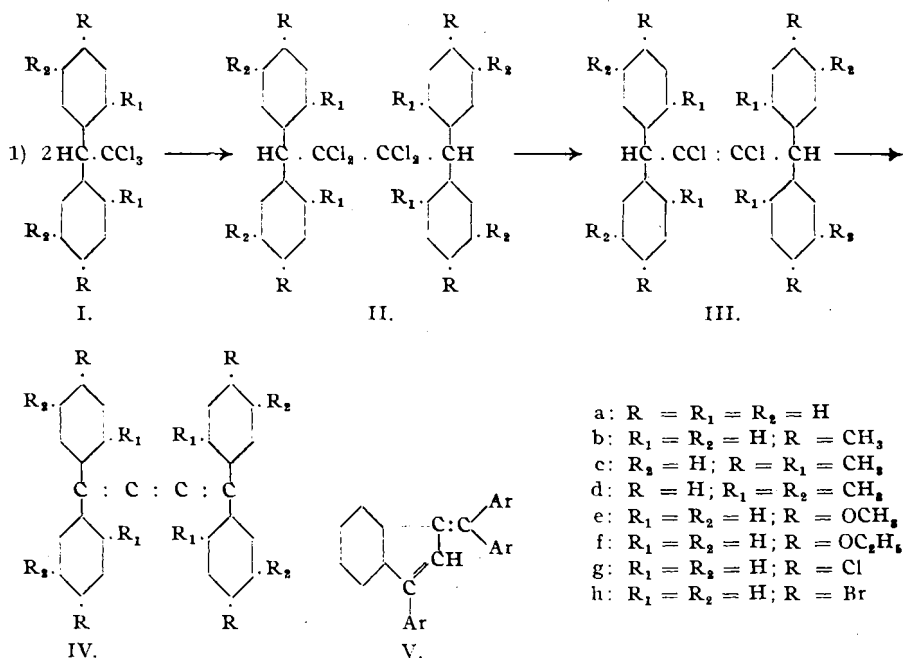


250. Kurt Brand und Anita Busse-Sundermann: Über das 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-butatrien-(1.2.3) und die Bildung von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen aus 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthenen. XIV. Mitteil. über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe*).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg/Lahn.]

(Eingegangen am 9. November 1942.)

1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane (I) können durch Arndsche Legierung oder durch von Palladium erregten Wasserstoff — recht gut bewährte sich auf Zinkoxyd niedergeschlagenes Palladium — zu den entsprechenden 1.1.4.4-Tetraaryl-2.2.3.3-tetrachlor-butanen (II) und diese mit Zinkstaub oder katalytisch zu 1.1.4.4-Tetraaryl-2.3-dichlor-butenen-(2) (III) reduziert werden. Letztere spalten beim Kochen mit alkohol. Kalilauge oder mit Natriumalkoholaten unter Bildung von farbigen 1.1.4.4-Tetraaryl-butatrienen-(1.2.3) (IV) 2 Mol. Chlorwasserstoff ab. Hierbei entstehen nebenher Verbindungen, die von Säuren in 1-Aryl-3-[diaryl-methylen]-indene (V) verwandelt werden:



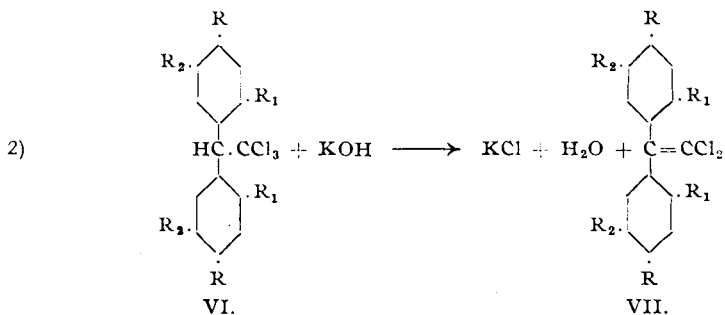
1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (Ic) wird unter den genannten Bedingungen zwar auch zum 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-2.2.3.3-tetrachlor-butan (IIc) und auch dieses zum 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (IIIc) reduziert, aber die Überführung des letzteren in 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-butatrien-(1.2.3) (IVc) durch Kochen mit alkohol. Kalilauge gelang zunächst nicht¹⁾. Erst durch 20-stdg. Kochen der

*) XIII. Mitteil.: B. 72, 1036 [1939].

¹⁾ D. Krücke, Dissertat. Marburg 1932 (D 4).

Lösung von Tetraaryldichlorbuten (IIIc) in Amylalkohol mit Natriumamylat konnte schließlich die Abspaltung von Chlorwasserstoff erzwungen und das 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-butatrien-(1.2.3) (IVc) erhalten werden²⁾.

