

1163. Walther Awe und Irmgard Reinecke

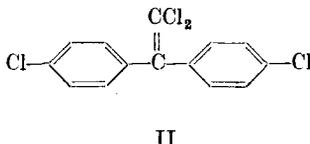
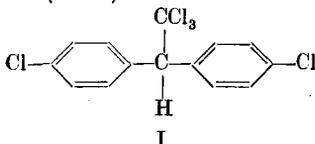
Über die Einwirkung von Grignardreagenzien auf *as*-Diaryl-trichloräthane vom Typus des DDT

Ein Beitrag zur Reduktionswirkung der Grignardreagenzien*)

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 15. November 1950)

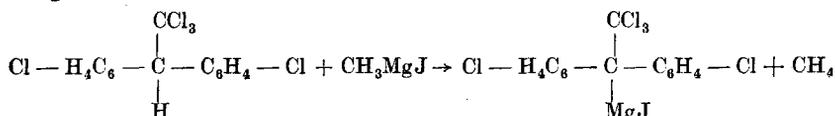
Das als Kontaktinsektizid unter dem Namen DDT bekannte α,α -Di-(4-chlorphenyl)- β,β,β -trichlor-äthan (I) wird auch als Arzneimittel¹⁾ verwendet und ist in verschiedene ausländische Arzneibücher übernommen worden.

Im DDT (I) und analogen *as*-Diaryl-trichloräthanen ist das Wasserstoffatom am tertiären (α)-Kohlenstoffatom zusammen mit einem Chloratom des benachbarten β -Kohlenstoffatoms leicht abspaltbar, indem *as*-Diaryl-dichlor-äthylene entstehen (I—II).



Diese lockere Bindung des Wasserstoffatoms ist im Hinblick auf die benachbarten aromatischen Ringe mit ihren π -Elektronen im Sinne der Doppelbindungsregel von *Staudinger-Schmidt*²⁾ verständlich.

Bei der Überprüfung der Festigkeit des tertiären Wasserstoffatoms wurde von uns auch die Möglichkeit geprüft, dieses Wasserstoffatom durch Abspaltung als Methan nach *Grignard-Zerewitinoff*³⁾ nachzuweisen und gegebenenfalls die dann erhaltene Organo-magnesium-Verbindung als Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen zu verwenden.



In der Tat beobachteten wir bei der Umsetzung mit Methyl-magnesium-jodid stets eine Gasentwicklung. Ohne den Charakter des Gases zunächst nachzuprüfen, versuchten wir, die Ansätze weiter umzusetzen, wobei die Reaktionsmöglichkeiten

*) Als Vortragsreferat bzw. kurze Mitteilung zusammengefaßt sind die hier ausführlich beschriebenen Versuche: *Ang. Chemie* 62, 91 (1950) bzw. *Experientia* VI/5, 185 (1950).

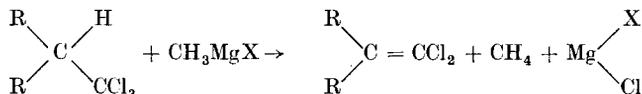
¹⁾ *W. Schönfeld*, *Dtsch. Med. Wochr.* 71, 52 (1946). *Dtsch. Gesundheitswesen* 2, 1 (1947). *F. Marquardt*, *Dtsch. Gesundheitswesen* 2, 643 (1947).

²⁾ *H. Staudinger*, *Helv. Chim. Acta* 7, 25 (1928). *O. Schmidt*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 67, 1870 (1934); 69, 1855 (1936).

³⁾ *B.* 40, 2023 (1904).

mit Azeton und Benzoesäure-äthylester überprüft wurden. Es resultierten jedoch, gleichgültig ob man α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan mit Methyl-, Äthyl- oder Phenyl-magnesium-halogeniden und anschließend mit Azeton oder Benzoesäure-äthylester reagieren ließ, stets die gleichen Stoffe. Daher wurden die Ansätze mit DDT und den *Grignard*-Reagenzien ohne weitere Zusätze für sich untersucht. Wie wir erkannt hatten, erfolgten die Umsetzungen schon zwischen diesen Reaktionspartnern.

