

175. Kurt Brand und Dora Krücke-Amelung: Über das 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3). XIII. Mitteil. über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und über Verbindungen der Tetra-arylbutanreihe*).

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

(Eingegangen am 6. April 1939.)

1.1.4.4-Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (IIIa, b; Br = Cl) und das aus diesem durch Chlorwasserstoffabspaltung gewonnene 1.1.4.4-Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butatrien-(1.2.3) (V; Br = Cl) zeigen in mancher Hinsicht ein anderes Verhalten als die ihnen entsprechenden Verbindungen der Tetraarylbutan-Reihe, welche kein aromatisch gebundenes Halogen enthalten¹⁾. Dies ist wohl auf den Einfluß der in den Phenylgruppen in *p*-Stellung zu der offenen Kohlenstoffkette stehenden Chloratome zurückzuführen. Um festzustellen, ob Brom in ähnlicher Weise wirkt wie Chlor, wurden 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (IIIa, b) und aus diesem 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3) (V) dargestellt.

Bei der Herstellung von 1.1.4.4-Tetraaryl-2.2.3.3-tetrachlorbutanen (analog II) und 1.1.4.4-Tetraaryl-2.2-dichlorbutenen-(2) (analog IIIa, b) durch katalytische Reduktion von 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (analog I) hatte sich bisher der von M. Busch und H. Stöve²⁾ eingeführte Calciumcarbonat-Palladium-Katalysator recht gut bewährt. Überraschenderweise versagte dieser Katalysator aber recht häufig bei der Reduktion von 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (I). Dieses selbst konnte der Grund hierfür nicht sein, denn der Katalysator versagte auch beim Bis-[4-chlor-phenyl]-trichloräthan (I; Br = Cl), bei dessen Reduktion der Calciumcarbonat-Palladium-Katalysator früher im Gießener chemischen Institut stets zufriedenstellend gearbeitet hatte.

Die mikroskopische Prüfung³⁾ einer größeren Zahl von nach der Vorschrift von Busch und Stöve²⁾ bereiteten Katalysatoren ergab, daß ein Teil derselben in erheblichem Umfange aus wohl ausgebildeten Kalkspatkrystallen bestand, ein anderer Teil dagegen in der Hauptsache aus feinen verfilzten Nadelchen (wohl Aragonit). Die Kalkspatkrystalle sahen farblos, die Nadelchen dagegen braungelb aus. Letztere waren also vom Palladiumhydroxyd angefärbt worden, erstere dagegen nicht⁴⁾. Nach dem Behandeln mit Wasserstoff schwammen in den wäßrigen Anschüttelungen der im wesentlichen aus Kalkspatkrystallen bestehenden Katalysatoren schwarze Palladiumflocken, getrennt von der Calciumcarbonat-Unterlage, herum, nicht hingegen in den Anschüttelungen der aus Nadelchen bestehenden Katalysatoren. Die reichlich Kalkspatkrystalle enthaltenden Katalysatoren waren durchweg unwirksam, während alle brauchbaren Katalysatoren aus Nadelchen bestanden. Da aber auch diese häufig versagten, so mußte auch Vergiftung der Katalysatoren durch in den Räumen des Pharmazeut.-chem. Instituts zu Marburg a. d. L. vorhandene Kontaktgifte, deren Art und Quelle noch nicht mit Bestimmtheit bekannt sind, in Betracht gezogen werden.

*) XII. Mitteil.: B. **72**, 1029 [1939].

¹⁾ K. Brand u. W. Bausch, Journ. prakt. Chem. [2] **127**, 219 [1930].

²⁾ B. **49**, 1063 [1916].

³⁾ D. Krücke, Dissertat. Marburg a. d. L. 1932.

⁴⁾ vergl. W. Meigen, C **1901** I, 1128.

Aus diesem Grunde wurde zunächst nach einem unter den gegebenen Arbeitsbedingungen störungsfrei wirkenden Katalysator gesucht, und er wurde in dem Zinkoxyd-Palladium-Katalysator gefunden. Der durch Schütteln von reinem Zinkoxyd mit der entsprechenden Menge PalladiumII-chlorid-Lösung leicht und schnell zu bereitende Katalysator erwies sich als außerordentlich wirksam, selbst bei der Reduktion des Trichloräthans I in reinem Pyridin. Er hat seit 1930 niemals versagt und sich auch bei anderen Reduktionen sehr gut bewährt. Mit dem zur Bindung des bei der Reduktion organischer Chlorverbindungen entstehenden Chlorwasserstoffs der Reduktionslösung zugesetzten Pyridin bildet das Zinkoxyd (Zinkdipyridin)-chlorid, das aber leicht von den Reduktionsprodukten abgetrennt werden kann.

Anfangs diente bei der katalytischen Reduktion von Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan (I) als Lösungsmittel Äthanol, später nur noch Exluan 06, da dieses die Anwendung konzentrierterer Lösungen als jenes erlaubte. Das uns anfangs zur Verfügung stehende technische Dioxan enthielt mehr oder weniger große Mengen organischer Chlorverbindungen, und auch Exluan 05 zeigte noch deutlich die Beilstein-Probe. Diese organischen Halogenverbindungen stören zwar den Reduktionsvorgang nicht unmittelbar, aber sie binden selbst Wasserstoff und verhindern so die Ermittlung der für den gewollten Reduktionsvorgang verbrauchten Wasserstoffmenge.

