

**Benzal-dimalonsäure-diäthylester:** Nach dem Auflösen von 0.5 g Natrium in 10 ccm absol. Äthanol fügt man 2 g Benzal-malonester hinzu und läßt die Mischung einen Tag stehen. Nach dem Eingießen in Essigsäure äthert man diese aus, schüttelt den äther. Extrakt mit Hydrogensulfit-Lauge durch, wobei kein Benzaldehyd nachweisbar ist, und destilliert nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers den Rückstand bei 12 Torr. Hierbei gewinnt man 0.3 g Malonsäure-diäthylester vom Sdp. 89–90° und 1 g Benzal-malonsäure-diäthylester vom Sdp. 175–186°. Der zu dessen Charakterisierung mit Anilin in Benzol hergestellte  $\beta$ -Anilino-benzyl-malonester schmolz bei 98° und gab mit einem Vergleichspräparat keine Schmp.-Erniedrigung.

**21. Kurt Brand und Anita Busse-Sundermann: Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien und 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2); XVI. Mitteil. über Reduktion organischer Halogenverbindungen und Verbindungen der Tetraarylbutanreihe\*).**

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1949.)

Darstellung und Eigenschaften von Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien und von 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) werden beschrieben und ihre Absorptionsspektren mit denen anderer Butatriene und Butine verglichen.

1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2,2,3,3-tetrachlor-butan (II) vom Schmp. 238 bis 239° wurde in recht befriedigender Ausbeute durch Reduktion von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2,2,2-trichlor-äthan (I) in Exluan-06<sup>1</sup>)-Lösung mit Wasserstoff und Palladium-Zinkoxyd<sup>2</sup>) gewonnen. Beim Behandeln seiner mit etwas Wasser versetzten Lösung in Exluan-05<sup>1</sup>) mit Zinkstaub ging es in das in zwei Stereoisomeren mögliche 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2,3-dichlor-buten-(2) (III) über; es wurde aber nur die bei 208–209° schmelzende Form erhalten.

Die bisher dargestellten 1.1.4.4-Tetraaryl-2,3-dichlor-butene-(2) (analog III) geben beim Kochen mit äthyl- oder amylalkoholischer Natriumäthylat-Lösung meist schon in kurzer Zeit zwei Mol. Chlorwasserstoff unter vorwiegender Bildung von Tetraarylbutatrienen (analog IV) ab. Nebenher wurden außer beim 1.1.4.4-Tetra-[4-chlor-phenyl]- und beim 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-2,3-dichlor-buten-(2) (III, statt  $-C_6H_3(CH_3)_2-C_6H_4Cl$  bzw.  $-C_6H_4Br$ ) bisher noch nicht in analysenreinem Zustande isolierte Verbindungen erhalten, die beim Kochen ihrer alkoholischen, mit etwas Eisessig versetzten Lösung in 1-Aryl-3-diaryl-methylen-indene (analog V) übergehen<sup>3</sup>.

1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2,3-dichlor-buten-(2) (III) dagegen setzte der Abspaltung von Chlorwasserstoff und der Überführung in Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV) erheblichen Widerstand entgegen, und erst durch mindestens 20-stdg. Kochen mit einer verhältnismäßig konzentrierten Lösung von Natriumamylat

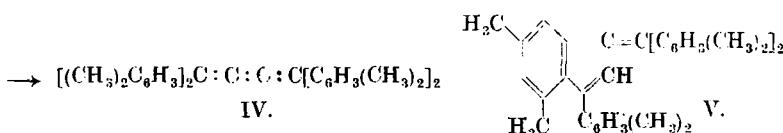
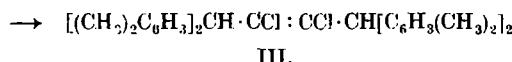
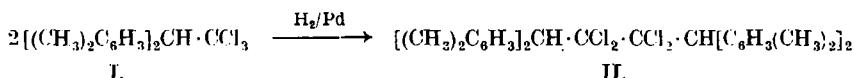
\* ) XV. Mitteil.: B. 75, 1819 [1942].

<sup>1</sup>) Exluane sind besonders reine Dioxane (Lieferfirma: Haardt & Co., Düsseldorf).

<sup>2</sup>) K. Brand u. Dora Krücke-Amelung, B. 72, 1037 [1939].

<sup>3</sup>) s. Literatur z. B. bei K. Brand u. D. Krücke-Amelung, B. 72, 1036, 1038 [1939].

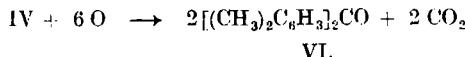
in Amylalkohol wurde das gewünschte Ziel erreicht. Nach dieser Zeit waren etwa 85–86% des eingesetzten Dichlorbutens III zu Natriumchlorid und Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien, C<sub>36</sub>H<sub>36</sub> (IV), umgesetzt. Eine nebenher entstandene, 1-[2.4-Xylyl]-3-[bis-(2.4-xylyl)]-methylen-5.7-dimethyl-inden (V) liefernde Verbindung wurde bisher nicht beobachtet.



Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV) krystallisiert abweichend von den bisher dargestellten Tetraaryl-butatrienen nicht in feinen, mehr oder weniger stark orangestrichigen gelben Nadelchen, sondern in zu kleinen Krystallaggregaten vereinigten, stark fluoreszierenden gelbgrünen Blättchen vom Schmp. 183.5 bis 184° und etwas hellerer Farbe als die übrigen Tetraaryl-butatriene. Seine Lösungen zeigen einen grünlichen Stich.

Unter der Analysenquarzlampe („Ultravisor“ der Opt. Werke Sendlingen) zeigt Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV) den Uransalzen ähnliche Fluorescenz oder Luminescenz, die stärker ist als die gelbgrüne von Tetraphenyl-butatrien, die orangefarbene von Tetra-[4-tolyl]-butatrien und die orangefarbene von Tetra-[4-brom-phenyl]-butatrien.

Die von uns dem bei 183.5–184° schmelzenden Kohlenwasserstoff C<sub>36</sub>H<sub>36</sub> zugesprochene Konstitution IV wurde durch seine Oxydation und durch Messung der Lichtabsorption seiner Lösungen in Benzol bewiesen. Gemäß der Gleichung:



sollen bei der Oxydation von 1.404 g des Kohlenwasserstoffs C<sub>36</sub>H<sub>36</sub> (IV) mit Eisessig-Chromsäureanhydrid 0.26 g Kohlendioxyd und 1.43 g Bis-[2.4-xylyl]-keton (VI) entstehen. Erhalten wurden 0.242 g Kohlendioxyd und 1.16 g dickes, gelbliches Öl mit den in der Literatur angegebenen, nur wenig charakteristischen und daher die Beweiskraft des Oxydationsverlaufes für die Konstitution des Kohlenwasserstoffs C<sub>36</sub>H<sub>36</sub> etwas einschränkenden Eigenschaften<sup>4)</sup>.

Die Lichtabsorption des gelben Kohlenwasserstoffs C<sub>36</sub>H<sub>36</sub> und der zum Vergleich verwandten, einwandfrei als Tetraaryl-butatriene erkannten Verbindungen wurde in 10<sup>-3</sup> m, und an der Grenze von sichtbarem und ultra-

<sup>4)</sup> J. Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays Bas, 24, 4 [1905], 26, 286 [1907], 38, 119 [1939].

violettem Spektralgebiet in  $10^{-4}$  und  $10^{-5} \text{ m}$  benzolischen Lösungen gemessen. Wie die Abbild. 1 zeigt, hat die Absorptionskurve des gelben Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$  vom Schmp.  $183.5\text{--}184^\circ$  (1) die gleiche Form wie die Absorptionskurven der drei zum Vergleich gemessenen Tetraaryl-butatriene (2.3.4). Der

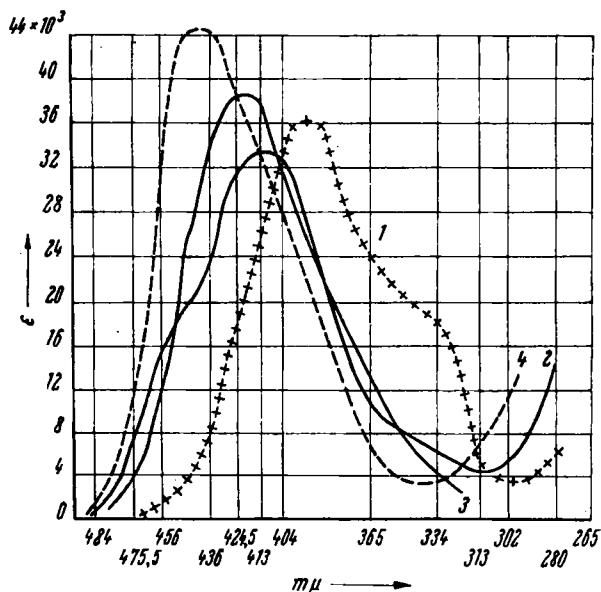


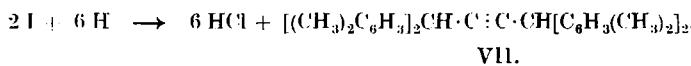
Abbildung 1. Lichtabsorption von Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$  (1), Tetra-[4-tolyl]-butatrien (2), Tetraphenyl-butatrien (3) und Tetra-[4-brom-phenyl]-butatrien (4).

Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$  vom Schmp.  $183.5\text{--}184^\circ$  ist mithin Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV). Sein Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda = \text{etwa } 400 \text{ m}\mu$ , das des Tetra-[4-tolyl]-butatriens (2) bei  $\lambda = \text{etwa } 404 \text{ m}\mu$ , das des Tetraphenyl-butatriens (3) bei  $\lambda = \text{etwa } 420 \text{ m}\mu$  und das des Tetra-[4-brom-phenyl]-butatriens (4) bei  $\lambda = \text{etwa } 436 \text{ m}\mu$ . Mithin wirken Methylgruppen in *p*-Stellung und noch stärker in *o*- und *p*-Stellung zu der Butatrienkette des Tetraphenyl-butatriens hypsochrom, Brom in *p*-Stellung dagegen bathochrom<sup>5)</sup>.

