

174. Kurt Brand und Dora Krücke-Amelung: Über die kathodische Reduktion von 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan. XII. Mitteil. über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe*).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. d. L.]

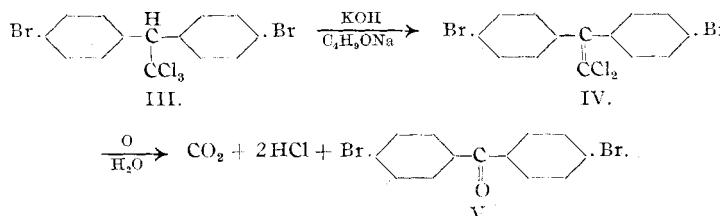
(Eingegangen am 6. April 1939.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde mitgeteilt, daß 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane (I) bei der kathodischen Reduktion an Blei in salzsaurer alkoholischer Lösung 1.1.4.4-Tetraaryl-butine-(2) (II) liefern:



Die Übertragung dieses Verfahrens auf das 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (III) führte zu folgenden Ergebnissen. Das zuerst von O. Zeidler²⁾ durch Kondensation von Brombenzol mit Chloral dargestellte Trichloräthan III wurde in kürzerer Zeit erhalten bei Verwendung von mit Oleum versetzter konz. Schwefelsäure als mit konz. Schwefelsäure allein, und das sich leicht polymerisierende Chloral konnte auch durch Chloralhydrat ersetzt werden. Durfte auch auf Grund früherer Erfahrungen angenommen werden, daß im Zeidlerschen Bis-[brom-phenyl]-trichloräthan die beiden Bromatome in *p*-Stellung zur CH-Gruppe stehen, so fehlte für diese Annahme bisher der experimentelle Beweis³⁾; dieser wurde folgendermaßen erbracht.

Bis-[brom-phenyl]-trichloräthan selbst wurde in Eisessiglösung auch bei mehrstündigem Kochen mit Chrom-Schwefelsäure in neneswertem Umfang nicht angegriffen, sondern konnte fast vollständig zurückgewonnen werden. Wohl aber wurde das aus Bis-[brom-phenyl]-trichloräthan (III) beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge — oder besser beim Kochen in Butanolösung mit Natriumbutylat — entstehende, schon von O. Zeidler²⁾ kurz beschriebene Bis-[4-brom-phenyl]-dichloräthen (IV) in heißer Eisessiglösung von Chrom-Schwefelsäure zu 4,4'-Dibrom-benzophenon (V: Schmp. 175⁰, Oxim Schmp. 151⁰)⁴⁾ abgebaut. Nur in ganz geringer Menge entstand hierbei auch 4-Brom-benzoësäure (Schmp. 251⁰)⁵⁾. Bildung von Phosgen konnte bei der Oxydation von Bis-[4-brom-phenyl]-dichloräthen (IV) nicht beobachtet werden, aber die Oxydationsflüssigkeit enthielt in reichlicher Menge Chlorionen.



*) XI. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 127, 240 usw. [1930].

¹⁾ K. Brand, Ztschr. Elektrochem. **16**, 669 [1910]; **B. 46**, 2935 [1913]; K. Brand u. M. Matsui, **B. 46**, 2942 [1913]; K. Brand, O. Horn u. W. Bausch, Journ. prakt. Chem. [2] **197**, 240 [1930]. ²⁾ **B. 7**, 1180 [1874].

³⁾ Beilstein, V. 606 [1922].

⁴⁾ Beilstein, VII, 423 [1925]; Erg.-Bd. VII/VIII, 229 [1931].

⁵⁾ Beilstein, IX, 351 [1926]: Erg.-Bd. IX, 143 [1932].

