilben und dem Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{30}$ (Formel II oder III) bestehen. Nach dem Absaugen wurden sie durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus siedendem Alkohol in *p,p'*-Dimethylstilben und den Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{30}$ zerlegt. Das *p,p'*-Dimethylstilben zeigte die bekannten Eigenschaften. Der Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{30}$ wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren in Form farbloser, schwach bläulich fluorescierender Nadelchen vom Schmp. 123° erhalten. In heißem Alkohol ist er mäßig, in heißem Eisessig leichter und in Chloroform, Benzol und Aceton leicht löslich.

$C_{32}H_{30}$. Ber. C 92.7, H 7.3.

Gef. » 92.0, » 7.4.

Das Molekulargewicht wurde in siedendem Chloroform bestimmt.

$C_{32}H_{30}$. Ber. 414. Gef. 402, 418.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$ in Aceton mit Kaliumpermanganat.

Eine Lösung von 4 g Kohlenwasserstoff in 200 ccm reinem Aceton wurde allmählich mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und 4 g Magnesiumsulfat in 75 ccm Wasser versetzt und etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumbisulfat-Lösung zur Lösung des ausgeschiedenen Braunsteins versetzt und das ausgeschiedene und beim Abkühlen erstarrte Öl abfiltriert. Es wurde mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Natronlauge aufgekocht und die alkalische Lösung von dem ungelöst bleibenden Öl abfiltriert. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand aus wenig Eisessig umkrystallisiert. So wurde die *p,p'*-Ditolyl-essigsäure vom Schmp. 144° erhalten. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Öles wurde in siedendem Alkohol aufgenommen und die Lösung mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumbicarbonat 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dem nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibenden Rückstande wurde das gebildete *p,p'*-Ditolyl-ketoxim mit Natronlauge ent-

¹⁾ Fritsch und Feldmann, A. **306**, 81 [1899].

zogen und dieses aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern in Freiheit gesetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 163⁰¹⁾. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Rückstandes bestand der Hauptmenge nach aus unverändertem Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{30}$.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$ mit Calciumpermanganat in Pyridinlösung.

a) $1 O + C_{32}H_{30}$.

Eine durch eine Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Lösung von 2 g Kohlenwasserstoff in 60 ccm Pyridin wurde unter kräftigem Rühren ganz langsam — innerhalb zweier Stunden — mit der entsprechenden Menge einer titrierten Calciumpermanganat-Lösung versetzt. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, wurde sie mit Äther verdünnt und der ausgeschiedene Braunstein abfiltriert. Äther und Pyridin wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Natronlauge aufgekocht. Beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure gab das alkalische Filtrat eine Fällung von *p,p'*-Ditolyl-essigsäure, welche in der oben angegebenen Weise vom Schmp. 144° erhalten wurde. Aus dem alkali-unlöslichen Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol der bei 123° schmelzende Kohlenwasserstoff zurückgewonnen.

b) $3 O + C_{32}H_{30}$.

Unter den eben beschriebenen Bedingungen wurde dieses Mal die Oxydation mit der dreifachen Calciumpermanganat-Menge ausgeführt. Neben *p,p'*-Ditolyl-essigsäure wurde jetzt sehr viel *p,p'*-Ditolylketon vom Schmp. 95⁰¹⁾ und eine ganz geringe Menge einer gelben Verbindung erhalten.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$ mit Chromsäure.

4 g Kohlenwasserstoff wurden in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit 4 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Die Oxydation trat sofort ein. Der nach Entfernung des Eisessigs im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Natronlauge behandelt und das alkalische Filtrat in der üblichen Weise auf *p,p'*-Ditolyl-essigsäure verarbeitet. Der in Alkali unlösliche Rückstand zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den Schmelzpunkt des *p,p'*-Ditolyl-ketons 95⁰²⁾. Die Menge des erhaltenen Ketons überstieg die der Säure ganz beträchtlich.

Reduktion des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$.

In eine siedende Lösung von 3 g Kohlenwasserstoff in 150 ccm Amylalkohol wurden 12 g metallisches Natrium in erbsengroßen Stücken eingetragen. Sobald alles Natrium gelöst ist, gießt man die Reduktionsflüssigkeit in eine Mischung aus 40 g Eisessig und 550 ccm Wasser und trennt wäßrige und alkoholische Schicht im Scheidetrichter von einander. Aus der letzteren scheiden

¹⁾ H. Goldschmidt, B. **23**, 2747 [1890].

²⁾ J. Weiler, B. **7**, 1181 [1874].

sich beim Stehen Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol in Form farbloser, schwach bläulich fluoreszierender Nadeln vom Schmp. 126° erhalten wurden.

$C_{32}H_{34}$. Ber. C 91.81, H 8.19.

Gef. » 92.31, » 7.91.