Eine Umlagerung des Tetra-[2.4-xylyl]-butatriens (IV) in die Indenverbindung V durch Eisessig-Chlorwasserstoff gelang entgegen dem Verhalten anderer Tetraaryl-butatriene nicht<sup>3)</sup>. Die Reduktion des Butatriens IV mit Zinkstaub in mit etwas Wasser und Quecksilber(II)-chlorid versetztem Exluan 05 führte zu zwei farblosen Verbindungen mit den Schmelzpunkten  $247^\circ$  und  $213\text{--}214^\circ$ , deren Menge zur genauen Ermittlung ihrer chemischen Natur nicht ausreichte. Wahrscheinlich ist die Verbindung vom Schmp.  $213\text{--}214^\circ$  nicht ganz reines 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VII).

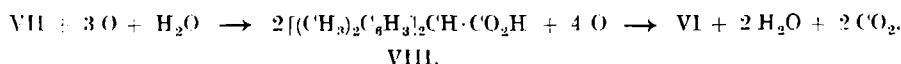
<sup>5)</sup> Die Absorptionskurven von Verbindungen der Tetraaryl-butaniereihe und Diphen-succindenreihe wurden schon von Hrn. W. Heedt auf meine Veranlassung ermittelt; s. Dissertat. Gießen 1922; ich werde auf die Ergebnisse dieser Untersuchung demnächst eingehen. K. Brand.

Dieses Tetraarylbutin VII war schon gemeinsam mit Fr. D. Krücke<sup>6)</sup> durch kathodische Reduktion von 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan (I) an Blei in salzsaurer Exluan 05-Methanol-Lösung erhalten, seine chemische Struktur damals aber noch nicht einwandfrei bewiesen worden.



Bei Wiederholung der früheren Versuche erhielten wir VII in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 211° in einer mittleren Ausbeute von 12%. Im UV-Licht zeigt das Butin VII blaue, 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2) (VII, statt -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) schwach gelbgrüne, 1.1.4.4-Tetra-[4-tolyl]-butin-(2) (VII, statt -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) blaugrüne und 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (VII, statt -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br) starke blaue Luminescenz.

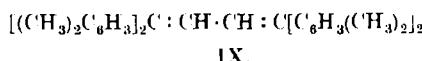
Bei der Oxydation sollte 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VII) wie andere Tetraaryl-butine über Bis-[2.4-xylyl]-essigsäure (VIII), Bis-[2.4-xylyl]-keton (VI), Kohlendioxyd und Wasser liefern.



Mit Rücksicht auf die wenig charakteristischen Eigenschaften des Ketons VI<sup>3)</sup> wurde der Strukturbeweis für den farblosen Kohlenwasserstoff C<sub>36</sub>H<sub>38</sub> vom Schmp. 211° durch Vergleich seines Absorptionsspektrums mit denen von schon bekannten 1.1.4.4-Tetraaryl-butinen-(2) (analog VII) erbracht. Angewandt wurden 10<sup>-3</sup> m Lösungen in Eisessig, die nötigenfalls auf 10<sup>-4</sup> m verdünnt wurden. Die erhaltenen Absorptionskurven zeigt die Abbild. 2.

Mit dem uns zur Verfügung stehenden Apparat konnten beim 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2) (3) und beim 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (4) die Kulminationspunkte der zum Maximum aufsteigenden Äste der Absorptionskurven nicht erfaßt werden. Die Maxima beider Butine dürften nicht über λ = 248 mµ liegen. Die Gesamtabsorption von 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (4) reicht weiter in das langwellige Spektralgebiet hinein als die des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butins-(2) (3), und die Extinktion des ersteren ist größer als die des letzteren. Die Absorptionskurve 1 des bei 211° schmelzenden Kohlenwasserstoffs C<sub>36</sub>H<sub>38</sub> zeigt die gleiche Form wie die Absorptionskurve 2 des 1.1.4.4-Tetra-[4-tolyl]-butins-(2); das Absorptionsmaximum des ersteren, E = etwa 1350, liegt bei λ = etwa 265 mµ und das des letzteren, E = etwa 550, bei λ = etwa 260 mµ.