Wurde die katalytische Reduktion von Trichloräthan I bei 65° vorgenommen, so entstanden — unabhängig davon, ob als Lösungsmittel Äthanol, Exluan 06 oder auch reines Pyridin verwandt wurden — 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-2.2.3.3-tetrachlor-butan (II) und 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (III) in wechselnden Mengen nebeneinander. Die Trennung des schon während der Reduktion ausfallenden Butan-Buten-Gemisches war langwierig und die Reindarstellung beider Verbindungen mit erheblichen Stoffverlusten verbunden, da Butan II und Buten III in den für ihre Trennung in Betracht kommenden Flüssigkeiten ähnliche Löslichkeit zeigten. Aus diesem Grunde erwies es sich schließlich als zweckmäßig, die Reduktion von Trichloräthan I bei Raumtemperatur in möglichst konzentrierter Exluan-06-Lösung durchzuführen, wobei vorwiegend Butan II entstand, das dann leicht mit Zinkstaub zum Buten III weiter reduziert werden konnte.

Tetrakis-[4-brom-phenyl]-tetrachlor-butan (II) krystallisierte mit je 2 Mol. Benzol oder Äthylacetat sowie mit Krystallchloroform. Die Analyse ergab 1.5 Mol. Krystallchloroform. Da aber das Krystallchloroform enthaltende Butan II sehr schnell verwitterte und schon beim Absaugen einen Teil des Chloroforms verloren haben konnte, ist es möglich, daß zu niedrige Werte für Chloroform gefunden wurden.

Zur Reduktion mit Zinkstaub wurde das Butan II in mit etwas Wasser versetztem Exluan 05 gelöst. Äthanol und Eisessig schieden als Lösungsmittel aus, ersteres, weil es auch in der Hitze zu wenig Butan II und Buten III aufnimmt, letzteres, da die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bis zum Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin (IV) gehen kann. Während bei der katalytischen Reduktion von Trichloräthan III nur die hochschmelzende Form des Butens III rein erhalten wurde, führte die Reduktion von Butan II mit Zinkstaub in Exluan 05 zu den beiden Diastereomeren des Butens III. Die eine Form schmolz bei 278.5—280°, die andere nach vorheriger Trübung

zwischen 187—188° bei 192°; letztere war leichter löslich als erstere. Welche der beiden Formen die *cis*- (IIIa), und welche die *trans*-Verbindung (IIIb) ist, kann mit Bestimmtheit nicht gesagt werden. Beide Diastereomere gaben bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff das 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3) (V).

Mit Ausnahme von Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-tetrachlor-butan (II; Br = Cl) verloren die bisher beschriebenen Tetraaryl-tetrachlorbutane (II; Br = H.CH₃.OCH₃.OC₂H₅) beim Behandeln mit Zinkstaub und Äthanol, mit Zinkstaub und Eisessig oder mit durch Palladium erregtem Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden Tetraaryl-dichlorbutene-(2) (III; Br = H.CH₃.OCH₃.OC₂H₅) nur zwei Chloratome, die Tetraaryl-tetrabrombutane (II; Cl = Br.Br = H.CH₃.OCH₃) und das Tetrakis-[4-äthoxy-phenyl]-tetrabrombuten (III; Cl = Br.Br = OC₂H₅) dagegen ihr gesamtes Brom unter Übergang in die entsprechenden Tetraarylbutine (IV; Br = H.CH₃.OCH₃.OC₂H₅)⁵⁾. Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-tetrachlorbutan (II; Br = Cl) wurde von durch Palladium erregtem Wasserstoff bis zum Buten (III; Br = Cl), von Zinkstaub und Eisessig aber bis zum Butin (IV; Br = Cl) reduziert¹⁾.

Auch Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten (III) gab mit Zinkstaub und Eisessig 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (IV)⁶⁾. Wie Chlor, so erleichtert mithin auch in *p*-Stellung zur offenen Kohlenstoffkette stehendes Brom die Abspaltung der an dieser Kette haftenden Chloratome durch Reduktion.