Wie erwartet, lieferte 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (III) bei der kathodischen Reduktion in salzsaurer alkoholischer Lösung an Blei 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (VI), jedoch nur in geringer Ausbeute. Ein recht erheblicher Teil des Trichloräthans III blieb unverändert, da sich das auch in siedendem Äthanol schwer lösliche Butin VI schon kurz nach Beginn der Elektrolyse auf der Kathode als dichter, die Reduktionswirkung des entladenen Wasserstoffs hemmender Überzug abschied. Um dies zu vermeiden, wurde das Äthanol durch Dioxan ersetzt, welches sowohl das Trichloräthan III als auch das Butin VI in erheblich größerer Menge aufzunehmen vermag als Äthanol. Allerdings konnte Dioxan allein als Lösungsmittel nicht verwandt werden, da sich die klare, homogene Lösung von Trichloräthan III in Dioxan auf Zusatz der als Elektrolyt dienenden Salzsäure in zwei Schichten trennte⁶⁾, die auch beim Erwärmen der Mischung im siedenden Wasserbade bestehen blieben und erst nach Zugabe von Äthanol oder Methanol — wegen seines niedrigen Preises wurde nur letzteres verwandt — verschwanden. Bei der im siedendem Wasserbade unter kräftigem Rühren durchgeführten Reduktion bildete die Kathodenflüssigkeit infolge Verlustes an Methanol sehr bald wieder zwei Schichten, weshalb das Methanol häufig ergänzt werden mußte. Durch einen geeigneten Kühler konnte der Methanolverlust stark vermindert werden.

Nach den hier gemachten Erfahrungen dürfte sich Dioxan, gegebenenfalls in Verbindung mit Äthanol oder Methanol, als Lösungsmittel bei der kathodischen Reduktion solcher Verbindungen empfehlen, die entweder selbst oder deren Reduktionsprodukte in Äthanol oder Methanol allein schwer löslich sind. Da aber technisches Dioxan häufig organische Chlorverbindungen enthält, so muß es entweder sorgfältig gereinigt⁷⁾ oder aber durch Exluan ersetzt werden.

In salzsaurer Exluan-Methanol-Lösung verlief die kathodische Reduktion von Trichloräthan III unter den angegebenen Bedingungen ohne Störung; die Abscheidung von Butin VI setzte erst gegen Ende der Elektrolyse ein. Neben Butin VI wurde aber in nicht unerheblicher Menge auch 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2-dichlor-äthan (VIII) erhalten, das durch kochende alkoholische Kalilauge in 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2-chlor-äthen (IX) übergeführt werden konnte.

Der nach dem Abtrennen des Butins VI und des Dichloräthans VIII verbliebene Rückstand lieferte beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in ganz geringer Menge 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3) (XI)⁸⁾. Hieraus folgt, daß bei der kathodischen Reduktion von Tri-

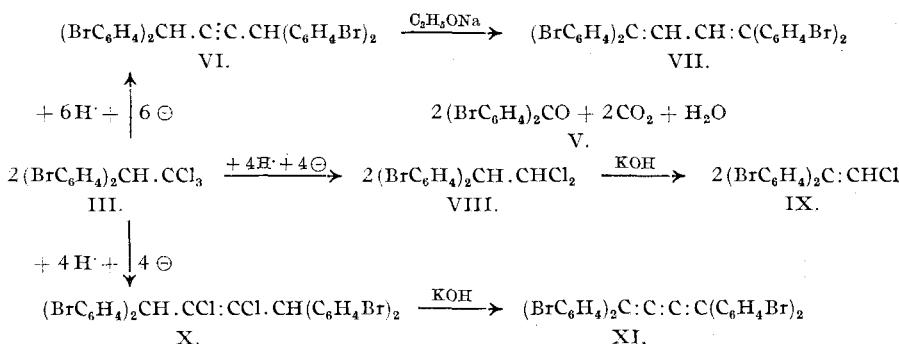
⁶⁾ Zur Ermittlung der Verteilung von Trichloräthan III und Chlorwasserstoff auf die beiden Schichten wurde die durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltene, dann auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung von 23 g Trichloräthan III in 150 ccm = 156 g Exluan 05 im Scheidetrichter mit 20 ccm = 22.4 g 25-proz. Salzsäure, welche 154 ccm *n*-Kalilauge entsprachen, versetzt, kräftig durchgeschüttelt und 1 Stde. bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Die untere, dünnflüssige Schicht (145.2 g) enthielt fast das gesamte Trichloräthan III (22.5 g), aber nur eine 7.7 ccm *n*-Kalilauge entsprechende Menge Chlorwasserstoff. In der oberen öligen Schicht (51.8 g) befand sich dagegen nur ganz wenig Trichloräthan, aber die Hauptmenge der Salzsäure. Letztere entsprach 140.7 ccm *n*-Kalilauge.

⁷⁾ vergl. K. Hess u. H. Frahm, B. 71, 2627 usw. [1938].

⁸⁾ s. d. folgende Mitteilung.

chloräthan III etwas 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (X) entstanden war.