Dieses von anderen Tetraaryldichlorbutenen (III) abweichende Verhalten des Tetraaryldichlorbutens (IIIc) ließ vermuten, daß die Geschwindigkeit mit der die Tetraaryldichlorbutene (III) unter der Einwirkung von Alkali oder Natriumalkoholat Chlorwasserstoff abspalten, von den Substituenten in den Arylresten beeinflußt wird und legte den Gedanken nahe, diesen Einfluß zu ermitteln. Wie oben gesagt wurde, verläuft aber die Wechselwirkung zwischen Tetraaryldichlorbutenen (III) und Alkali oder Natriumalkoholat nicht eindeutig, sondern neben den entsprechenden Tetraarylbutatrienen (IV) entstehen auch in wechselnder Menge bisher noch nicht rein erhaltene Verbindungen, die beim Kochen mit Eisessig oder mit Mineralsäuren enthaltendem Alkohol in 1-Aryl-3-[diaryl-methylen]-indene (V) übergehen. Deshalb wurde dieser Plan zurückgestellt und zunächst der zeitliche Verlauf der eindeutig zwischen 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (VI) und alkohol. Kalilauge verlaufenden, zu 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen (VII) führenden Reaktion untersucht:



R, R₁, R₂ in a bis h: wie in Formelreihe 1, S. 1819.

Nach K. Elbs und H. Förster³⁾ soll beim Kochen von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIc) mit alkohol. Kalilauge 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIc) entstehen, dessen Schmelzpunkt Elbs und Förster zu 101° und später zu 112° angaben. Wir erhielten bei 1-stdg. Kochen von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIc) mit alkohol. Kalilauge zwar ebenfalls eine bei 108—111° schmelzende Verbindung, die sich aber nach der Analyse als nicht ganz reines Ausgangsmaterial (VIc) erwies. Die HCl-Abspaltung erfolgte bei der kurzen Reaktion äußerst unvollkommen.

Wurde Dixylyltrichloräthan (VIc) mit alkohol. Kalilauge aber 18 Stdn. gekocht, so entstand eine bei 54° schmelzende Verbindung (Mikro-Schnp.), deren Chlorgehalt und optisches Verhalten dem gesuchten 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIc) entsprachen.

²⁾ A. Busse, Dissertat. Marburg 1940 (D 4).

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 300 [1889], **47**, 47 [1893].

Ganz anders als Verbindung VIc verhält sich 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIh) gegen heiße alkohol. Kalilauge. Unter stürmischem Aufwallen vollziehen sich hier HCl-Abspaltung und Übergang in 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIh)⁴).

Aber auch die beiden isomeren 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-2.3-dichlor-butene-(2) (IIIh) verlieren beim Behandeln mit Natriumalkoholat sehr schnell ihren Chlorwasserstoff unter Bildung von 1.1.4.4-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-butatrien (IVh)⁵).

Diese Beobachtungen legen die Annahme nahe, daß die Abspaltungsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs bei den 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (VI) und den 1.1.4.4-Tetraaryl-2.3-dichlor-butenen (III) von gleichartigen Substituenten in den Arylresten in gleicher Richtung beeinflußt wird, d. h., daß die HCl-Abspaltung, z. B. sowohl bei den Diaryltrichloräthanen (VI) als auch bei den Tetraaryldichlorbutenen (III), von *p*-ständigem Brom beschleunigt wird. Die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Bildung von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen (VII) aus den entsprechenden 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (VI) unter dem Einfluß alkohol. Kalilauge gestattet mithin immerhin einen Rückschluß auf die Bildungsgeschwindigkeit von 1.1.4.4-Tetraaryl-butatrienen-(1.2.3) (IV) aus 1.1.4.4-Tetraaryl-2.3-dichlor-butenen-(2) (III) mit denselben Arylresten wie die 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthene (VII) bzw. 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane (VI).

Verfolgt wurde von uns der zeitliche Verlauf der Bildung von 1.1-Di-phenyl- (VIIa), 1.1-Bis-[4-tolyl]- (VIIb), 1.1-Bis-[2.4-xylyl]- (VIIc), 1.1-Bis-[2.5-xylyl]- (VIId), 1.1-Bis-[4-anisyl]- (VIIe), 1.1-Bis-[4-phenetyl]- (VIIf), 1.1-Bis-[4-chlor-phenyl]- (VIIg), 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIh) und der von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dibrom-äthen (VIIc; Cl = Br).

Angewandt wurden Lösungen von je 0.05 Mol des betr. Diaryltrichloräthans (VI) in 400 ccm heißem 96-proz. Äthanol. Nur bei dem in Äthanol schwer löslichen 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]- (VIh) und dem 1.1-Bis-[2.5-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIId) diente Butanol als Lösungsmittel. Sechs mit Stopfen und Steigrohr versehene Kölbchen wurden mit je 40 ccm der betr. Diaryltrichloräthan-Lösung und mit je 10 ccm 0.5-n. alkohol. Kalilauge von stets neu ermitteltem Titer beschickt.