In heißem Alkohol und in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butan (s. Formel V) leicht, in kaltem Alkohol aber schwer löslich.

Wendet man weniger als die oben angegebene Menge Natrium zur Reduktion an, so entsteht neben dem Butan in sehr geringer Menge eine in glänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 186°, deren Menge leider zur Analyse nicht ausreichte.

Die Reduktion des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$ zum Tetratolylbutan gelingt auch mit absolutem Alkohol und metallischem Natrium.

Umlagerung des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$ in 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butadien-1.3 (Formel IV).

5 g des fein pulverisierten Kohlenwasserstoffs wurden mit einer Lösung von 10 g metallischem Natrium in 400 ccm Äthylalkohol am Rückflußkühler gekocht. Nach kurzer Zeit geht der Kohlenwasserstoff in Lösung und nach etwa zwei Stunden scheidet sich das Tetratolylbutadien in Nadeln ab. Es wurde noch 1 Stunde gekocht und dann nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit das ausgeschiedene Tetratolylbutadien abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Aus Methyläthylketon erhielten wir das Tetratolylbutadien in derben Nadeln von grünlicher Farbe und scheinbar schwacher Fluorescenz, die bei 255° schmelzen.

$C_{32}H_{30}$. Ber. C 92.70, H 7.30.

Gef. » 92.87, » 7.44.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in siedendem Chloroform ausgeführt.

$C_{32}H_{30}$. Ber. 415. Gef. 412, 436.

In siedendem Alkohol ist Tetratolylbutadien sehr schwer löslich. Mäßig löst es sich in heißem Eisessig und Essigester, leichter in Aceton und Methyläthylketon, leicht in Chloroform und in Benzol. Seine Lösungen sind grünlich gefärbt und absorbieren den äußersten violetten Teil des Spektrums. Mit Quecksilberacetat gibt Tetratolylbutadien keine Additionsverbindung. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht es in *p,p'*-Ditolylketon (Schmp. 95° s. o.) und Kohlensäure über.

Reduziert man das Tetratolylbutadien mit metallischem Natrium und siedendem Amylalkohol in der oben bei der Reduktion des

Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{10}$ angegebenen Weise, so erhält man das bei 126° schmelzende 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butadien (Formel V).

Einwirkung von Mercuriacetat auf den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{10}$.

Eine siedende Lösung von 4 g Kohlenwasserstoff in 50 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 8 g Quecksilberoxyd in 50 ccm Eisessig versetzt und etwa drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die von dem ausgeschiedenen Mercuroacetat und Quecksilber abfiltrierte Lösung wurde in eine wäßrige Lösung von Natriumacetat gegossen. Es schied sich ein orange-gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde er in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst und die Lösung in eine Natriumacetatlösung filtriert. Der gut abgesaugte und ausgewaschene Niederschlag wurde über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Die Quecksilberverbindung ist aber nicht ganz einheitlich, denn zwei auf die eben beschriebene Weise dargestellte Proben besaßen einen verschiedenen Quecksilbergehalt. In Alkohol, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig ist die Quecksilberverbindung leicht löslich. Leitet man in die alkoholische Lösung der Quecksilberverbindung Chlorwasserstoff ein, so fällt erst ein gelblicher Niederschlag aus, der aber — unter gleichzeitiger Erwärmung der Flüssigkeit — beim weiteren Einleiten von Chlorwasserstoff wieder in Lösung geht. Darauf scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle ab, die nach dem Waschen mit Alkohol und kaltem Essigester aus heißem Essigester umkrystallisiert wurden. Sie wurden so in Form grünlicher Nadelchen vom Schmp. 255° erhalten und erwiesen sich als Tetratolyl-butadien (s. o.).

Reduktion der Kohlenwasserstoff-Quecksilberverbindung.

Eine Lösung von 2 g der Quecksilberverbindung in 80 ccm Eisessig wurde mit 4–6 g Zinkstaub, oder besser mit Zinkwolle, so lange am Rückflußkühler unter wiederholtem Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gekocht, bis die Lösung farblos geworden war. Man filtriert das ungelöste Zink, an dem das Reduktionsprodukt festhaftet, ab, und entfernt das Zink mit Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Methyl-äthyl-keton gab das rohe Reduktionsprodukt reines 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetratolyl-butadien-1.3 in grünlichen Nadeln vom Schmp. 255° (s. o.).

Kathodische Reduktion des *p,p'*-Dianisyl-trichlor-äthans (analog. Formel I).

Die Reduktion des Dianisyl-trichlor-äthans erfolgte in genau derselben Weise wie die des Ditolyl-trichlor-äthans. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 30 g *p,p'*-Dianisyl-

trichlor-äthan, 400 ccm 96-prozentiger Alkohol und 10 ccm konzentrierte Salzsäure.