Alle bisher beschriebenen Tetraaryl-dichlorbutene⁵⁾ (analog III) lieferten beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumalkoholaten in der Hauptsache 1.1.4.4-Tetraaryl-butatriene-(1.2.3) (analog V)⁷⁾. Nebenher entstanden aber Verbindungen, die unter dem Einfluß von Säuren in 1-Aryl-3-[diaryl-methylen]-indene (analog IX) übergingen⁵⁾. Nur die beiden diastereomeren Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-dichlorbutene (IIIa u. b; Br = Cl) verhielten sich abweichend. Sie gaben fast nur Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butatrien (V; Br = Cl), während das Auftreten einer mit Säuren das 1-[4-chlor-phenyl]-3-[bis-(4-chlor-phenyl)-methylen]-5-chlor-inden (IX; Br = Cl) bildenden Verbindung mit Bestimmtheit nicht beobachtet werden konnte¹⁾. Ebenso gingen die beiden diastereomeren Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbutene (IIIa u. b) bei der Abspaltung von 2 Mol. Chlorwasserstoff nahezu quantitativ in das 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3) (V) über. Auch hier konnte Bildung einer mit Säuren das 1-[4-Brom-phenyl]-3-[bis-(4-brom-phenyl)-methylen]-5-brom-inden (IX) gebenden Verbindung mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V) krystallisiert in feinen, sattgelben bis orangefelben Nadelchen, und seine Lösung in Benzol zeigt ähnliche Lichtabsorption⁸⁾ wie die des Tetraphenyl-butatriens-(1.2.3) (V; Br = H). Doch liegt die Absorption des ersteren im ganzen etwas mehr im langwelligen

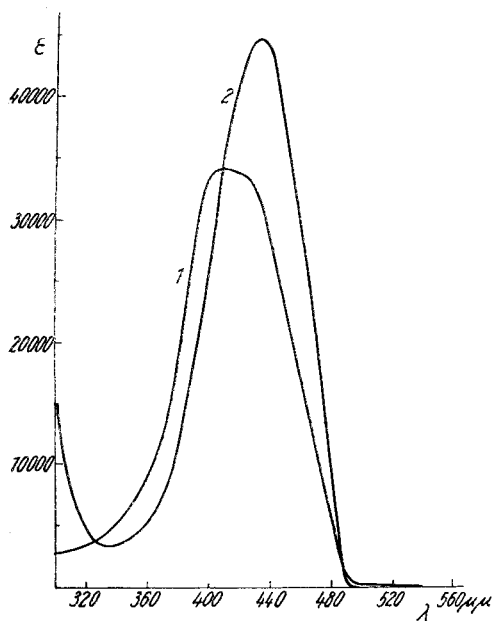
⁵⁾ K. Brand, B. **54**, 1987 [1921]; K. Brand u. Fr. Kercher, B. **54**, 2007 [1921]; K. Brand u. G. Wendel, Journ. prakt. Chem. (2) **115**, 335 [1927]; K. Brand u. O. Horn, Journ. prakt. Chem. (2) **115**, 351 [1927]. ⁶⁾ B. **72**, 1029 [1939].

⁷⁾ Über das Verhalten von 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-2.3-dichlorbuten-(2) (analog III) wird demnächst berichtet.

⁸⁾ Hrn. Dr. Rosenkranz u. Hrn. Dr. Heck danken wir bestens für die Absorptionsmessungen.

Spektralgebiete, und sie weist eine größere maximale Molarextinktion auf als die des letzteren (Abbild. 1)⁹⁾.

Wie die bisher beschriebenen Tetraarylbutatriene (analog V), so wurde auch das Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V) im Sonnenlicht sehr bald in eine grünliche, unter der Quarzlampe stark fluorescierende Verbindung umgewandelt, die noch der näheren Untersuchung bedarf.



Abbild. 1.

- 1: 1.1.4.4-Tetra-phenyl-butatrien-(1.2.3) (V; Br = H)
- 2: 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3) (V).

(analog VII), Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butatrien (V; Br = Cl) von Zinkstaub und Eisessig aber zu Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butadien-(1.3) (VII; Br = Cl) und Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butin (IV; Br = Cl) reduziert^{5) 1)}. Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V) lieferte mit Zinkstaub und Eisessig dagegen nur Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (IV), Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) (VII) entstand höchstens in Spuren.

Mit Ausnahme des Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butatriens (V; Br = Cl)¹⁾ konnten die bisher beschriebenen Tetraarylbutatriene von Mineralsäuren, oder auch schon von Essigsäure, mehr oder weniger schnell in die entsprechenden Indenverbindungen (analog IX) umgelagert werden¹⁰⁾. Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V) zeigte ähnliches Verhalten wie Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butatrien (V; Br = Cl); es ging beim Behandeln mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Einschlußrohr, allerdings sehr langsam, in 1-[4-Brom-phenyl]-3-

Im Gegensatz zu dem gegen Permanganat recht widerstandsfähigen Tetraphenylbutatrien (V; Br = H) wurde das Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V), wie übrigens auch das Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butatrien (V; Br = Cl)¹⁾, in Acetonlösung von Permanganat sehr leicht angegriffen und glatt in 4,4'-Dibrom-benzophenon (VI) und Kohlendioxyd gespalten. Wie Chlor, so erleichtert also auch Brom in *p*-Stellung zur Butatrien-Kohlenstoffkette deren Sprengung durch Permanganat.