Die angewandten Reaktionsflüssigkeiten enthielten äquimolare Mengen von Diaryltrichloräthan (VI) und 0.5-n. alkohol. Kalilauge, und zwar bestanden 500 ccm Reaktionsflüssigkeit jeweils aus 400 ccm mit 0.05 Mol Diaryltrichloräthan (VI) und 100 ccm 0.5-n. KOH mit 0.05 Mol KOH, d. h. die Reaktionsflüssigkeit enthielt je 1 0.1 Mol Diaryltrichloräthan und 0.1 Mol Kaliumhydroxyd.

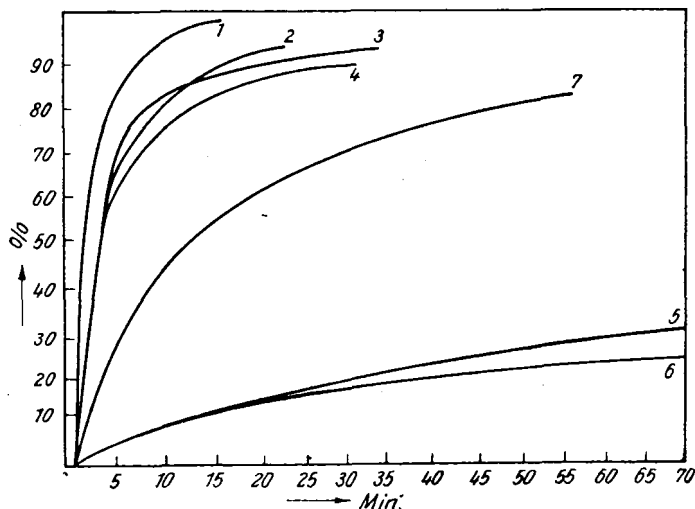
Die Kölbchen wurden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, und nach bestimmten Zeiten wurde die Menge des nach Gl. 2 abgespaltenen Chlorwasserstoffs durch Titration der unverbrauchten 0.5-n. alkohol. Kalilauge mit 0.5-n. Salzsäure und Phenolphthalein ermittelt. Als Beginn der Reaktion wurde jeweils der Augenblick angesehen, in dem der Zusatz von 0.5-n. alkohol. Kalilauge erfolgte und die Kölbchen auf das siedende Wasserbad gebracht worden waren.

In Abbild. 1 sind die gewonnenen Ergebnisse durch Schaulinien dargestellt. Auf der Abszisse ist die Reaktionsdauer in Minuten und auf der Ordinate die Menge der umgesetzten Diaryltrichloräthane (VI) bzw. der gebildeten Diaryldichloräthene (VII) in Prozenten aufgetragen.

⁴) K. Brand u. D. Krücke-Amelung, B. **72**, 1032 [1939].

⁵) Fußn. 4, S. 1045.

Am schnellsten erfolgte die Chlorwasserstoffabspaltung beim 1.1-Bis-[4-brom-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIh) und beim 1.1-Bis-[4-chlor-phenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIg). Sie war bereits nach 2—3 Min. beendet. In dieser Zeit war also nahezu die gesamte Menge Trichloräthan in Dichloräthen verwandelt. Die Kurven für VIIg und VIIh würden mithin mit der Ordinate fast zusammenfallen, sie sind daher nicht eingezeichnet. Recht schnell vollzog



Abbild. 1. Umsetzung von Diaryltrichloräthanen mit alkohol. Kalilauge.

- | | |
|--|---|
| 1) 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan | 5) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan |
| 2) 1.1-Bis-[4-tolyl]-2.2.2-trichlor-äthan | 6) 1.1-Bis-[2.5-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan |
| 3) 1.1-Bis-[4-anisyl]-2.2.2-trichlor-äthan | 7) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-tribrom-äthan |
| 4) 1.1-Bis-[4-phenetyl]-2.2.2-trichlor-äthan | |

sich die Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung des Dichloräthens (VIIa) auch beim 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan (VIa), sie betrug nach 15.5 bis 17.5 Min. bereits 98.5% (Kurve 1). Merkwürdig langsamer gaben unter Bildung der entsprechenden Dichloräthene (VIIb, VIIe und VIIf) 1.1-Bis-[4-tolyl]- (VIb, Kurve 2), 1.1-Bis-[4-anisyl]- (VIe, Kurve 3) und 1.1-Bis-[4-phenetyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIf, Kurve 4) ihren Chlorwasserstoff ab. Von VIb waren nach 30 Min. 93—94% in VIIb, von VIe nach 40 Min. 94—95% in VIIe und von VIf nach 30 Min. 89% in VIIf verwandelt worden.

Ganz erheblich verlangsamt war aber die Chlorwasserstoffabgabe und Bildung der entspr. Dichloräthene VIIc und VIId beim 1.1-Bis-[2.4-xylyl]- (VIc, Kurve 5) und beim 1.1-Bis-[2.5-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIId, Kurve 6). Aus ersterem waren nach 90 Min. nur 40% und nach 150 Min. erst etwa 50 (51)% an VIIc und aus letzterem nach 100 Min. 35% und nach 180 Min. erst 63% an VIId entstanden.