Das Butin VI wurde in siedender Eisessiglösung von Chromsäure glatt zum 4,4'-Dibrom-benzophenon (V)⁴) und Kohlendioxyd oxydiert, und es lagerte sich beim Kochen seiner alkoholischen oder besser seiner amyl-alkoholischen Lösung mit Natriumalkoholat fast quantitativ in 1,1,4,4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien-(1,3) (VII) um. Auch dieses wurde von Chromsäure glatt in 4,4'-Dibrom-benzophenon (V)⁴) und Kohlendioxyd gespalten. Weder Butin VI noch Butadien VII wurden beim Kochen ihrer Lösungen in Eisessig mit Zinkstaub reduziert.



Bei der kathodischen Reduktion an Kupfer in Gegenwart von Zinkchlorid lieferte das Trichloräthan III neben 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2-dichloräthan VIII auch 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-2.2.3.3-tetrachlorbutan und 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-2.3-dichlor-butene-(2), worauf später zurückgekommen werden soll.

Beschreibung der Versuche.

1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (III).

157 g (1 Mol) Brombenzol und 83 g (0.5 Mol) Chloralhydrat oder 74 g Chloral wurden mit dem 5-fachen Volumen konz. Schwefelsäure und 50 ccm 20-proz. SO_3 enthaltender Schwefelsäure auf der Maschine so lange geschüttelt, bis sich die Masse zusammenballte und eine in Wasser gegossene Probe der Mischung fest wurde. Hierauf wurde unter dauerndem Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen und mit Wasser gut durchgeknetet. Die Hauptmenge der wässrigen Flüssigkeit wurde abgegossen, das Kondensationsprodukt so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Brombenzol (10—15 g) mehr überging und der ölige Kuchen breiig wurde. Dann wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol oder Isopropanol zeigte das Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan den Schmp. 144° (O. Zeidler²): Schmp. 139—141 $^\circ$. In Äthanol löst es sich etwa im Verhältnis 1:30, in Dioxan sehr leicht.

Wurde eine Lösung von 12 g (0.025 Mol.) Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan in 100 ccm Eisessig mit einer Lösung von 5 g (0.05 Mol) Chromsäure-anhydrid, 15 ccm Wasser, 6 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Eisessig mehrere Stunden gekocht, so blieb das Trichloräthan unverändert.

1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2-dichlor-äthen (IV).

a) Die am Rückflußkühler kochende Lösung von 25 g Bis-[4-Brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan in 650 ccm Äthanol wurde nach und nach mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in der erforderlichen Menge Äthanol versetzt. Unter kräftigem Aufwallen erfolgte Abscheidung von Chlorkalium. Nach 2-stdg. Kochen wurden 350 ccm Äthanol abdestilliert. Die über Nacht aus der erkalteten Flüssigkeit in reichlicher Menge ausgeschiedenen Nadeln wurden mit wenig Äthanol und dann mit Wasser gewaschen. Ausb. 19 g. Bis-[4-brom-phenyl]-dichlor-äthen krystallisiert aus siedendem Äthanol in farblosen Nadeln, aus siedendem Isopropanol in farblosen glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln vom Schmp. 123.5° (O. Zeidler²): Schmp. 119—120°), die sich im Lichte allmählich oberflächlich gelbbraun färben.

4.485, 5.038 mg Sbst.: 6.865, 7.690 mg CO₂ 0.895, 0.960 mg H₂O. — 10.422 mg Sbst.: 7.33 mg AgCl, 9.605 mg AgBr.

C₁₄H₈Cl₂Br₂. Ber. C 41.3 H 2.0 Cl 17.4 Br 39.3.
Gef. „, 41.7, 41.6, „, 2.2. 2.1, „, 17.4, „, 39.2.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in kaltem Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Benzin, Aceton, Essigester und Dioxan, leicht in siedendem Äthanol, Butanol und Amylalkohol, schwerer in kaltem Äthanol und Isopropanol.

b) Die am Rückflußkühler kochende Lösung von 46.5 g (0.1 Mol) Bis-[4-brom-phenyl]-trichlor-äthan in 150 ccm Butanol (I.-G.) wurde nach und nach mit einer Lösung von 3 g Natrium in 75 ccm Butanol versetzt, und die trotz des abgeschiedenen Kochsalzes nicht stoßende Flüssigkeit noch 10 Stdn. im Sieden gehalten. Nachdem das Butanol mit Wasserdampf abgetrieben worden war, wobei darauf geachtet wurde, daß sich das Dampfeinleitungsrohr nicht verstopfte, wurde das Bis-[4-brom-phenyl]-dichlor-äthen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Isopropanol umkrystallisiert. Ausb. 37.1 g. Schmp. 123.5°. Die Abscheidung von Chlorwasserstoff war quantitativ.