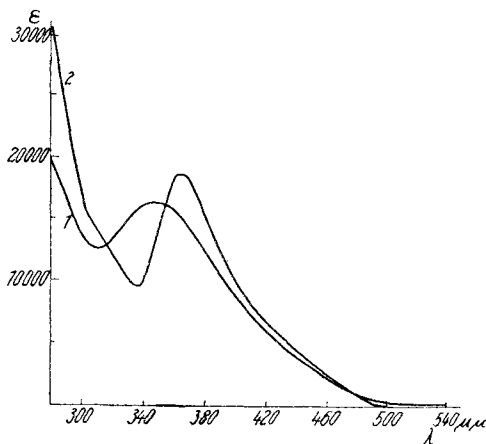
Tetraphenyl-, Tetratolyl- und Tetraanisyl-butatrien (V; Br = H, CH₃, OCH₃) werden von amalgamiertem Zink oder von katalytisch erregtem Wasserstoff zu den entsprechenden 1.1.4.4-Tetraaryl-butadienen-(1.3)

⁹⁾ vergl. hierzu auch K. Brand, Ztschr. angew. Chem. **35**, 576 [1922] u. W. Heedt, Dissertat. Gießen 1922.

¹⁰⁾ Hierüber wird demnächst berichtet werden.

[bis-(4-brom-phenyl)-methylen]-5-brom-inden (IX) oder aber in ein Tetrakis-[4-brom-phenyl]-chlorbutadien(?) (VIII) über. Letzteres wurde von kochender alkoholischer Natriumäthylatlösung wieder in Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V) verwandelt.

Da die Menge des erhaltenen Indens IX für eine Konstitutionsbestimmung auf chemischem Wege nicht ausreichte, so wurde die Lichtabsorption des Indens IX in Benzol bestimmt⁸⁾ und mit der des 1-Phenyl-3-[diphenyl-methylen]-indens (IX; Br = H), dessen Konstitution einwandfrei feststeht¹¹⁾, verglichen. Die Absorption des Indens IX liegt zwar etwas mehr im langwelligen Spektralgebiete als die des bromfreien Indenabkömmlings, und die maximalen Molarextinktionen sind bei jenem etwas größer als bei diesem, im übrigen zeigen aber die Absorptionskurven des Indens IX und seines bromfreien Analogons (s. Abbild. 2) denselben Verlauf. Es kann daher wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß der aus Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V) mit Eisessig-Chlorwasserstoff erhaltenen Verbindung die Formel IX zukommt.



Abbild. 2.

- 1: 1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden (IX; Br = H)
2: 1-[4-Brom-phenyl]-3-[bis-(4-brom-phenyl)-methylen]-5-brom-inden (IX).

Beschreibung der Versuche.

1) Katalytische Reduktion von Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan (I): Tetrakis-[4-brom-phenyl]-tetrachlorbutan (II) und Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten-(2) (III).

Der cylindrische Teil der bei den folgenden, bei höherer Temperatur durchgeführten, Versuchen angewandten Schüttelente war 19 cm lang, hatte 6.2 ccm Durchmesser und 460 ccm Fassungsvermögen. Die Ente wurde elektrisch von außen geheizt. Zu diesem Zwecke wurde der cylindrische Teil der Ente zunächst mit einer doppelten Stanniolschicht umwickelt. Diese Metallschicht ist für eine gleichmäßige Wärmeübertragung wichtig, denn wickelt man den Widerstandsdraht unmittelbar oder auch unter Zwischenschaltung einer Asbestpapierschicht um die Ente, so springt diese infolge ungleichmäßiger Wärmeverteilung sehr leicht. Die Stanniolschicht wurde mit dünnem Asbestpapier in der Weise umkleidet, daß auf die untere Hälfte des cylindrischen Ententeiles zwei, auf die obere Hälfte fünf Lagen Asbestpapier kamen. Hierdurch wurde erreicht, daß der von der Flüssigkeit erfüllte untere Entenraum schneller erhitzt wurde als der den Wasserstoff enthaltende obere. Auf das Asbestpapier wurden 5.5 m Cekas-Widerstandsdraht von 0.6 mm Durchmesser und 20 Ω Gesamtwiderstand in 27 Windungen aufgewickelt und die Drahtenden mit Klemmen versehen. Der Widerstandsdraht wurde mit einer dicken Hülle von feuchter Asbestpappe bekleidet, die langsam und vorsichtig bei mäßiger Wärme getrocknet wurde. Diese einfache, leicht selbst herzustellende Einrichtung erlaubte eine

¹¹⁾ K. Brand u. I. W. Berlin, B. 57, 846 [1924].

recht gleichmäßige Erwärmung des Enteninhalts. Unter Zwischenschaltung eines aus Cekas-Draht bestehenden Vorschaltwiderstands von 150 Ω wurde der die Ente umgebende Heizwiderstand unmittelbar mit der Lichtleitung (220 V, Gl.-St.) verbunden, und bei 1.3 A. Stromstärke betrug die Temperatur des Enteninhalts selbst bei starkem Schütteln während der ganzen Reduktionsdauer fast unverändert 65°. Die hier im Institut entwickelte Heizvorrichtung hat sich ausgezeichnet bewährt, und die Ente hat schon weit mehr als hundert Reduktionen, darunter solche von mehreren Tagen Dauer, ohne den geringsten Schaden ausgehalten.

A) Reduktion in alkoholischer Lösung.