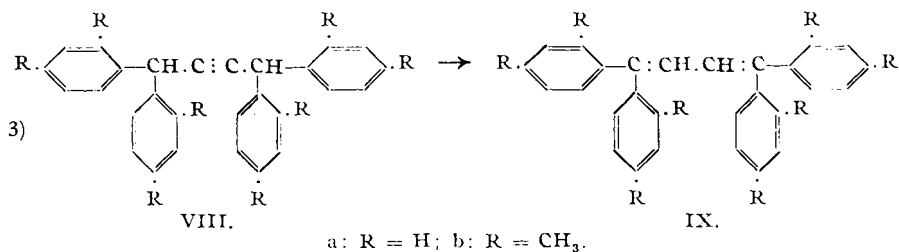
Mithin wird bei den 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen die Abspaltung von Chlorwasserstoff und damit die Bildung von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen durch *p*-ständiges Chlor und Brom in den Arylgruppen ganz erheblich beschleunigt.

nigt, durch eine 4-ständige Methyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe in den Arylresten wenig, doch deutlich, und durch je eine Methylgruppe in 2- und 4- oder in 2- und 5-Stellung der Arylreste aber ganz beträchtlich verlangsamt. Bei unseren Versuchen erfolgte die Bildung von 1.1-Bis-[2.5-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VII d) etwas langsamer als die von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VII c). Doch ist dieses Ergebnis nicht ganz eindeutig, da die Wechselwirkung zwischen 1.1-Bis-[2.5-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VI d) und Kaliumhydroxyd in Butanol, die zwischen 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VI c) und Kaliumhydroxyd aber in Äthanol (s. o.) erfolgte. Auch beim 1.1-Bis-[4-bromphenyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VI h) wurde aus den oben schon genannten Gründen Butanol als Lösungsmittel benutzt.

Schließlich wurde auch noch beim 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-tribrom-äthan (VI c, Cl = Br) der zeitliche Verlauf der Bromwasserstoffabspaltung und der Bildung von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dibrom-äthen (VII c, Cl = Br) verfolgt. Wie erwartet erfolgte die Bromwasserstoffabspaltung und die Bildung des Dibromäthens (VII c, Cl = Br) erheblich schneller als die Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung des Dichloräthens (VII c). Bereits nach 15 Min. waren 50% und nach 75 Min. 82% 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dibrom-äthen (VII c, Cl = Br, Kurve 7) entstanden.

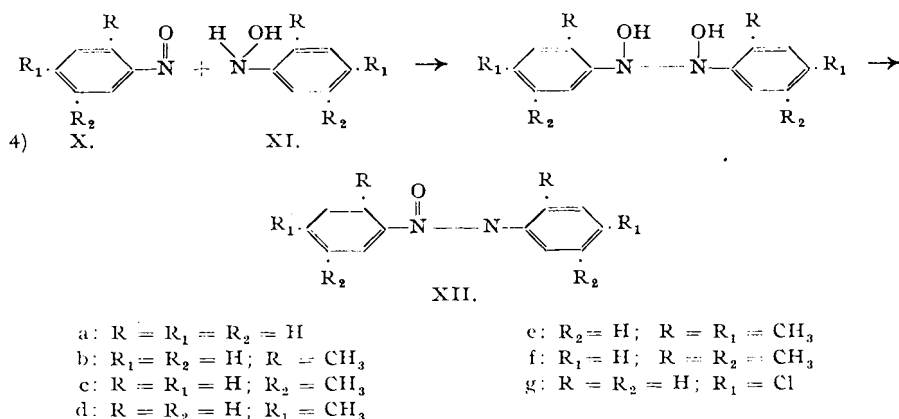
Bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff sowohl aus den 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (VI), also bei der Bildung von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen (VII), als auch bei der aus den 1.1.4.4-Tetraaryl-2.3-dichlor-butenen-(2) (III), also bei der Bildung von 1.1.4.4-Tetraaryl-butatrienen-(1.2.3) (IV), entstehen in den die Arylreste tragenden Kohlenstoffketten C.C-Doppelbindungen, die mit den C.C-Doppelbindungen der Arylreste konjugierte Systeme bilden. Sowohl bei den 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (VI) als auch bei den 1.1.4.4-Tetraaryl-2.3-dichlor-butenen-(2) (III) wird daher die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffabspaltung mitbestimmt werden von der mehr oder weniger großen Neigung der betreffenden Äthane und Butene zur Bildung dieser Systeme konjugierter C.C-Doppelbindungen. Die Neigung zur Bildung dieser Systeme konjugierter C.C-Doppelbindungen wird aber beeinflusst werden von den in den Arylresten stehenden Substituenten, welche letztere damit auch, je nach ihrer Art, auf die Geschwindigkeit der HCl-Abspaltung beschleunigend oder verzögernd wirken werden. Die Bildungsgeschwindigkeit von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen (VII) und die von 1.1.4.4-Tetraaryl-butatrienen-(1.2.3) (IV) werden daher durch gleichartige, in den Arylresten stehende Substituenten in gleicher Richtung beeinflusst werden. Die von uns bei der Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der HCl-Abspaltung aus 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (VI) gewonnenen Ergebnisse vermitteln mithin eine zwanglose Erklärung für den trotz robuster Versuchsbedingungen doch noch langsam verlaufenden Übergang von 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-buten-(2) (III c) in 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-butatrien-(1.2.3) (IV c).