Bei der Ausführung der Versuche mit Methyl-magnesium-jodid in der Apparatur nach *Tschugaeff-Zerewitinoff* schien zunächst kein Methan nachweisbar zu sein. Erst die Anwendung größerer Mengen des Ausgangsmaterials als sonst bei den Bestimmungen nach *Zerewitinoff* üblich sind, ergaben eine verhältnismäßig langsam wahrnehmbare Gasentwicklung. Auch in den weiteren Untersuchungen zeigte sich, daß die Abspaltung von Methan nicht quantitativ vor sich geht und die Reaktion anscheinend nach verschiedenen Richtungen hin verläuft. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsansätze waren in den dabei erhaltenen wäßrigen Phasen neben Jod-(oder Brom-)ionen, stets Chlorionen nachweisbar, so daß also aus den *Grignard*-verbindungen Magnesiumchlorid entstanden sein mußte. Daher war, rein formal betrachtet, die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der Molekel des DDT und analog gebauter Stoffe bei der Einwirkung von *Grignard*reagenzien anzunehmen und die Auffindung von α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β -dichlor-äthylen(II) als Reaktionsprodukt sehr wahrscheinlich. Die Methanbildung kann man formelmäßig folgendermaßen veranschaulichen:



Bei der Aufarbeitung der *Grignard*lösungen zeigte sich, wie vermutet, daß kein einheitliches Produkt, sondern jeweils ein Gemisch mehrerer Stoffe vorlag, das im Laufe schwieriger Kristallisationen zu entwirren gelang.

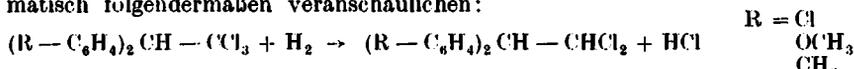
In den mit DDT angesetzten Versuchen konnte jedoch nicht α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β -dichlor-äthylen, sondern sein Hydrierungsprodukt, das α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β -dichlor-äthan aufgefunden werden. Hier ergab sich als sehr interessantes Ergebnis dieser Versuchsreihe, daß die *Grignard*reagenzien auf Stoffe der α,α -Di-(R-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan-Reihe im Endergebnis vornehmlich reduzierend zu wirken schienen.

Als diese Reaktion in mehreren Versuchsansätzen an α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan und ähnlich konstituierten Stoffen gleichartig verlief, lag nach dieser Erkenntnis die Annahme nahe, daß hier Umsetzungen stattfanden, wie sie unter Umständen auch bei Einwirkung anderer reduktiver Einflüsse eingetreten waren. Die Analysenergebnisse einiger weiterer Reaktionsprodukte deuteten darauf hin, daß die Reaktionen wohl ähnlich verlaufen waren wie dies *K. Brand* und Mitarbeiter⁴⁾ bei elektrolytischen und katalytischen Reduktionen derartiger Stoffe festgestellt hatten.

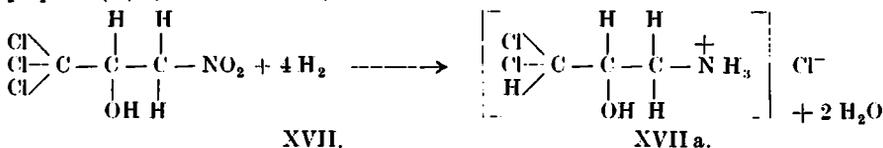
⁴⁾ *K. Brand*, B. 46, 2939 (1913). *K. Brand* und *Matsui*, B. 46, 2945 (1913). *K. Brand* und *K. Fercher*, B. 54, 2012 (1921).