Der aus 0.5 g fein zerriebenem, reinen Zinkoxyd, 10 ccm Wasser und 10 ccm Äthanol erhaltene Brei wurde in der Ente mit 10 ccm einer 0.2-proz. wäßrigen Palladium(II)-chlorid-Lösung versetzt und im strömenden Wasserstoff bis zur vollkommenen Schwärzung geschüttelt. Ohne Unterbrechung des Wasserstoffstroms wurden nacheinander 50 ccm Äthanol, 9 g (0.02 Mol) fein gepulvertes Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan (I) und schließlich ein Gemisch aus 50 ccm Äthanol und 10 ccm reinem Pyridin in die Ente gebracht. Die unter Vermeidung von Luftzutritt mit der Wasserstoffburette verbundene Ente wurde auf 65° erwärmt und so lange geschüttelt, bis 448 ccm Wasserstoff (760 mm, 0°) aufgenommen worden waren. Die aus der erkalteten Flüssigkeit nach kurzem Stehenlassen abgeschiedenen, mit Palladium vermischten, farblosen Prismen und größeren Nadeln wurden abgesaugt, mit Äthanol nachgewaschen, getrocknet und zur Abtrennung des Katalysators mit Chloroform ausgekocht. Der filtrierte, noch heiß mit Äthanol bis zur beginnenden Trübung versetzte Chloroformauszug lieferte beim Erkalten ein Gemisch von [Dipyridinzink]-chlorid, Tetrakis-[4-brom-phenyl]-tetrachlorbutan und Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten. Die Zinkverbindung konnte durch siedendes Äthanol oder heiße verd. Essigsäure leicht entfernt werden.

Aus siedendem Äthanol krystallisierte das [Dipyridinzink]-chlorid¹²⁾ in farblosen mehr oder weniger derben Prismen vom Schmp. 207—208°, entwickelte beim Kochen mit Natronlauge den Geruch nach Pyridin und gab, in verd. Essigsäure gelöst, mit H₂S Zinksulfid.

0.3961 g Sbst.: 0.08548 g Zn, 0.0957 g Cl.

[(C₅H₅N)₂Zn]Cl₂. Ber. Zn 22.2, Cl 24.1. Gef. Zn 21.6, Cl 24.2.

Die Verbindung löst sich wenig in kaltem Äthanol, mäßig in siedendem Essigester, leicht in siedendem Äthanol, Chloroform und verhältnismäßig leicht auch in siedendem Benzol.

Das von siedendem Äthanol oder verd. Essigsäure nicht aufgenommene Butan-Buten-Gemisch gab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Essigester kurze Prismen von Bis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten (III) vom Schmp. 278.5—280°.

4.310 mg Sbst.: 7.160 mg CO₂, 1.080 mg H₂O. — 11.195 mg Sbst.: 4.340 mg AgCl, 11.390 mg AgBr.

C₂₈H₁₈Cl₂Br₄. Ber. C 45.1, H 2.4, Cl 9.5, Br 42.9.

Gef. „ 45.3, „ 2.8, „ 9.6, „ 43.3.

Das Buten III ist verhältnismäßig leicht löslich in siedendem Chloroform, Benzol, Essigester, Butylacetat und Dioxan, schwer in Eisessig und in Amylalkohol und sehr schwer in Äthanol.

¹²⁾ W. Lang, B. **21**, 1578 [1888]; Monari, Jahresber. Fortschr. Chem. **1884**, 629.

B) Reduktion in Exluan-06-Lösung.

a) Bei 65°. Zu dem aus 1 g reinem Zinkoxyd und 10 ccm 0.2-proz. PdCl_2 -Lösung in der Ente bereiteten Katalysator wurden zuerst 10 ccm Exluan 06 und dann eine warme Lösung von 9 g Bis-[4-brom-phenyl]-trichloräthan in 70 ccm Exluan 06 und 10 ccm Pyridin gegeben. Nachdem der Enteninhalt auf 65—67° angeheizt worden war, wurde bis zum deutlichen Nachlassen der Wasserstoff-Aufnahme geschüttelt. Innerhalb von höchstens 1—1.5 Stdn. wurden etwa 500 ccm Wasserstoff (760 mm, 0°) aufgenommen. Die noch warme Reduktionsflüssigkeit wurde in ein Becherglas gegossen und die Ente mit Methanol nachgespült. Ausgeschiedene Krystalle und Katalysator wurden abgesaugt, mit Methanol, heißer verd. Essigsäure und abermals Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 3 g. Die bei zwei Reduktionen erhaltenen Krystalle wurden im Soxhlet zur Abtrennung des Palladiums mit Benzol ausgezogen, dann das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus viel Essigester fraktioniert umkrystallisiert.

Zunächst fiel ein wenig Butan II enthaltendes Buten III und dann ein wenig Buten III enthaltendes Butan II aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren beider Fraktionen aus siedendem Essigester oder Butylacetat wurden beide Verbindungen rein erhalten: Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten III vom Schmp. 278.5—280°, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, und Tetrakis-[4-brom-phenyl]-tetrachlorbutan II vom Schmp. 299°. Letzteres krystallisierte mit Krystall-Benzol, -Essigester und -Chloroform. Es gab im Gegensatz zum Buten III die Butatrien-Reaktion nicht.