Bei der kathodischen Reduktion an Blei gehen die 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane (I) in 1.1.4.4-Tetraaryl-butine-(2) (VIII) über, welche von Natriumalkoholat unter Auflösung der 3-fachen in zwei C.C-Doppelbindungen zu den entsprechenden 1.1.4.4-Tetraaryl-butadienen-(1.3) (IX) umgelagert werden. Beide C.C-Doppelbindungen bilden miteinander und mit den C.C-Doppelbindungen der Arylreste Systeme konjugierter Doppelbindungen:



Es war daher zu erwarten, daß der Übergang von 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VIIIa) in 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4-xylyl]-butadien-(2.3) (IXb) zu mindestens erschwert, wenn nicht sogar ganz verhindert ist. Tatsächlich gelang diese Umlagerung bisher noch nicht mit Sicherheit, worüber demnächst berichtet werden wird.

Im Anschluß an die bisherigen Ausführungen sei noch auf folgendes hingewiesen. Die Bildung von Azoxyverbindungen aus Nitroso-(X) und Hydroxylaminoarylen (XI) vollzieht sich folgendermaßen:

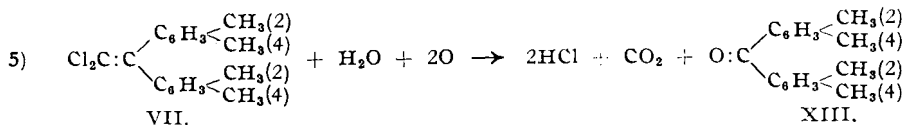


Auch hier entsteht eine, allerdings *N,N*-Doppelbindung, die mit den *C,C*-Doppelbindungen der Arylreste ein konjugiertes System bildet. Es ist nun bemerkenswert, daß sowohl Chlor als auch Methylgruppen die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen⁶⁾ in der gleichen Richtung beeinflussen wie die von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen (VII). Chlor in 4-Stellung (X—XIIg) zur NO- und zur NH.OH-Gruppe wirkt stark beschleunigend, eine Methylgruppe in 2- (X—XIIb) und noch mehr je eine Methylgruppe in 2.4- (X—XIIe) sowie in 2.5-Stellung (X—XII f) zur NO- und zur NH.OH-Gruppe wirken verzögernd. 3.3'-(X—XIIc) und 4.4'-Azoxy-toluol (X—XII d) entstehen etwa ebenso schnell wie Azoxybenzol (XIIa), 2.2'-Azoxy-toluol (XIIb) erheblich langsamer als Azoxybenzol (XIIa) und 2.4.2'.4'- (XIIe) und 2.5.2'.5'-Tetramethyl-azoxybenzol (XII f) noch langsamer als 2.2'-Azoxy-toluol (XIIb). Genau wie bei den beiden 1.1-Bis-xylyl-2.2-dichlor-äthenen (VIIc und d) sind

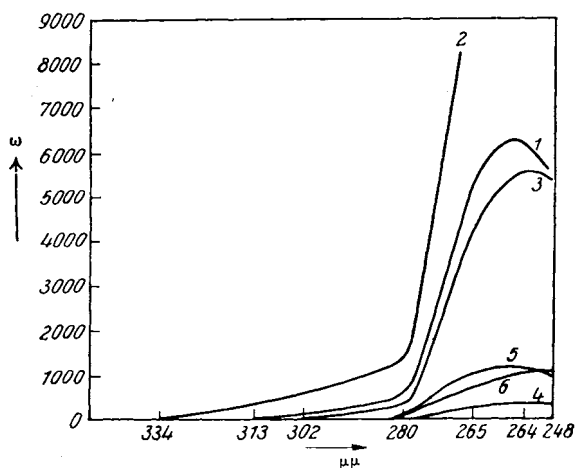
⁶⁾ K. Brand u. J. Mahr, Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 97 [1931], **142**, 153 [1935].

auch die Bildungsgeschwindigkeiten von 2.4.2'.4'-Tetramethyl (XIIe)- und 2.5.2'.5'-Tetramethyl-azoxybenzol (XIIf) von etwa der gleichen Größenordnung.