Oxydation von 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2-dichlor-äthen (IV).

Die in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler, der mit einer etwas Anilin enthaltenden Volhardschen Vorlage verbunden war, versehenen Rundkolben kochende Lösung von 10.1 g (0.025 Mol) Bis-[4-brom-phenyl]-dichlor-äthen in 100 ccm Eisessig und 6 ccm konz. Schwefelsäure wurde tropfenweise mit einer Lösung von 5 g (0.05 Mol) Chromsäure-anhydrid in 10 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig versetzt. Sofort setzte stürmische, mit der Bildung von Brom enthaltenden Nebeln und Abscheidung von grünen Krystallen verbundene Reaktion ein. Die stark stoßende Mischung wurde zunächst so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die gesamte Chromsäure zugegeben und die grünen Krystalle in ein grünes Öl übergegangen waren. Dann wurde noch einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde die über den ausgeschiedenen Krystallen stehende Flüssigkeit abgegossen, durch Destillation von 50—60 ccm Eisessig befreit, mit Wasser versetzt und wieder mit den zuerst abgeschiedenen Krystallen vereinigt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde das Oxydationsprodukt abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen fraktioniert aus Äthanol umkrystallisiert. Neben wenig unverändertem Bis-[4-brom-phenyl]-dichlor-äthen wurde in reichlicher Menge das bei 175° schmelzende 4.4'-Dibrom-benzophenon⁴) in farblosen glänzenden Blättchen neben einer ganz geringen Menge von bei 251° schmelzender 4-Brom-benzoësäure⁵) erhalten.

Bei 7-stdg. Kochen einer Lösung von 1 g des erhaltenen 4.4'-Dibrombenzophenons, 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g kryst. Natriumacetat in 30 ccm Äthanol entstand das bei 151—152° schmelzende 4.4'-Dibrombenzophenonoxim⁵⁾.

Das Anilin in der Volhardschen Vorlage enthielt nur Spuren, die Oxydationsflüssigkeit dagegen eine reichliche Menge Chlorionen.

Kathodische Reduktion von 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichloräthan (III).

a) In alkoholischer Lösung. Bad: Schlankes Becherglas mit Tonzelle. Anodenraum: Tonzelle. Anode: Bleistreifen. Anodenflüssigkeit: 25-proz. Schwefelsäure. Kathodenraum: Raum zwischen Tonzelle und Becherglas, in dessen oberem Viertel gegebenenfalls eine von Wasser durchflossene Kühlspirale aus Glas untergebracht werden konnte. Kathode: Durchlochter Bleiblechcylinder von 220 qcm einseitiger Oberfläche und 13 cm wirksamer Höhe, der vor dem Gebrauch gut abgerieben, mit verd. Salpetersäure abgebeizt, mit Wasser gewaschen und mehrere Stunden formiert wurde. Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 11.5 g (0.025 Mol) Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan in 350 ccm Äthanol und 10 ccm konz. Salzsäure. Statt der für die Bildung des Butins erforderlichen 121 A./Min. wurden dem Katholyten bei einer Kl.-Sp. von 3.4 V. und einer Str.-St. von 2 A. 300 A./Min. zugeführt. Die Reduktion wurde auf dem siedenden Wasserbade durchgeführt und das verdampfende Äthanol dauernd ersetzt. Die zu Anfang nur schwache Wasserstoffentwicklung nahm bald zu und wurde schließlich sehr kräftig. Die Kathodenflüssigkeit nahm zunächst schwach gelbe Farbe an, und bald schieden sich auf der Kathode, zuerst an den Lochrändern, feine farblose Nadelchen ab. Die anfangs braune Kathodenoberfläche wurde erst mattgrau, gegen Ende der Elektrolyse aber glänzend und krystallin.