4.649 mg Sbst.: 7.05 mg CO_2 , 0.960 mg H_2O . — 10.650 mg Sbst.: 7.480 mg AgCl , 9.80 mg AgBr .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Br}_4$. Ber. C 41.2, H 2.2, Cl 17.4, Br 39.2.

Gef. „ 41.4, „ 2.3, „ 17.4, „ 39.2.

0.3159, 0.2508 g Sbst.: Verlust bei 105°: 0.0531, 0.0414 g C_6H_6 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Br}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C_6H_6 16.1. Gef. C_6H_6 16.8, 16.5.

0.6669, 0.5282 g Sbst.: Verlust bei 105°: 0.1131, 0.0887 g $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Br}_4 + 2\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Ber. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 17.8.

Gef. „ 17.0, 16.8.

0.368, 0.368, 0.3351, 0.3852 g Sbst.: Verlust bei 105°: 0.0625, 0.0625, 0.0556, 0.0645 g CHCl_3 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Br}_4 + 1.5\text{CHCl}_3$. Ber. CHCl_3 18.0. Gef. CHCl_3 17.17, 16.6, 16.7.

Da namentlich die Krystallchloroform enthaltenden Krystalle an der Luft sehr schnell verwitterten, waren genauere Werte nicht zu erhalten.

Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butan II zeigte ähnliche Löslichkeit wie das oben beschriebene Buten III vom Schmp. 278.5—280°.

Wurde die Reduktion mit 1 g Zinkoxyd, 10 ccm Wasser, 6 Tropfen 10-proz. PdCl_2 -Lösung, 10 ccm Exluan 06 und einer Lösung von 9 g Trichloräthan I in 40 ccm Exluan 06 und 10 ccm Pyridin bei 68—70° durchgeführt, so war sie schon nach 20—30 Min. beendet, und die Rohausbeute an Butan-Buten-Gemisch betrug bis zu 5 g, doch schien das Mengenverhältnis der beiden Komponenten ein anderes zu sein als bei der zuerst beschriebenen Reduktion. Aus den mit Waschmethanol versetzten Mutterlaugen von drei Reduktionen schieden sich noch etwa 3 g Krystalle ab, die eine starke Butatrienreaktion gaben, somit noch Buten III enthielten.

b) Bei Raumtemperatur: Zu dem aus 1 g Zinkoxyd und 10 ccm 0.2-proz. PdCl_2 -Lösung in der Ente bereiteten Katalysator wurden erst 10 ccm Exluan 06, dann eine kalte Lösung von 9 g Trichloräthan I in 10 ccm Pyridin und 30 ccm Exluan 06 und nochmals 5 ccm Exluan 06 zum Nachspülen gegeben. Nachdem die Mischung beim Schütteln bei Raumtemperatur innerhalb von 40—60 Min. etwa 250 ccm H_2 aufgenommen hatte, ließ die Wasserstoffaufnahme stark nach. In der Flüssigkeit hatten sich bei drei Reduktionen je 4.5—4.1—4.6 g Krystalle abgeschieden, die nach dem Umlösen aus Benzol (Soxhlet, s. o.) 10.2 g nur ganz wenig Buten III enthaltendes Butan II lieferten. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 298—299° und zeigte die Butatrienreaktion nicht mehr.

2) Reduktion von Tetrakis-[4-brom-phenyl]-tetrachlorbutan II mit Zinkstaub in Exluan 05: Die diastereomeren Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbutene III a u. b.

8.2 g (0.01 Mol) fein gepulvertes Butan II wurden in 150 ccm siedendem Exluan 05 gelöst, ohne das Sieden zu unterbrechen, mit einer siedenden Mischung aus 5 ccm Wasser und 45 ccm Exluan 05 versetzt, nach und nach 6.5 g Zinkstaub zugegeben und die Mischung dann noch 5 Stdn. gekocht. Der Zinkstaub wurde abfiltriert und 2-mal mit je 25 ccm Exluan 05 ausgekocht. Die vereinigten Filtrate schieden nach etwa 12-stdg. Stehenlassen in Eis 2.8 g Krystalle ab, die zwischen 275—278° unscharf schmolzen. Die von diesen Krystallen abgetrennte Mutterlauge wurde durch Destillation unter schwach vermindertem Druck von 170—180 ccm Exluan befreit und der Rückstand mit 100 ccm Methanol versetzt, worauf sich nach einigem Stehenlassen in der Kälte 3.7 g Krystalle absetzten. Sie sinterten bei etwa 185° und waren bei etwas mehr als 200° klar geschmolzen. Die von dieser Krystallisation abgesaugte Mutterlauge lieferte nach dem Einengen und Versetzen mit Methanol eine weitere Krystallisation von 0.8 g, die bei 175° sinterte und bei 185—187° klar wurde.

Fraktion 1 wurde 2-mal mit je 70 ccm Essigester ausgekocht und fraktioniert aus siedendem Butylacetat umkrystallisiert. Das erhaltene Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten-(2) (III) schmolz je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 278.5—280°.