Wie oben schon gesagt wurde, stimmt die Analyse der von uns aus 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIc) durch 18-stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge erhaltenen Verbindung vom Schmp. 54° auf das 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIc). Die Verbindung sollte bei der Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure neben Kohlendioxyd Bis-[2.4-xylyl]-keton (XIII) liefern, welches flüssig ist. Wir erhielten beim Behandeln der



bei 54° schmelzenden Verbindung mit Chrom-Schwefelsäure eine ölige Verbindung, wohl das Bis-[2.4-xylyl]-keton (XIII)⁷⁾. Da dieses aber nur wenig charakteristische Eigenschaften hat und bei der Destillation chemisch verändert wird, besaß die Bildung dieser öligen Verbindung nur wenig Beweiskraft.



Abbild. 2. Ultraviolettabsorption.

- | | |
|--|---|
| 1) 1.1-Diphenyl-2.2-dichlor-äthen | 4) 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan |
| 2) 1.1-Bis-[4-tolyl]-2.2-dichlor-äthen | 5) 1.1-Bis-[4-tolyl]-2.2.2-trichlor-äthan |
| 3) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen | 6) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan |

Deshalb wurde die Ultraviolettabsorption (s. Abbild. 2) der bei 54° schmelzenden Verbindung in Eisessiglösung bestimmt (Kurve 3) und mit der des 1.1-Diphenyl- (VIIa, Kurve 1) und der des 1.1-Bis-[4-tolyl]-2.2-dichlor-äthens (VIIb, Kurve 2) verglichen. Alle drei Kurven zeigen ähnlichen Verlauf. Das Maximum der Absorption liegt bei allen drei Verbindungen bei etwa 254 μμ.

⁷⁾ Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, Bd. VII, S. 461 [1925]; Erg.-Bd. VII, S. 247 [1931].

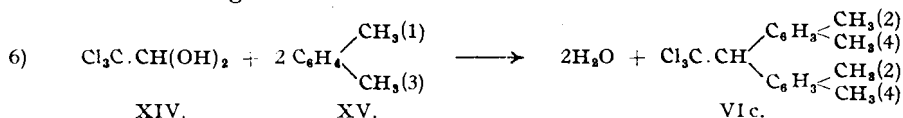
Die Absorptionskurven von 1.1-Diphenyl- (VIa, Kurve 4), 1.1-Bis-[4-tolyl]- (VIb, Kurve 5) und von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIc, Kurve 6) zeigen einen viel flacheren Verlauf, wenn auch ihr Maximum bei etwa $254\ \mu$ liegen dürfte. Es besteht mithin kein Zweifel darüber, daß die von uns aus 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIc) durch Kochen mit alkohol. Kalilauge erhaltene Verbindung vom Schmp. 54° das 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIc) ist.

Beschreibung der Versuche.

A) Bildung von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor- und 2.2-dibrom-äthenen.

I) 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane (VI).

Ihre Herstellung erfolgte nach bekannten Verfahren, von denen nur die nach der Gleichung



erfolgende Darstellung des 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthans (VIc) aus Chloralhydrat (XIV) und 1.3-Xylol (XV) beschrieben werden soll. Wendet man wie K. Elbs und H. Förster³⁾ entspr. Gl. 6 auf 1 Mol. Chloralhydrat 2 Mol. 1.3-Xylol an, so erhält man sehr oft ein weiches, nur nach häufiger Behandlung mit Wasser langsam fest werdendes Rohprodukt von VIc, das sich nur schwer und unter erheblichen Verlusten umkrystallisieren läßt, da es sich immer wieder ölig abscheidet. Gute Ergebnisse erhält man dagegen bei Anwendung eines geringen Überschusses an 1.3-Xylol: Unter ständigem, kräftigen Umschütteln gibt man zu dem in einer Steilbrustflasche befindlichen Gemisch von 41.3 g (= 0.25 g/Mol) Chloralhydrat und 60 g (statt 53 g = 0.5 g/Mol) 1.3-Xylol nach und nach 100 ccn konz. Schwefelsäure. Danach wird das Schütteln ohne Unterbrechung fortgesetzt, bis sich das Dixylyl-trichloräthan in kleinen, zusammengeballten, festen Klümpchen abscheidet. Die unter mehr oder weniger starker Erwärmung verlaufende Kondensation ist meist bereits nach 15—20 Min. beendet. Dann gießt man die Mischung in etwa 1 l kaltes Wasser, rührt gut um, läßt erkalten, filtriert das Dixylyl-trichloräthan ab, wäscht gut mit Wasser aus, trocknet durch Abpressen auf Ton und krystallisiert aus siedendem Methanol um. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Methanol oder Isopropanol wird das Dixylyl-trichlormethan rein erhalten.

Man kann das rohe Dixylyl-trichloräthan allenfalls auch durch Behandeln mit Wasserdampf vom überschüssigen Xylol befreien. In diesem Falle erhält man es nach der Wasserdampfdestillation beim Eingießen in kaltes Wasser in bald fest werdenden krystallinen Bröckchen.

Wiederholt aus Methanol umkrystallisiertes 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIc) bildet farblose, durchsichtige Rhomben vom Mikro-Schmp. 109° .

Aus Exluan bildet es beim Verdunsten des Lösungsmittels kurze, flache Rhomben, aus Kohlenstofftetrachlorid lange, derbe Rhomben und aus Pyridin dünne, rhombische Tafeln und Spieße.

II) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIc).

a) 5.34 g 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIc) wurden mit 50 ccm 0.5-n. alkohol. Kalilauge 1 Stde. — zur Herstellung anderer Bisaryldichloräthene (VII) ist diese Zeit meist ausreichend — am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Äthanols hinterbliebene Rückstand gab beim Versetzen mit Wasser ein allmählich fest werdendes gelbes, dickes Öl, das beim Umkrystallisieren aus siedendem Methanol zunächst derbe Krystalle vom Schmp. 85—92° und bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Methanol derbe Nadeln vom unscharfen Schmp. 108—111° lieferte. Das 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (VIa) schmilzt bei 109°. Die Chlorbestimmung ergab einen für Verb. VIc etwas zu niedrigen (30.6 statt 31.2 % Cl) und einen für Verb. VIIc viel zu hohen Wert (30.6 statt 23.25 % Cl). Wahrscheinlich lag ein nicht ganz reines Ausgangsmaterial (VIIc) vor, das auch K. Elbs und H. Förster³⁾ — sie erhielten weiße Körner mit dem Schmp. 101° und später 112° — in den Händen hatten.

0.0968 g Stbst.: 0.1196 g AgCl.

$C_{18}H_{18}Cl_3$. Ber. Cl 31.2.

$C_{18}H_{18}Cl_2$. Ber. Cl 23.25. Gef. Cl 30.6.

b) 5.34 (0.016 Mol) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan wurden mit 50 ccm 0.5-n. alkohol. Kalilauge 18 Stdn. rückfließend gekocht, wobei sich Kaliumchlorid abschied. Die Hauptmenge des Äthanols wurde abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene hellgelbe dicke Öl erstarrte nach öfterem Auswaschen mit Wasser zu einem Krystallbrei. Rohausb. 4.13 g (84.3%). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz das 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen (VIIc) bei 54° (Mikro-Schmp.).

0.1070, 0.0987 g Stbst.: 0.1016, 0.0931 g AgCl.

$C_{18}H_{18}Cl_2$. Ber. Cl 23.25. Gef. Cl 23.5, 23.3.

c) Oxydation von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen. Die am Rückflußkühler kochende Lösung von 3.6 g 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dichlor-äthen in 30 ccm Eisessig wurde nach und nach mit einer Lösung von 2 g Chromsäure und 2.5 ccm konz. Schwefelsäure in 15 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser versetzt. Sofort setzte Oxydation unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Reduktion der Chromsäure ein. Die ein dickes grünes Öl — im wesentlichen wohl eine Lösung von ChromIII-sulfat — enthaltende Reaktionsflüssigkeit wurde mit einigen Tropfen Bisulfitlauge und dann mit einer zur Lösung des grünen Öls ausreichenden Wassermenge versetzt. Das abgeschiedene dunkelgelbe ölige Oxydationsprodukt wurde nach Abgießen der wäßr. grünen Lösung in Äther aufgenommen und die äther. Lösung nacheinander mit Wasser, Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Es hinterblieb ein hellgelbes Öl, dessen Aussehen und Verhalten dem in der Literatur beschriebenen Bis-[2.4-xylyl]-keton (s. o.)⁷⁾ entsprach. Die beim Ausschütteln der äther. Lösung mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit ergab nach Zusatz von konz. Salzsäure wenige braungelbe Flocken.

III) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-tribrom-äthan (VIc, Cl = Br).

59.8 g (= 0.2 g/Mol) Bromalhydrat und 44 g (= 0.4 g/Mol) 1.3-Xylol wurden mit dem 5-fachen Volumen konz. Schwefelsäure etwa 6 Stdn. geschüttelt. Es schied sich eine plastische violette Masse ab, welche zusammen mit der Schwefelsäure in viel kaltes Wasser eingegossen und unter wiederholtem Erneuern des Wassers gut durchgeknetet wurde, bis die Masse schließlich