Die Hauptmenge der auf der Kathode sitzenden Krystallchen wurde mechanisch und der Rest durch siedenden Essigester abgelöst. Sie lieferten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Essigester das unter b) näher beschriebene 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) vom Schmp. 198.5° (Misch-Schmp. 198.5°). Aus der eingegangten Kathodenflüssigkeit konnten etwa 5 g unverändertes Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan vom Schmp. 144° (Misch-Schmp. 144°) zurückgewonnen werden.

b) In Dioxan-Lösung. Bad: Schlankes Becherglas mit Tonzelle. Anodenraum: Raum zwischen Becherglas und Tonzelle. Anode: Bleiblech. Anodenflüssigkeit: 25-proz. Schwefelsäure. Kathodenraum: Tonzelle, in deren oberem Viertel ein wassergekühlter Schlangenkühler aus Glas so untergebracht war, daß noch Platz für einen kräftig wirkenden Rührer und die Kathodenzuführung frei blieb. Kathode: Durchlochter, frisch formierter Bleiblechcylinder von 180 qcm einseitiger Oberfläche. Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 23 g Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan in 150 ccm Exluan oder gereinigtem Dioxan, 100 ccm Methanol und 25 ccm 25-proz. Salzsäure. Während der Elektrolyse stand das Bad in einem ruhig siedende Wasserbade, und die Kathodenflüssigkeit wurde kräftig gerührt. Zur Ergänzung des verdampfenden Methanols wurden während der Elektrolyse nach und nach kleine Mengen Methanol — im ganzen 20 bis 30 ccm — zur Kathodenflüssigkeit gegeben.

Statt der zur Bildung von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) nötigen Strommenge von 242 A./Min. wurden dem Katholyten 450 A./Min. bei einer Str.-St. von 2.5 A. und einer Stromdichte von 1.4 A./100 qcm einseitiger Oberfläche zugeführt. Die K1.-Sp. betrug zu Beginn der Reduktion 5.2 V., sank aber bald auf 3.5—3.2—3.0 und schließlich auf 2.9 V. Nach Zufuhr von 250 A./Min., als an der Kathode eine mit der Zeit stärker werdende Wasserstoffentwicklung sichtbar wurde, stieg sie wieder auf 3.1 V. und zuletzt, nach Abscheidung von Butinkristallen auf der Kathode, auf 3.4 V.

Nach Beendigung der Elektrolyse sah die Kathode glänzend und silber-weiß aus und war mit Butinkristallen bedeckt, die nach dem Ablösen mit siedendem Essigester sofort 2.3 g fast reines Butin vom Schmp. 193.5—195.5° lieferten. Die Kathodenflüssigkeit schied nach mehrätigem Stehenlassen noch weitere 3.1 g im wesentlichen aus Butin bestehende Krystalle ab, die aus siedendem Essigester umkrystallisiert wurden. 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester bei 198.5° schmelzende Nadeln. Es ist leicht löslich in siedendem Benzol und Essigester, schwerer löslich in siedendem Amylalkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem und in kaltem Äthanol und Methanol.

4.954 mg Sbst.: 9.070 mg CO₂, 1.260 mg H₂O. — 3.178 mg Sbst.: 1.51 mg Br.
 $C_{28}H_{18}Br_4$. Ber. C 49.9, H 2.7, Br 47.4. Gef. C 49.9, H 2.85, Br 47.5.

Die von dem Butin abgesaugte Kathodenflüssigkeit hinterließ nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Methanols und Exluans ein beim Durchschütteln mit kaltem Wasser schließlich erstarrendes Öl. Es wurde abfiltriert, zur Entfernung noch öliger Beimengungen mit Methanol verrieben, wiederum abfiltriert, getrocknet (10 g), erst mit wenig Methanol ausgekocht und dann aus siedendem Methanol umkrystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Äthanol wurden schließlich derbe, glasklare, farblose, bei 133—134° schmelzende Krystalle von 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2-dichlor-äthan erhalten.

0.1519, 0.1068, 0.1103 g Sbst.: 0.1050, 0.07456, 0.0762 g AgCl, 0.1393, 0.09884, 0.1018 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Cl_2Br_2$. Ber. Cl 17.3, Br 39.1.
 Gef. „ 17.1, 17.3, 17.1, „, 39.0, 39.4, 39.3.

Bis-[4-brom-phenyl]-dichloräthan löst sich leicht in kaltem und siedendem Aceton, Essigester und Benzol, verhältnismäßig leicht in siedendem Äthanol und Eisessig, mäßig in kaltem Äthanol, Eisessig und siedendem Methanol, schwerer in kaltem Methanol, sehr wenig in kaltem und verhältnismäßig wenig auch in siedendem Petroläther.