Fraktion 2 wurde zunächst mit wenig Essigester ausgekocht und dann aus Essigester fraktioniert umkrystallisiert. Die so gegebenenfalls durch Zusatz von Äthanol zur heißen Essigesterlösung erhaltene Form des Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbutens-(2) (III) wurde bei 187—188° weich und war bei 192° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Diese Form des Butens III ist viel leichter löslich als die hochschmelzende Form. Sie krystallisiert in Stäbchen oder Würfeln, welch letztere bei langsamer Krystallisation bis 0.6 cm groß werden können.

In gleicher Weise wurde auch aus der 3. Fraktion das niedrig schmelzende Buten III erhalten.

0.1061, 0.1003 g Sbst.: 0.0417, 0.0401 g AgCl, 0.106, 0.1006 g AgBr.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Br}_4$. Ber. Cl 9.5, Br. 42.9. Gef. Cl 9.7, 9.9, Br 42.5, 42.8.

3) Reduktion von Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten-(2) zu Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (IV).

In die siedende Aufschlammung von 1 g fein gepulvertem Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten (III, Schmp. 280°) in 150 ccm Eisessig

wurden nach und nach 5 g Zinkstaub eingetragen, nach mehrstündigem Kochen die noch siedende Flüssigkeit filtriert und der Zinkstaub mit heißem Eisessig nachgewaschen. Das unter vermindertem Druck fast zur Trockne eingedampfte Filtrat wurde zum Lösen des Zinkacetats in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (IV) abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus siedendem Essigester umkrystallisiert. Es bildete farblose bei 198.5° schmelzende Nadelchen. Mischschmelzpunkt mit dem durch kathodische Reduktion gewonnenen Butin IV⁶⁾: 198.5°.

Zur weiteren Charakterisierung wurden 0.8 g des Butins IV mit 100 ccm Amylalkohol und einer Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm Äthanol mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die abgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt und mehrmals aus siedendem Essigester umkrystallisiert. Es wurden schwach grünlich fluoreszierende Nadelchen von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) (VII) vom Schmp. 265—266° erhalten. Mischschmelzpunkt mit dem früher¹³⁾ beschriebenen Butadien VII: 265—266°.

Der abfiltrierte Zinkstaub enthielt eine geringe Menge unverändertes Buten III.

4) 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien-(1.2.3) (V).

A) Aus Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten, III, Schmp. 280°.

Die kochende Aufschlammung von 2.5572 g Buten III, Schmp. 280°, in 250 ccm Amylalkohol wurde mit 2.5 g Natrium in 70 ccm Äthanol versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort orange und schied bald orangefarbene Nadeln ab, die nach 8-stdg. Kochen abgesaugt und mit Äthanol und Wasser gewaschen wurden. Amylalkoholische Mutterlauge, Waschalkohol und Waschwasser wurden unter Vermeidung von Verlusten aufgefangen und in der weiter unten beschriebenen Weise untersucht.

Das abgesaugte Butatrien V zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Chloroform, unter Zusatz von Alkohol zum heißen Filtrat, aus siedendem Essigester oder aber aus Benzol den Schmp. 299° (Zers.). Ausb. 2.3 g (99% d. Th.).

4.195 mg Sbst.: 7.715 mg CO₂, 1.102 mg H₂O. — 4.502 mg Sbst.: 5.020 mg AgBr. C₂₈H₁₆Br₄. Ber. C 50.0, H 2.4, Br 47.6. Gef. C 50.2, H 2.9, Br 47.5.

Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien krystallisiert in sattgelben bis orangegelben Nadelchen und ist verhältnismäßig leicht löslich in siedendem Benzol und siedendem Chloroform, schwerer in siedendem Essigester, Amylalkohol, Eisessig, Aceton und sehr schwer in Äthanol.

Amylalkoholische Mutterlauge, Waschäthanol und Waschwasser wurden zusammen mit Wasserdampf behandelt um den Amylalkohol zu entfernen. Es blieb nur in ganz geringer Menge ein Harz zurück, das nach dem Umkrystallisieren noch etwas Butatrien V lieferte. In der wäßrigen Flüssigkeit wurde das Chlor nach Volhard bestimmt; es wurden 0.2435 g Chlorionen gefunden.

¹³⁾ B. 72, 1029 [1939].

B) Aus Tetrakis-[4-brom-phenyl]-dichlorbuten-(2) III, Schmp. 192°.

Die siedende Lösung von 0.3759 g Buten III, Schmp. 192°, in 100 ccm Äthanol wurde mit 0.5 g Natrium in 20 ccm Äthanol 6 Stdn. gekocht. Das abgeschiedene Butatrien V wurde abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.32 g Butatrien V (94% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Benzol schmolz das Butatrien V bei 299° (u. Zers.). Die Mutterlauge hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthanols nur ganz wenig einer in der Hauptsache aus Butatrien V bestehenden Masse.

5) Einwirkung von Sonnenlicht auf 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V).

0.2 g Butatrien V wurden zwischen zwei Uhrgläsern in dünner Schicht dem Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach kurzer Zeit färbten sich die sattgelben Nadelchen grünlich und zerfielen bald zu einem grünlich-gelben Pulver. Dieses gab beim Umkrystallisieren aus siedendem Chloroform grünliche Drusen, die bei 326° dunkel wurden und bei 336.5° schmolzen. Die Verbindung war in den meisten organischen Flüssigkeiten und auch in Campher sehr schwer löslich. Aus Stoffmangel mußte die Untersuchung auf später verschoben werden.