Zu der Übersicht läßt sich sagen, daß stets das α,α -Di-(4-R-phenyl)- β,β -dichlor-äthan XIV entsteht, durch weitere Umlagerung kann sich das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-2,3-dichlor-buten-2 (XV) bilden, unter Umständen auch das 4,4'-R,R'-Stilben (XVI). Die Nachweise, daß XV und XVI entstehen, lassen sich durch Überführung in 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-butatrien-1,2,3 (XV—XVa) bzw. in α,β -Dibrom-4,4'-R,R'-stilben (XVI—XVIa) führen.

Die Bildung der α,α -Di-(4-R-phenyl)- β,β -di-chlor-aethane (XIV) läßt sich schematisch folgendermaßen veranschaulichen:



Es scheint so, als wenn von drei an einem endständigen C-Atom befindlichen Chloratomen bei bestimmter sonstiger Konfiguration unter Umständen durch reduktive Einflüsse eins leicht eliminiert und andersartig gebunden werden kann. So beobachteten kürzlich *Maryann Compton*⁹⁾ und Mitarbeiter bei der katalytischen Hydrierung von 1,1,1-Trichlor-3-nitro-propanol (-2) nicht die erwartete Bildung von 1,1,1-Trichlor-3-amino-propanol (-2), sondern die Entstehung des Hydrochlorids von 1,1-Dichlor-3-amino-propanol (-2). (XVII \rightarrow XVIIa.)

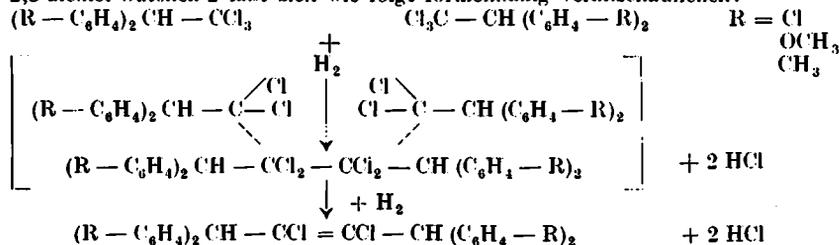


Zur Identifizierung wurden die α,α -Di-(4-R-phenyl)- β,β -dichlor-äthane mit alkoholischer Kalilauge in die entsprechenden, an der Äthylenbrücke nur noch einfach chlorierten α,α -Di-(4-R-phenyl)- β -chlor-äthylene übergeführt. (XIV \rightarrow XIVa.)

Als Zwischenprodukt kann das entsprechende 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-2,2,3,3-tetrachlor-butan angesehen werden, das durch weitergehende Abspaltung von Chlor unter dem reduzierenden Einfluß der *Grignard*reagenzien in das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-2,3-dichlor-buten-2 übergeführt wird. Jedoch konnte im Gegensatz zu der katalytischen Reduktion¹⁰⁾ dieses vermutbare Zwischenprodukt bei keiner Umsetzung der Versuchsreihe isoliert werden; in jedem Falle verlief die Reaktion bis zum 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-2,3-dichlor-buten-2.

Dem 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-2,3-dichlor-buten-2 wurden zur Identifizierung durch Erhitzen mit Natriumäthylat in amyalkoholischer Lösung zwei Mole Chlorwasserstoff entzogen, wodurch das entsprechende 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-butatrien-1,2,3 erhalten wurde. (XV \rightarrow XVa.)

Der reduktive Einfluß der *Grignard*lösungen auf die Umlagerung der α,α -Di-(4-R-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthane zu den entsprechenden 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(R-phenyl)-2,3-dichlor-butenen-2 läßt sich wie folgt formelmäßig veranschaulichen:

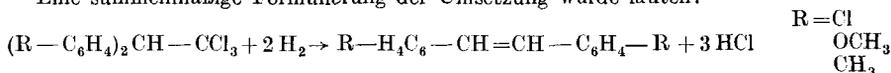


⁹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 3229 (1949). ¹⁰⁾ K. Brand und G. Wendel, J. pr. 115, 340 (1927); K. Brand und O. Horn, J. pr. 115, 351 (1927); K. Brand und W. Bausch, J. pr. 127, 231 (1930); K. Brand, O. Horn, W. Bausch, J. pr. 127, 240 (1930).