Verbindung	Nr.	Re- aktions- dauer in Min.	Verbrauchte ccm 4 0.5-n. KOH	Gebildetes Dichlor- äthen in %
1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan ⁸⁾ (Kurve 1)	I	3	6.9	69
	II	7	8.8	88
	III	7.5	9.0	90
	IV	9.5	9.5	95
	V	12	9.7	97
	VI	15.5	9.85	98.5
1.1-Bis-[4-tolyl]-2.2.2-trichlor-äthan ⁹⁾ (Kurve 2)	I	5	6.3	63
	II	9	7.8	78
	III	13	8.5	85
	IV	16	8.8	88
	V	20	9.15	91.5
	VI	25	9.2	92
1.1-Bis-[4-anisyl]-2.2.2-trichlor-äthan ¹⁰⁾ (Kurve 3)	I	2	2.8	28
	II	4	4.5	45
	III	10	7.9	79
	IV	15	8.7	87
	V	25	9.0	90
	VI	40	9.46	94.6
1.1-Bis-[4-phenetyl]-2.2.2-trichlor-äthan ¹¹⁾ (Kurve 4)	I	2	2.5	25
	II	5	5.9	59
	III	10	7.5	75
	IV	15	8.1	81
	V	20	8.5	85
	VI	30	8.9	89
1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan ¹²⁾ (Kurve 5)	I	5	0.7	7
	II	15	1.0	10
	III	30	1.76	17.6
	IV	45	2.4	24
	V	60	2.9	29
	VI	75	3.2	32
1.1-Bis-[2.5-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan ¹²⁾ (Kurve 6)	I	5	0.5	5
	II	10	0.8	8
	III	20	1.2	12
	IV	40	1.76	17.6
	V	100	3.5	35.0
	VI	180	6.3	63
1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-tribrom-äthan (Kurve 7)	I	5	2.7	27
	II	10	4.2	42
	III	20	5.9	59
	IV	30	6.9	69
	V	60	8.0	80

⁸⁾ A. Baeyer, B. **5**, 1098 [1872], **6**, 223 [1873]; K. Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 77 [1893].

⁹⁾ O. Fischer, B. **7**, 1191 [1874]; K. Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 77 [1893].

¹⁰⁾ K. Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 68 [1893].

¹¹⁾ P. Fritsch u. F. Feldmann, A. **306**, 77 [1899].

¹²⁾ K. Elbs u. H. Förster, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 300 [1889], **47**, 47 [1893].

krümelig wurde. Das Kondensationsprodukt wurde auf Ton getrocknet, in wenig siedendem Essigester gelöst und die Lösung mit Äthanol versetzt. Bald schied sich das Dixylyltribromäthan in farblosen, derben Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol bei (Mikro-Schmp.) 101° schmolzen. Die Mutterlauge lieferte eine zweite Krystallisation. Ausb. 66—76 g (69.5—80%).

0.0928, 0.1000 g Sbst.: 0.1100, 0.1185 g AgBr.

$C_{18}H_{18}Br_3$. Ber. Br 50.48. Gef. Br 50.44, 50.43.

1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-tribrom-äthan ist leicht löslich in siedendem Essigester und absol. Isopropanol, löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in kaltem Äthanol und Methanol.

IV) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dibrom-äthen (VIIc, Cl = Br).

4.75 g (0.01 Mol) Dixylyltribromäthan (VIc, Cl = Br) wurden 2 Stdn. mit 50 ccm 0.5-*n*. alkohol. Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, wobei sich Kaliumbromid abschied. Nachdem die Hauptmenge des Äthanols abdestilliert worden war, wurde mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene, bald erstarrte, gelbe, dicke Öl wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden ohne Verlust gesammelt und zur Bestimmung der abgespaltenen Brom-Ionen auf 100 ccm aufgefüllt.

Je 20 ccm dieser Lösung wurden mit verd. Schwefelsäure genau neutralisiert und die in ihnen enthaltenen Bromionen mit 0.1-*n*. Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator titriert.

Gebraucht wurden für je 20 ccm: 21.00, 20.8 und 20.7, d. s. im Mittel 20.83 und für 100 ccm Lösung 104.25 ccm 0.1-*n*. Silbernitrat, welche 0.822 g Bromionen entsprechen. Ber.: 0.799 g Brom-Ionen.

Das vom Filter zurückgehaltene rohe 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dibrom-äthen (VIIc, Cl = Br) wurde in siedendem Essigester gelöst und die Lösung mit Äthanol versetzt. Nach längerem Stehenlassen schieden sich gelbbraune Krystalle ab, welche aus Eisessig und schließlich aus Methanol in Form farbloser, kurzer Säulen vom Mikro-Schmp. 77° erhalten wurden.

0.0890, 0.1486 g Sbst.: 0.0862, 0.1443 g AgBr.

$C_{18}H_{18}Br_2$. Ber. Br 40.6. Gef. Br 41.1, 41.3.

1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2-dibrom-äthen löst sich sehr leicht in Pentan, Cyclohexan, Benzol, Petroläther, Chloroform, Aceton, leicht in heißem Äthanol und Essigester, etwas schwerer in siedendem Methanol und in Äthanol und verhältnismäßig wenig in kaltem Eisessig und kaltem Methanol.

Den in Abbild. 1 dargestellten Schaulinien liegen die S. 1828 angegebenen Titrationsmessungen zugrunde. Aus Gründen der Raumersparnis kann von jeder Verbindung nur 1 Titrationsreihe wiedergegeben werden. In jeder Reihe lief — mit negativem Ergebnis — ein Blindversuch mit Kalilauge allein.

B) Absorptionskurven der 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthene und 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane.

Für die Aufnahme der Absorptionskurven (Abbild. 2) wurden 10⁻³-molare — gegebenenfalls auf 10⁻⁴-molar verdünnte — Lösungen der auf S. 1825 aufgeführten Diaryldichloräthene und -trichloräthane benutzt.