Die beim Herausarbeiten des Bis-[4-brom-phenyl]-dichloräthans anfallenden Mutterlaugen gaben bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge neben viel Öl in ganz geringer Menge feine, gelbe, bei 299° schmelzende Nadelchen von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3)⁸.

1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2-chlor-äthen (IX).

Die Lösung von 2 g Bis-[4-brom-phenyl]-dichloräthan in 50 ccm heißem Äthanol wurde mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser und 15 ccm Äthanol 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Sehr bald schied sich Chlorkalium ab. Die Hauptmenge des Äthanols wurde abdestilliert, der Rückstand mit kaltem Wasser versetzt, das ausgeschiedene, nach längerem Schütteln mit kaltem Wasser erstarrte Öl abgesaugt, mit

Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol oder Methanol unter Zusatz von Sorboid II wurde das 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2-chlor-äthen in farblosen, flachen Nadeln vom Schmp. 107—108° erhalten.

0.1106 g Sbst.: 0.0425 g AgCl, 0.1123 g AgBr.

$C_{14}H_9ClBr_2$. Ber. Cl 9.5, Br 42.9. Gef. Cl 9.5, Br 43.2.

Das Äthen zeigt in organischen Flüssigkeiten ähnliche Löslichkeit wie das Bis-[4-brom-phenyl]-dichloräthan, ist aber im allgemeinen etwas leichter löslich als dieses.

Oxydation von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2).

Die am Rückflußkühler kochende Mischung von 1.5 g fein gepulvertem Tetrakis-[brom-phenyl]-butin und 100 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 3 g Chromsäure-anhydrid in wenig Wasser und 25 ccm Eisessig versetzt und noch 3—4 Stdn. im Sieden erhalten. Das Butin war vollkommen verschwunden. Nach Reduktion des unverbrauchten Chromsäure-anhydrids mit Bisulfitlauge wurde die Hauptmenge des Eisessigs unter verminderter Druck abdestilliert und der Rückstand mit etwas Wasser und verd. Schwefelsäure versetzt. Es schieden sich 1.4 g 4.4'-Dibrom-benzophenon ab, das nach dem Umkristallisieren aus siedendem Äthanol unter Zusatz von Sorboid II farblose Blättchen vom Schmp. 176.5—177° bildete⁴⁾.

Versuch zur Reduktion von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) mit Zinkstaub und Eisessig.

0.8 g Butin wurden 1 Tag mit 100 ccm Eisessig und 5 g Zinkstaub gekocht. Das gesamte Butin (Schmp. 198.5°) konnte zurückgewonnen werden.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) (VII).

Die am Rückflußkühler kochende Lösung von 2 g Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin in 50 ccm frisch destilliertem Amylalkohol wurde nach und nach mit der Mischung einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Äthanol und 50 ccm Amylalkohol versetzt. Sofort begann die Abscheidung fluoreszierender Nadelchen. Nach 2-stdg. Kochen wurde die Flüssigkeit abgekühlt, das ausgeschiedene Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien abgesaugt, nacheinander mit Alkohol, Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.8—1.9 g. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus siedendem Essigester oder Dioxan bildete das 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) fast farblose, schwach grünlich fluoreszierende Nadelchen vom Schmp. 265—266°.

4.951 mg Sbst.: 9.050 mg CO_2 , 1.290 mg H_2O . — 10.498 mg Sbst.: 11.775 mg AgBr.
 $C_{28}H_{18}Br_4$. Ber. C 49.9, H 2.7, Br 47.4. Gef. C 49.85, H 2.9, Br 47.7.

Das Butadien ist verhältnismäßig leicht löslich in siedendem Chloroform und Dioxan, etwas schwerer in siedendem Eisessig und fast unlöslich in Äthanol.

Bei der Oxydation von 0.1 g Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig wurden 0.09 g 4.4'-Dibrom-benzophenon vom Schmp. 175°⁴⁾ erhalten⁹⁾.

Nach 12-stdg. Kochen der Lösung von 0.15 g Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien in 150 ccm Eisessig mit 5 g Zinkstaub konnte die Hauptmenge des Butadiens unverändert zurückgewonnen werden.

⁹⁾ D. Krücke, Dissertat. Marburg a. d. L. 1932.