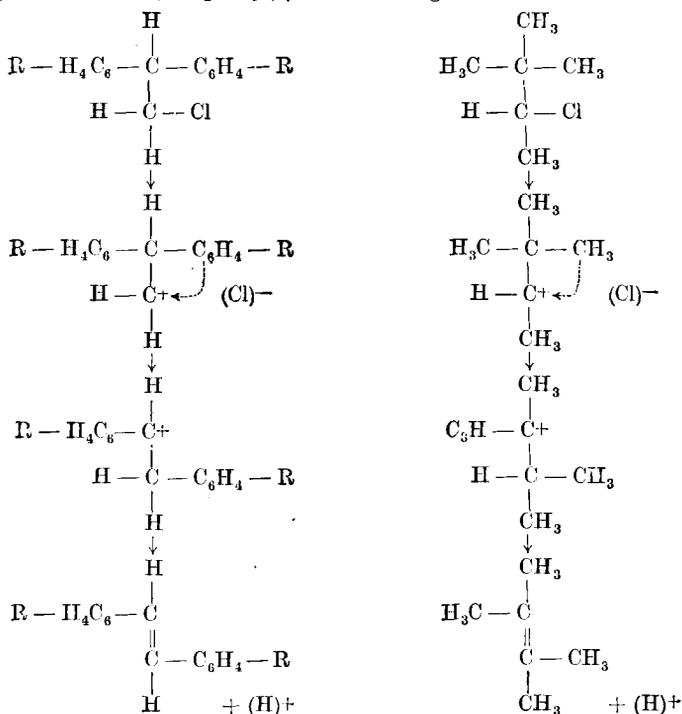
Die Bildung von substituierten Stilbenen aus *as*-Diaryl-trichlor-äthanen durch reduktive Einflüsse konnte verschiedentlich beobachtet werden.

*Elbs*¹¹⁾ reduzierte in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak und isolierte die entsprechenden Stilbene, *Brand*¹²⁾ fand sie bei der elektrolytischen wie bei der katalytischen Reduktion von *as*-Diaryl-trichlor-äthanen unter bestimmten Versuchsbedingungen ebenfalls auf.

Eine summenmäßige Formulierung der Umsetzung würde lauten:



Bei der Bildung von Stilbenderivaten aus α,α -Di-(4-R-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthanen muß gleichzeitig eine Umlagerung stattfinden. Sie kann auf einem der Benzilsäureumlagerung entgegengesetzten Vorgang, einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung¹³⁾ des aus dem Zwischenprodukt α,α -Di-(4-R-phenyl)- β -chlor-äthan gebildeten Kations beruhen¹⁴⁾.



Die entstandenen Stilbene liegen in der Transform oder doch fast ausschließlich in der Transform vor. Den Nachweis führte auf unsere Bitte hin *H. Luther*¹⁵⁾ mit Hilfe der Raman-Spektralanalyse am 4,4'-Dimethylstilben.

¹¹⁾ *K. Elbs, Förster, J. pr. 39, 299 (1889); E. Ter Meer, K. Elbs, Hoermann, J. pr. 39, 499 (1889); K. Elbs, J. pr. 47, 68 (1893).*

¹²⁾ *K. Brand, B. 46, 2941 (1913); K. Brand, G. Wendel, J. pr. 115, 335 (1927).*

¹³⁾ *G. Wagner Z. 31, 690 (1899); H. Meerwein, A. 405, 129 (1914); A. 417, 255 (1918); H. Meerwein, K. van Emster, B. 53, 1815 (1920); B. 55, 2500 (1922).*

¹⁴⁾ *J. Forrest, O. Stephenson, W. A. Waters, Soc. 1946, 333.*

¹⁵⁾ Herrn Privatdozent Dr. *Horst Luther* vom Institut für Chemische Technologie der Techn. Hochschule Braunschweig danken wir auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung.