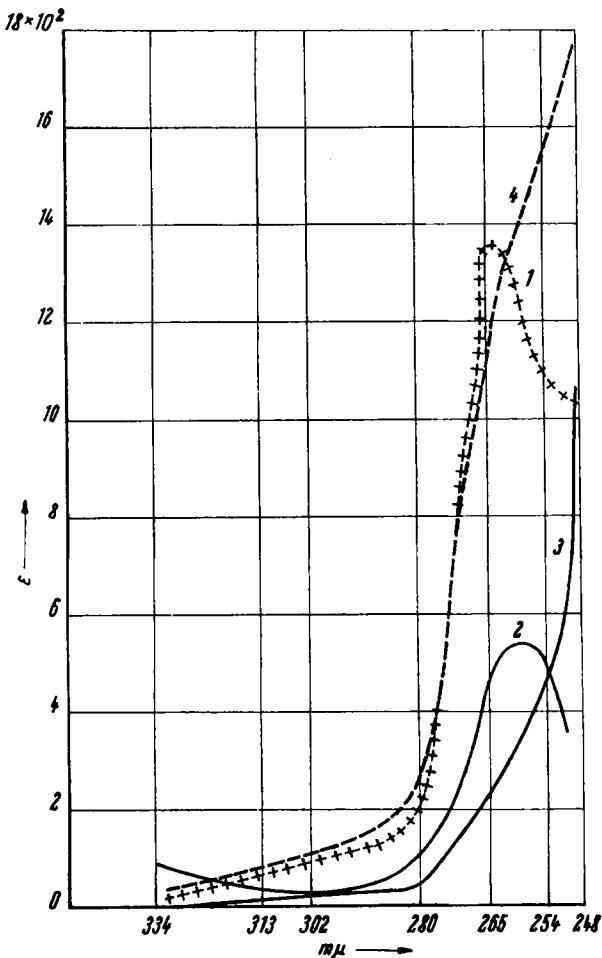
Ohne Zweifel ist mithin der bei 211° schmelzende Kohlenwasserstoff C<sub>36</sub>H<sub>38</sub> das 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VII). Bei den 1.1.4.4-Tetraaryl-butinen-(2) wirkt ein Eintritt von Methylgruppen in *p*- und etwas stärker in *o*- und *p*-Stellung der Arylgruppen bathochrom.



Die sich bei den bisher dargestellten 1.1.4.4-Tetraaryl-butinen-(2) (analog VII) unter dem Einfluß von Natriumäthylat mehr oder weniger glatt vollziehende Umlagerung in die entsprechenden 1.1.4.4-Tetraaryl-butadiene-(1.3)

<sup>6)</sup> Dissertat. Marburg/Lahn 1932.

(analog IX<sup>3</sup>)) gelang bisher bei dem 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VII) noch nicht. Es wurde nach zwölfständigem Kochen seiner äthanolischen Lösung mit Natriumäthylat unverändert zurück erhalten, und nach 18-stdg. Kochen seiner amylalkoholischen Lösung mit Natriumäthylat wurden aus 1.18 g Butin VII



Abbild. 2. Lichtabsorption von Kohlenwasserstoff C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>(1), 1.1.4.4-Tetra-[4-tolyl]-butin-(2) (2), 1.1.4.4-Tetra-phenyl-butin-(2) (3) und 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-butin-(2) (4).

0.61 g eines Gemisches zweier Verbindungen vom Schmp. 246–247<sup>0</sup> und vom Schmp. 127–129<sup>0</sup> erhalten. Die Menge der letzteren reichte zur näheren Untersuchung nicht aus. Die Analyse der bei 246–247<sup>0</sup> schmelzenden Verbindung stimmte besser auf 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butan als auf 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butadien-(1.3).

Die in der Abbild. 3 wiedergegebenen Absorptionskurven 2, 3 und 4 von 1.1.4.4-Tetraphenyl-, Tetra-[4-tolyl]- und Tetra-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) zeigen den gleichen Verlauf sowie je ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda =$

etwa 250 m $\mu$  und je ein Maximum bei  $\lambda =$  etwa 334 m $\mu$ . 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien-(1.3) (2) hat eine niedrigere Extinktion als die entsprechende Tolyl- und Bromphenyl-Verbindung (3 u. 4).

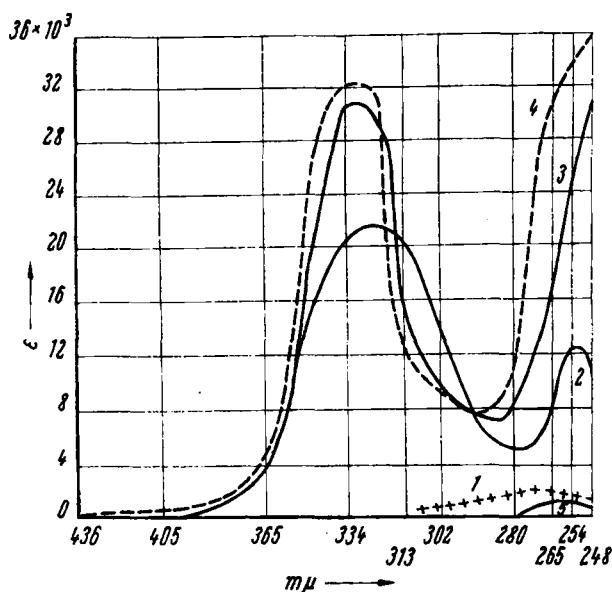


Abbildung 3. Lichtabsorption des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 246–247° (1), von 1.1.4.4-Tetra-phenyl-butadien-(1.3) (2), Tetra-[4-tolyl]-butadien-(1.3) (3), Tetra-[4-brom-phenyl]-butadien-(1.3) (4) und 1.1.4.4-Tetraphenyl-butanol (5).