6) Oxydation von Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V).

Die am Rückflußkühler siedende Lösung von 1 g Butatrien V in 300 ccm Aceton wurde mit einer Lösung von 3 g Magnesiumsulfat in wenig Wasser und dann nach und nach mit einer Lösung von 2.2 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Aceton versetzt. Sehr bald verlor die Mischung unter Abscheidung von Mangandioxyd-hydrat ihre violette Farbe. Die abfiltrierte und eingeeengte Flüssigkeit schied gelbgrüne Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Sorboid II den Schmp. des 4.4'-Dibrom-benzophenons (VI) 175° zeigten¹⁴⁾. Ausb. 0.8 g.

0.5 g des erhaltenen Dibrombenzophenons lieferten beim Kochen mit 0.5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und etwas Natriumacetat in Alkohol das bei 152° schmelzende 4.4'-Dibrom-benzophenonoxim¹⁴⁾.

7) Reduktion von Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V) zu 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (IV).

Die am Rückflußkühler kochende Aufschwemmung von 1.4 g fein gepulvertem Butatrien V in 100 ccm Eisessig wurde nach und nach mit 10 g Zinkstaub versetzt. Das Butatrien löste sich, und die anfangs gelbe Flüssigkeit wurde bald farblos. Nach mehrstündigem Kochen wurde das Filtrat vom Zinkstaub durch Destillation im Vak. fast vollkommen vom Eisessig befreit, der Rückstand zum Lösen des Zinkacetats mit Wasser versetzt, das Butin IV abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.2 g (85% d. Th.).

¹⁴⁾ Beilstein, VII, 423 [1925]; Erg.-Bd. VII/VIII, 229 [1931].

Aus siedendem Essigester wurde das Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin zunächst in schwach grünlichen Nadelchen erhalten, deren Färbung vielleicht von Spuren von nebenher gebildetem Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) (VII) herrührte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Essigester unter Zusatz von Sorboid II bildete das Butin farblose Nadelchen vom Schmp. 198.5°. Mischschmelzpunkt mit dem bei der kathodischen Reduktion von Trichloräthan I erhaltenen Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butin⁶): 198.5°.

8) Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (V): Tetrakis-[4-brom-phenyl]-chlorbutadien VIII und Inden IX.

Das Butatrien V wurde weder beim mehrstündigen Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 0.4 g in Chloroform noch bei 30-stdg. Kochen von 0.2 g mit 150 ccm Eisessig und einigen Tropfen rauchender Salzsäure verändert.

A) 2 g Butatrien V wurden mit 50 ccm Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt worden war, 200 Stdn. im Einschlußrohr im siedenden Wasserbade erwärmt. Die abgeschiedenen Krystalle (2 g) wurden längere Zeit mit Äthanol gekocht und das ungelöste Butatrien V (Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform: 299°) abfiltriert. Aus dem heißen Filtrat schieden sich beim Erkalten schwach gelbe Blättchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 161° schmolzen und die Zusammensetzung $C_{28}H_{17}ClBr_4$ besaßen, also aus einem Tetrakis-[4-brom-phenyl]-chlor-butadien bestanden.

4.335 mg Sbst.: 7.600 mg CO_2 , 0.970 mg H_2O .

$C_{28}H_{17}ClBr_4$. Ber. C 47.4, H 2.4. Gef. C 47.8, H 2.5.

Wurden 0.5 g des Chlorbutadiens VIII mehrere Stdn. mit einer Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm absol. Alkohol gekocht, so schieden sich orangefarbene Nadelchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Chloroform unter Zusatz von Äthanol bei 299° schmolzen, also aus dem Butatrien V bestanden. Misch.-Schmp. 299°.

B) 1.5 g Butatrien V und 50 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessig wurden im Einschlußrohr 80 Stdn. im Wasserbade erhitzt und die ausgeschiedenen Krystalle mit Äthanol ausgekocht. Der in siedendem Äthanol ungelöste Anteil gab mit Chloroform eine orangefarbene Lösung, während die Lösung von Butatrien in Chloroform gelb aussieht. Aus der orangefarbenen Chloroform-Lösung schieden sich nach Zusatz von Äthanol goldgelbe Blättchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform-Äthanol bei 265° schmolzen. Infolge des häufigen Umkrystallisierens war die Ausbeute an 1-[4-Brom-phenyl]-3-[bis-(4-brom-phenyl)-methylen]-5-brom-inden IX gering.

4.620 mg Sbst.: 8.445 mg CO_2 , 1.080 mg H_2O . — 3.308 mg Sbst.: 1.563 mg Br.

$C_{28}H_{16}Br_4$. Ber. C 50.0, H 2.4, Br 47.6. Gef. C 49.9, H 2.8, Br 47.3.

Das Inden IX löst sich in siedendem Chloroform verhältnismäßig leicht orangefarben, in Äthanol ist es schwer löslich.