Die variierenden Versuchsreihen waren notwendig, um festzustellen, ob die Reaktion bei Vorliegen verschiedenartiger Substituenten unterschiedlich oder ob sie immer im gleichen Sinne verlief*).

Über den Einfluß verschiedenartiger Mengen der Reaktionspartner gibt die beigefügte Tabelle 1 Aufschluß.

Als Lösungsmittel wurde nicht nur Äther, sondern auch Anisol verwendet.

Tabelle 1

Angewandt		Ergebnisse		
Mole DDT	Mole Grignard-reag.	Stoffe	Menge	Schmp.
0,01 = 3,5 g	0,01	α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β -dichlor-äthan	2,3 g	111°
		1,1,4,4-p, p', p'', p'''-Tetra-(chlor-phenyl)-2,3-dichlor-buten-2	0,11 g	227°
0,01 = 3,5 g	0,02	α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β -dichlor-äthan	2,1 g	111°
		1,1,4,4-p, p', p'', p'''-Tetra-(chlor-phenyl)-2,3-dichlor-buten-2	0,27 g	227°
0,01 = 3,5 g	0,04	α,α -Di-(4-chlor-phenyl)- β,β -dichlor-äthan	0,42 g	111°
		1,1,4,4-p, p', p'', p'''-Tetra-(chlor-phenyl)-2,3-dichlor-buten-2	0,36 g	227°
		4,4'-Dichlor-stilben	1,8 g	178°

Nach *Forrest*, *Stephenson* und *Waters*¹⁶⁾ greifen milde wirkende Reduktionsmittel DDT sonst nicht an, und derartige Umsetzungen und Umlagerungen beobachtet man an diesen *as*-Diaryl-trichlor-äthanen sonst nur unter dem Einfluß stärker wirkender Reduktionsmittel (*Brand*¹⁷⁾, *Forrest*¹⁸⁾).

Es erscheint daher bemerkenswert, daß *Grignard*reagenzien hier in gleicher Weise reduzierend wirken und damit Reaktionsprodukte entstehen, wie sie sonst nur unter energischeren Bedingungen zugänglich sind.

A. Lüttringhaus diskutierte gelegentlich eines Vortrages des einen von uns (A)¹⁹⁾ diese Befunde dahingehend, daß nach den Arbeiten von *Wittig* und *Gilman* vielleicht in der CCl_3 -Gruppe des DDT unter Ersatz eines Cl durch MgBr zunächst eine Austauschreaktion stattfindet und dieses „metallierte“ Primärprodukt dann einerseits mit einer zweiten Molekel DDT unter Austritt von MgBrCl zu dem gefundenen Tetrachlor-phenyl-butan-Derivat reagiert, andererseits durch eine intramolekulare „Umlagerung im Anion“ in 1,2-Dichlorphenyl-chlor-äthan übergehen kann, aus dem durch HCl-Abspaltung das gefundene Stilbenderivat resultieren würde.

* Anmerkung bei der Korrektur. In der Zwischenzeit erschien eine Arbeit von *E. J. Skerrett* und *D. Woodcock* (Soc. 1950, 2724, ref. Chem. Zentralbl. 1951, I, 2567) über die Herstellung einiger Analogon von „DDT“. In dieser Arbeit ist auch die Umsetzung von DDT und dem Toly-Analogen mit Methyl-Mg-Jodid beschrieben worden. Im ersteren Falle wurden unter den von diesen Autoren angewandten Bedingungen nur die beiden Stoffe III und V erhalten, im zweiten Falle als einziges Ergebnis die Substanz XI.