Die Absorptionskurven von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butanol (5) und von dem bei 246–247° schmelzenden Kohlenwasserstoff (1) konnten mit der uns in Marburg zur Verfügung stehenden Apparatur nur zum Teil erfaßt werden<sup>5)</sup>. Wenn auch die beiden Kurven 5 und 1 die gleiche Form besitzen, so ist der erfaßte Teil der Absorptionskurven doch zu klein, um eine Entscheidung über die Struktur des bei 246–247° schmelzenden Kohlenwasserstoffs zu gestatten. Die Absorptionskurven dieses Kohlenwasserstoffs (1), die des 1.1.4.4-Tetraphenylbutadiens-(1.3) (2) und die des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butans (5) wurden in Eisessig-Lösung, die des 1.1.4.4-Tetra-[4-tolyl]- und des 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-butadiens-(1.3) (3 u. 4) wegen der Schwerlöslichkeit dieser beiden Verbindungen in Eisessig aber in Essigester-Lösung gemessen. Angewandt wurden  $10^{-4}$  und  $10^{-5} \text{ m}$  Lösungen.

Tetraphenyl-, Tetratolyl- und Tetra-[4-brom-phenyl]-butadien zeigen unter der Analysenquarzlampe „Ultravisor“ prachtvoll blaue, Tetraphenylbutan und der bei 246–247° schmelzende Kohlenwasserstoff blaue Luminescenz. Auch die in ganz geringer Menge erhaltene, bei 127–129° schmelzende Verbindung luminesciert blau.

Wahrscheinlich ist der durch Umlagerung des 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butins-(2) (VII) erhaltene Kohlenwasserstoff vom Schmp. 246–247° identisch

mit dem durch Reduktion von Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV) mit Zinkstaub erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 247°, der auch blaue Luminescenz zeigt.

Auf Grund der Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthanen (analog I) und Bildung von 1.1-Diaryl-2.2-dichlor-äthenen ( $\text{Ar}_2\text{C} : \text{CCl}_2$ ) haben wir schon in unserer letzten Mitteilung\*) eine zwanglose Erklärung für das von anderen 1.1.4.4-Tetraaryl-2.3-dichlor-butenen-(2) (analog III) abweichende Verhalten des 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-butens-(2) (III) und das abweichende Verhalten des Tetra-[2.4-xylyl]-butins-(2) (VII) gegeben: Die zu der Kohlenstoffkette in 2.4-Stellung stehenden Methylgruppen setzen der Bildung von konjugierten C-C-Doppelbindungen in Nachbarstellung zu den Arylgruppen Widerstand entgegen. Daher gehen Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV) nur langsam vor sich. Ob eine Umlagerung von 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VII) in 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butadien-(1.3) (IX) unter den angewandten Bedingungen überhaupt erfolgt, oder ob sich irgendwelche Ausweichreaktionen vollziehen, kann erst nach weiteren Versuchen entschieden werden.

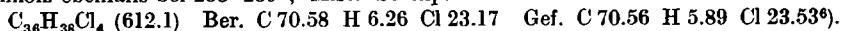
#### Beschreibung der Versuche.

Die Herstellung des 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthans (I) wurde schon in unserer letzten Mitteilung\*) beschrieben. Es sei hierzu noch bemerkt, daß die Menge der verwandten konz. Schwefelsäure u.U. erhöht werden muß. Einfach und schnell erhält man das reine Trichloräthan I, wenn man die heißgesättigte Lösung der Rohsubstanz (etwa 30 g in 80 ccm siedendem Essigester) mit 20 ccm Äthanol versetzt. Das Trichloräthan scheidet sich sofort in derben Nadeln vom Schmp. 106° ab. Der Essigester kann auch durch Äther ersetzt werden, wenn seine Verwendung auch wegen seines niedrigen Siedepunkts unzweckmäßiger als die des erstgenannten ist.

**1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.2.3.3-tetrachlor-bután (II):** Die Aufschlämmung von 1 g reinem Zinkoxyd in 6 ccm Wasser und 5–6 Tropfen 10-proz. Palladium(II)-chlorid-Lösung oder von reinem Zinkoxyd in 10 ccm einer 0.02-proz. Palladium(II)-chlorid-Lösung wurden in der Schüttelente mit Wasserstoff reduziert. Ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, wurde nach erfolgter Reduktion die Ente nacheinander mit 6 ccm Exluan 06, und sofort anschließend mit einer Lösung von 6.8 g (0.02 Mol) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan in 30 ccm Exluan 06 und 10 ccm Pyridin beschickt. Nach dem Nachspülen mit 4 ccm Exluan 06 wurde die Ente verschlossen und bei Raumtemperatur solange geschüttelt, bis 240–300 ccm Wasserstoff (ber. für 0.01 Mol 224 ccm) aufgenommen worden waren; hierzu waren meist 40–60 Min. nötig.