Beim Erkalten der Kathodenflüssigkeit scheidet sich ein Gemenge von *p,p'*-Dimethoxy-stilben und dem Phenoläther $C_{32}H_{30}O_4$ (siehe Formel VI oder VII) ab. Es wurde zunächst durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol von der Hauptmenge des *p,p'*-Dimethoxy-stilbens, welches die bekannten Eigenschaften zeigte, befreit. Der noch etwas Dimethoxy-stilben enthaltende Phenoläther $C_{32}H_{30}O_4$ wurde dann mit kaltem Aceton, von dem nur der Phenoläther, nicht aber das Dimethoxy-stilben in nennenswerter Menge aufgenommen wird, behandelt. Der aus der Acetonlösung erhaltene Phenoläther wurde schließlich durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 111° erhalten.

$C_{32}H_{30}O_4$. Ber. C 80.29, H 6.32.

Gef. » 80.48, » 6.99.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in siedendem Chloroform ausgeführt.

$C_{32}H_{30}O_4$. Ber. 478. Gef. 481, 464.

In seinem Verhalten zeigt der Phenoläther große Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{30}$.

Oxydation des Phenoläthers $C_{32}H_{30}O_4$.

Zu einer siedenden Lösung von 2.2 g Phenoläther in 60 ccm Eisessig wurden 1.5 g Chromsäure, gelöst in wenig Wasser, gegeben. Sofort trat Oxydation ein. Dem nach Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum verbleibenden Rückstande wurde in der bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$ beschriebenen Weise die Dianisyl-essigsäure entzogen. Aus Eisessig umkrystallisiert zeigte sie den von Fritsch und Feldmann¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 110° . Das in Alkali unlösliche *p,p'*-Dianisyl-keton wurde aus siedendem Alkohol vom Schmp. 144° erhalten, wie ihn M. Bösl²⁾ angibt. Die Menge der Dianisyl-essigsäure war außerordentlich gering.

Bei der Oxydation des Phenoläthers in Pyridinlösung mit Calciumpermanganat wurde neben *p,p'*-Dianisyl-keton in sehr geringer Menge eine bei 179° schmelzende Säure erhalten. Sie krystallisierte aus Eisessig in glänzenden Nadeln. Die erhaltene Menge reichte für eine Analyse nicht aus.

Reduktion des Phenoläthers $C_{32}H_{30}O_4$.

In eine siedende Lösung von 6 g des Phenoläthers in 250 ccm Amylalkohol wurden in kleinen Portionen 18 g Natrium rasch eingetragen, und nachdem sich alles Natrium gelöst hatte, die Reduktionsflüssigkeit genau so aufgearbeitet, wie bei der Reduktion des Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{30}$ beschrieben

¹⁾ A. 306, 83 [1899].

²⁾ B. 14, 328 [1881].

wurde. Das 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-Tetraanisyl-butan, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3)_2$ wurde aus Alkohol in schwach bläulich fluoreszierenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 116° erhalten. Es zeigt dem Tetratolyl-butan ähnliche Löslichkeitsverhältnisse.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_4$. Ber. C 79.62, H 7.11.

Gef. » 79.63, » 7.03.

Umlagerung des Phenoläthers $\text{C}_{32}\text{H}_{30}$ in 1.1,4.4-*p,p',p'',p'''*-
Tetraanisyl-butadien-1.3 (Formel VIII).

Die Umlagerung des Phenoläthers $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$ in Tetraanisyl-butadien erfolgte in derselben Weise wie die des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{32}\text{H}_{30}$ in Tetratolyl-butadien. Aus heißem Methyl-äthyl-keton wurde das Tetraanisyl-butadien in grünlichen Nadeln erhalten, die Fluoreszenz zeigen und bei 149° schmelzen.

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 80.29, H 6.32.

Gef. » 80.64, » 6.01.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in siedendem Chloroform ausgeführt.

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. 478. Gef. 469, 486.

In heißem Alkohol ist Tetraanisyl-butadien schwer löslich. Mäßig löst es sich in heißem Eisessig, leichter in heißem Methyl-äthyl-keton und in Aceton, sehr leicht in Chloroform und Benzol. Die Lösung in Chloroform absorbiert den äußersten violetten Teil des Spektrums. Der absorbierte Teil erstreckt sich etwas weiter nach dem roten Ende des Spektrums hin, als dies beim Tetratolyl-butadien der Fall ist. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert Tetraanisyl-butadien *p,p'*-Dianisyl-keton vom Schmp. 144°). Reduziert man Tetraanisyl-butadien mit Natrium und siedendem Amylalkohol, so wird die Hauptmenge des Tetraanisyl-butadiens verharzt.

Gießen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ M. Bösler, B. 14, 328 [1881].