¹⁶⁾ J. Chem. Soc. London 1946, 333.

¹⁷⁾ l. c.

¹⁸⁾ l. c.

¹⁹⁾ Vgl. das Vortragsreferat Ang. Chemie 62, 91 (1950) mit Diskussionsbemerkung von *A. Lüttringhaus*.

Zur Überprüfung, ob die angenommene Primärreaktion stattfindet, ist es notwendig, nach dem der angewandten Grignardverbindung entsprechenden Halogenkohlenwasserstoff zu fahnden. Dazu muß die Reaktion mit Grignardreagenzien vorgenommen werden, die gut charakterisierbare Chlor-Kohlenwasserstoffe entstehen lassen würden, die nicht weiter verändert werden. Es ist oben schon gesagt worden, daß die Reaktion wahrscheinlich in verschiedenen Richtungen verläuft. Daher würde ein weiteres Studium der Reaktion sicher auch noch weitere Aufschlüsse bringen. Bei der Fahndung nach einem Chlorkohlenwasserstoff ist jedoch zu bedenken, daß durch Sekundärreaktionen bei Umsetzungen mit Grignardverbindungen aus den Grignardreagenzien meistens auch Di-Verbindungen, wie z. B. das „Diphenyl“, entstehen, das je nach den Reaktionsbedingungen sowohl aus dem Reagens wie aus dem intermediär gebildeten Chlorkohlenwasserstoff synthetisiert sein kann.

Versuchsteil

I. Versuche mit α, α -Di-(4-chlor-phenyl)- β, β, β -trichlor-äthan $C_{14}H_9Cl_5$ (DDT):

Bei den nachfolgenden Versuchen fand chemisch reines, nach der Vorschrift von O. Zeidler²⁰) erhaltenes α, α -Di-(4-chlor-phenyl)- β, β, β -trichlor-äthan (DDT)²¹) Anwendung, das beim Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 109° erhalten worden war.

Vorversuch: Es sollte das Verhalten einer Lösung von DDT in absolutem Äther gegenüber einer Grignardlösung beobachtet werden. Versetzte man das aus 0,25 g Magnesiumspänen (0,01 Mol) mit 1,5 g Methyljodid (0,01 Mol) in 20 cm³ absolutem Äther gebildete Grignardreagens nach dem Erkalten langsam und unter gutem Umschütteln mit einer Lösung von 3,5 g DDT (0,01 Mol) in 30 cm³ Äther, so trat unter Erwärmung und Gasentwicklung eine Reaktion ein, und die Lösung färbte sich gelblichgrün.

Versuch einer Umsetzung von DDT mit Methyl- bzw. Äthyl-magnesium-halogenid und Azeton (Benzoessäure-äthylester)

α) Mit Methyl-magnesium-jodid. Der aus 0,25 g Magnesiumspänen (0,01 Mol) und 1,5 g Methyljodid (0,01 Mol) in 20 cm³ Äther gebildeten Grignardlösung wurde nach dem Erkalten allmählich unter gutem Umschütteln die Lösung von 3,5 g DDT (0,01 Mol) in 30 cm³ Äther hinzugesetzt und die unter Erwärmung und Gasentwicklung eingetretene Reaktion durch 6stündiges Erhitzen beendet. Nach dem Abkühlen wurde mit Azeton versetzt und noch 6 Stdn. weiter erwärmt, dann das erkaltete Reaktionsprodukt, eine grünlichgelbe Lösung mit schmierigem Bodensatz, mit Eis und Ammoniumchloridlösung unter langsamen Umschwenken zersetzt und die bräunlichgrün gefärbte ätherische Schicht abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine von einem gelblichen Öl durchsetzte kristalline Masse, die sich bis auf einen kleinen Rest eines ungefärbten, fein kristallinen Rückstandes in Alkohol gut auflöste. Aus dieser Lösung kristallisierten große, durchscheinende Kristalle, die durch langsames Umkristallisieren aus Äther besonders gut ausgebildet erhalten wurden. Schmp. 111°. Misch.-Schmp. mit DDT: 89°. In Alkohol schwer löslicher Anteil aus Chloroform-Äthanol kleine, derbe, durchscheinende Kristalle vom Schmp. 227°.