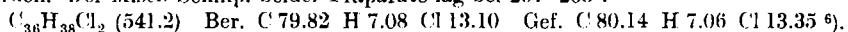
Schon während der Hydrierung schieden sich in der Ente reichlich Krystalle ab, die nach Beendigung der Reduktion abgesaugt, mit Methanol nachgespült und ausgewaschen wurden. Die beim Versetzen mit Wasser nur schmierige Stoffe abscheidende Mutterlauge wurde nicht weiter verarbeitet. Die abgesaugten Krystalle wurden zur Entfernung des Zinkdipyridinchlorids mit heißer 10–15-proz. Essigsäure und dann mit reichlich Wasser gewaschen und im Trockenschränke getrocknet; Ausb. 2.6–4.6 g.

Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt dreimal mit Isopropanol ausgekocht und schließlich mehrmals aus siedendem Essigester umkristallisiert, wobei der Katalysator ungelöst zurückblieb. II bildet farblose, durchsichtige Prismen vom Schmp. 238 bis 239°. Ein von den Untersuchungen von Frl. D. Krücke<sup>6)</sup> noch vorhandenes Präparat schmolz ebenfalls bei 238–239°; Misch-Schmp. 238–239°.



1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-butens-(2) (III): Statt des von D. Krücke<sup>6)</sup> zur Reduktion des Tetraxylyltetrachlorbutans (II) als Lösungsmittel angewandten Alkohols oder Eisessigs, von denen verhältnismäßig große Mengen nötig waren, benutzten wir Exluan 05.

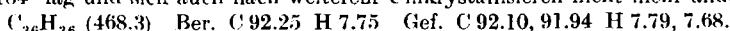
Die siedende Lösung von 8.5 g Tetra-[2.4-xylyl]-2.2.3.3-tetrachlor-butans (II) in 80 ccm Exluan 05 wurde zunächst, ohne das Sieden zu unterbrechen, mit einer Mischung von 10 ccm Exluan 05 und 2 ccm Wasser, dann nach und nach mit 4 g Zinkstaub versetzt und 10 Std. unter Rückfluß gekocht. Der unverbrauchte Zinkstaub wurde abfiltriert, mit siedendem Exluan 05 nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. von der Hauptmenge des Exluans befreit. Der Rückstand schied auf Zusatz von Methanol reichlich die Verb. III in farblosen Rhomben ab, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 208–209° schmolzen. Ein von Fr. D. Krücke<sup>6)</sup> durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol erhaltenes Präparat schmolz ebenfalls bei 208–209°; Misch-Schmp. 207–208°. Ein durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig gewonnenes Präparat<sup>6)</sup> schmolz bei 221°. Ob es sich bei diesem um das Stereoisomere des bei 208–209° schmelzenden, in Exluan 05 gewonnenen Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-butens-(2) handelt, kann noch nicht entschieden werden. Der Misch-Schmp. beider Präparate lag bei 207–208°.



Zur Ermittlung der bei der Reduktion von Tetraxylyltetrachlorbutan II mit Zinkstaub abgespaltenen Menge Chlor wurde die von dem gebildeten Tetraxylyldichlorbuten III abgesaugte Mutterlauge vom größten Teil des Lösungsmittels i. Vak. befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und die entstandene geringe Abscheidung von III abfiltriert. Das Filtrat wurde in einem 250 ccm-Meßkolben aufgefangen. Der unverbrauchte Zinkstaub wurde in verd. Schwefelsäure gelöst, die Lösung zum Filtrat in den Kolben gegeben und mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm des Kolbeninhalts wurden mit Salpetersäure angesäuert und mit 0.1 n  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  gegen Nitroprussidnatrium als Indicator titriert.

Je 50 ccm verbrauchten 11.8, 12.8, 12.8, 12.6 ccm 0.1 n  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , im Mittel 12.5 ccm, und die gesamte Reduktionsflüssigkeit (250 ccm) 62.5 ccm 0.1 n  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , d.s. 0.23 g  $\text{Cl}^{(-)}$ , während 0.21 g  $\text{Cl}^{(-)}$  entstanden sein sollten. Die Reduktion war mithin wunschgemäß nur bis zum 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-butens-(2) (III) gegangen.

Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV): Die unter Rückfluß siedende Lösung von 6.08 g (0.011 Mol) 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-butens-(2) (III) in 50 ccm Amylalkohol wurde mit einer Lösung von 3 g Natrium in 60 ccm Amylalkohol versetzt und die Mischung unter Rückfluß gekocht. Die sofort gelb werdende Flüssigkeit wurde nach etwa 5 Min. trübe, ohne eigentliche Krystallabscheidung zu zeigen. Nach 20-stdg. Kochen wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und der Amylalkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf Ton aus siedendem Essigester umkristallisiert. Die schwach grünstichig-gelbe Lösung schied beim Erkalten gelbgrüne Krystalle ab, deren Schmp. bei 183.5–184° lag und sich auch nach weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte.



Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien bildet schwach grünlich-gelbe, fluoreszierende, häufig zu größeren Aggregaten vereinigte Blättchen, die sich leicht in Chloroform, Benzol und in siedendem Essigester, schwer in Eisessig und in Äthanol lösen. Die Lösung in Chloroform nimmt auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine tiefgrüne Farbe an. Unter der Analysen-quarzlampe (Ultravisor) erinnert das Ausschen des Butatriens IV an das der Uransalze.

Aus der Essigester-Mutterlauge wurde nur noch wenig Butatrien IV neben anderen nicht näher untersuchten Verbindungen von geringem Krystallisationsvermögen erhalten.

Zur Bestimmung der bei der Wechselwirkung zwischen 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-2.3-dichlor-butens-(2) und Natriumamylat abgespaltenen Chlormenge wurde bei einem Versuch die Reaktionsflüssigkeit in der eben beschriebenen Weise aufgearbeitet, aber das abgetrennte wäßr. Filtrat verlustlos aufgefangen und auf 250 ccm aufgefüllt. Die Menge der entstandenen Chlor-Ionen wurde nach dem Ansäuern des Filtrats durch Salpetersäure mit 0.1 n  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und Nitroprussidnatrium als Indicator bestimmt. Für je 50 ccm wur-

den verbraucht: 6.9, 7.0 und 7.1, im Mittel 7.0 ccm  $n$   $Hg(NO_3)_2$ , also für 250 ccm Filtrat 35 ccm 0.1  $n$   $Hg(NO_3)_2$ , welche 0.12 g  $Cl^{(-)}$  entsprechen. Angewandt worden waren 1.08 g (0.002 Mol) Tetraxylyldichlorbuten III, welche 0.14  $Cl^{(-)}$  liefern sollten; die Reaktion war also im wesentlichen im Sinne der Reaktion III  $\rightarrow$  IV verlaufen (s. S. 120).

**Oxydation von Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV):** Die Oxydation wurde in einem 150 ccm fassenden Kölbchen vorgenommen, das mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen wurde, der einen eingeschmolzenen Tropftrichter und eine Kühlslange trug. An die Kühlslange schlossen sich eine kleine Waschflasche mit verd. Schwefelsäure, eine kleine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und ein gewogener Natronkalkstempel<sup>7)</sup> an, der mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden war. In dem Kolben wurden 1.404 g (= 0.003 Mol) Tetraxylylbutatrien IV und 30 ccm Eisessig mäßig erwärmt und dann aus dem Tropftrichter langsam mit einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in wenig Wasser und Eisessig versetzt. Unter Grünfärbung der Lösung und Entwicklung von Kohlendioxyd ging das Butatrien in Lösung. Nach 1½ Stdn. wurde der Versuch abgebrochen, Luft durch die Apparatur gesaugt (wie auch vor Beginn des Versuchs) und dann der an die Kühlslange angeschlossene Natronkalkstempel gewogen. Seine Gewichtszunahme, also die Menge des gebildeten Kohlendioxyds, betrug 0.242 g, während nach der Gleichung auf Seite 120 0.26 g Kohlendioxyd erhalten werden sollten. Der ein grünliches Öl enthaltende Kolbeninhalt wurde mit Hydrogensulfatlauge versetzt und unter schwachem Vakuum vom größten Teil des Eisessigs befreit. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen. Erhalten wurden 1.16 g dickes, gelbes Öl mit den Eigenschaften des 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzophenons<sup>4)</sup>.

**Reduktion von Tetra-[2.4-xylyl]-butatrien (IV) mit Zinkstaub:** Die Lösung von 0.5 g IV in 30 ccm heißem Exluan 05, einigen Tropfen Wasser und 1 Tropfen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung wurde mit 1 g Zinkstaub 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Da die Lösung noch gelb aussah, wurde sie nach Zugabe von 1 g in 5 ccm Exluan 05 aufgeschämmtem Zinkstaub nochmals 10 Stdn. gekocht, doch war die Lösung auch jetzt noch gelb gefärbt. Erst bei weiterem Zusatz von 1 g Zinkstaub und 10 ccm Eisessig wurde die Lösung nach 7-stdg. Kochen farblos. Zinkstaub und Zinkacetat wurden abfiltriert, ersterer in heißer verd. Salzsäure und letzteres in heißem Wasser aufgelöst. Die auf dem Filter zurückgebliebene blaßgelbe Verbindung lieferte nach dem Umkristallisieren aus Essigester zunächst bei 210–213° und nach nochmaligem Umkristallisieren aus siedendem Essigester bei 213–214° schmelzende Nadelchen. Vielleicht waren die Nadelchen nicht ganz reines 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2), das bei 211° schmilzt. Misch-Schmp. mit diesem 196–197°. Unter der Analysenquarzlampe zeigte die Verbindung blaue Luminescenz. Zu einer weiteren Untersuchung reichte die erhaltene Menge der Verbindung nicht aus.

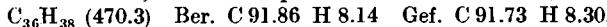
Aus der vom Zinkstaub und Zinkacetat abfiltrierten Flüssigkeit schieden sich nach dem Einengen farblose, nach dem Umkristallisieren aus siedendem Essigester bei 247° schmelzende Krystalle ab, welche im UV-Licht blaue Luminescenz zeigten. Der Misch-Schmp. der Krystalle mit der beim Behandeln von 1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VII) mit Natriumäthylat in Amylalkohol erhaltenen Verbindung v.m Schmp. 246–247° lag ebenfalls bei 247°, doch war das optische Verhalten der beiden Verbindungen nicht ganz gleich; sie dürften aber wohl identisch sein, was aber durch weitere Versuche noch bewiesen werden muß.

**1.1.4.4-Tetra-[2.4-xylyl]-butin-(2) (VII):** Die Darstellung des Butins VII erfolgte in der von K. Brand und D. Krücke-Ameling<sup>2)</sup> für die Darstellung von 1.1.4.4-Tetra-[4-brom-phenyl]-butin-(2) beschriebenen Weise. Kathodenflüssigkeit: 17.1 g (0.05 Mol) 1.1-Bis-[2.4-xylyl]-2.2.2-trichlor-äthan(I), 150 ccm Exluan 05, 100 ccm Methanol und 25 ccm 25-proz. Salzsäure. Anodenflüssigkeit: 200 ccm 25-proz. Schwefelsäure. Kathode: durchlochter Bleicylinder mit 180 qcm einseitiger Oberfläche; Anode: Bleiblech.

<sup>7)</sup> Vergl. J. Houben, Methoden der organischen Chemie, Bd. I, S. 109 (Leipzig, G. Thieme, 1921).

Die Klemmenspannung fiel im Laufe der Elektrolyse von 3.3 auf 2.7 Volt und stieg mit zunehmender Wasserstoffentwicklung wieder auf 3.4 Volt. Stromstärke: 2.5 Amp. Ber. Strommenge: 242 Amp.-Minuten; angew. Strommenge: 450 Amp.-Minuten.

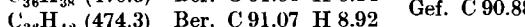
Die anfangs schwache Wasserstoffentwicklung wurde im Verlauf der Elektrolyse stärker und gegen Ende derselben sehr kräftig. Die sehr bald nach Beginn der Elektrolyse blaß-gelb gewordene Kathodenflüssigkeit schied schon während der Elektrolyse farblose, feine, lange Nadeln ab; auf der Kathode setzten sich nur wenige Krystalle ab. Diese wurden nach Beendigung der Elektrolyse, soweit als möglich, mechanisch von der Kathode entfernt und der Rest mit siedendem Essigester abgelöst. Die erkalte Kathodenflüssigkeit wurde nach mehrstündigem Stehenlassen von den abgeschiedenen Krystallen abgesaugt und letztere mit den von der Kathode abgetrennten vereinigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Essigester oder Äthanol – im letzteren ist es viel schwerer löslich als im erstgenannten – wurde das 1.1.4.4-Tetra-[2,4-xylyl]-butin-(2) (VII) in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 211° erhalten. Ein von D. Krücke<sup>6)</sup> erhaltenes Präparat schmolz ebenfalls bei 211°; Misch-Schmp. 211°. Luminescenz blau; Ausb. 11.8–12.5%.



0.1548 g Sbst. in 16.914 g Benzol:  $\Delta = 0.11^\circ$ ; ber. Mol.-Gew. 470.3, gef. Mol.-Gew. 427.7<sup>6)</sup>.

Das Butin VII löst sich leicht in siedendem Chloroform, Essigester und Benzol, schwerer in Äthanol.

**Einwirkung von Natriumäthylat auf 1.1.4.4-Tetra-[2,4-xylyl]-butin-(2) (VII):** Die unter Rückfluß siedende Lösung von 1.18 g (0.0025 Mol) Butin VII in 35 ccm frisch dest. Amylalkohol wurde mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in 25 ccm Äthanol und 25 ccm Amylalkohol versetzt und noch 18 Stdn. gekocht; die Flüssigkeit wurde trübe, zeigte aber keine Abscheidung. Nach dem Abblasen des Amylalkohols mit Wasserdampf hinterblieben gelb-grüne harte Schuppen, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden; Ausb. 0.61 statt 1.18 g. Beim Umkrystallisieren aus Essigester schieden sich zuerst bläulich fluoreszierende Krystallchen vom Schmp. 233–235° ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 246–247° schmolzen.



Die folgende Krystallisation bestand zunächst aus blaßgelben Körnern, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester farblose, kurze Rhomben vom Schmp. 127–129° lieferten.

Ein zweiter, in konz. Lösung durchgeföhrter Versuch hatte dasselbe Ergebnis, doch schieden sich während des Kochens sehr bald feine, farblose Nadeln ab, die nach einiger Zeit wieder in Lösung gingen.