β) Mit Äthyl-magnesium-bromid. Gleichartig verlaufend.

Versuch einer Umsetzung mit Methyl- bzw. Äthyl-magnesium-halogenid und Benzoessäure-äthylester

Die in gleicher Weise mit Methyl- bzw. Äthyl-magnesium-halogenid bereiteten Grignardreagenzien wurden nach dem Abkühlen mit Benzoessäure-äthylester versetzt und noch

²⁰) O. Zeidler, B. 7, 1181 (1874).

²¹) Das α, α -Di-(4-chlor-phenyl)- β, β, β -trichlor-äthan wird im folgenden kurz als DDT bezeichnet.

6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung und Eis, Abtrennen und Trocknen der Ätherschicht konnte nach dem Abdunsten des Äthers das Reaktionsprodukt als eine gelbbraune, ölarartige Flüssigkeit erhalten werden, die noch deutlich nach Benzoesäure-äthylester roch, nach dessen Entfernung in gleicher Weise und mit gleichem Ergebnis aufgearbeitet wurde.

Die jetzt berechnigte Annahme, weder mit Azeton noch mit Benzoesäure-äthylester eine Umsetzung der vorher dargestellten Reaktionslösung aus *Grignard*-Lösung und DDT herbeiführen zu können, machte den Versuch notwendig, die in den Vorversuchen aus DDT und *Grignard*reagenzien unter Gasentwicklung erhaltenen Lösungen aufzuarbeiten und aus ihnen etwa schon gebildete Reaktionsprodukte zu isolieren.

Analyse des entstehenden Gases: Genügende Gasmengen konnten erst beim Einsatz von 0,5 bis 1 g DDT erhalten werden. Nachweis durch Verbrennung zu CO_2 . (Orsat-Apparat „Kontrax“.) Analyse nach dem Absorptionsverfahren:

1. 32,4 cm^3 Gas, Kontraktion: 5,5 cm^3 , CO_2 -Absorption: 2,5 cm^3 .
 2. 21,3 cm^3 Gas, Kontraktion: 10,2 cm^3 , CO_2 -Absorption: 5,0 cm^3 .
- Ber.: Kontraktion (= 2 Vol.) und CO_2 -Absorption (= 1 Vol.)
 Gef.: (5,5 : 2,5 = 2,2 : 1 bzw. 10,2 : 5,0 = 2,04 : 1)

Es muß demnach Methan vorgelegen haben. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich auch in anderer Richtung, da die gebildeten Methanmengen zu den eingesetzten Mengen DDT nicht in äquivalenten Verhältnissen standen.

Die nach der Reaktionsgleichung



erforderliche Entstehung von Chlorionen konnte bei der Aufarbeitung nachgewiesen werden, indem die bei den Reaktionen sich bildenden und nach der Entfernung der Ätherlösungen im Kolben verbliebenen schmierig-kristallinen Rückstände nach dem Lösen in Wasser eindeutig positive Chlorionennachweise ergaben.

Umsetzungen von α, α -Diaryl- β, β, β -trichlor-äthanen mit *Grignard*-Reagenzien:

Die Aufarbeitung erfolgte stets in gleicher Weise durch Zusatz von Eis und Ammoniumchlorid (in manchen Fällen Schwefelsäure) zu der gelblichgrünen Reaktionslösung, die in den meisten Fällen schmierige Bodensätze enthielt. Aus den Ätherlösungen wurden meist ölige, mit Kristallen durchsetzte Rückstände erhalten, die durch fraktionierte Kristallisation in geeigneter Weise weiter verarbeitet wurden.

Umsetzung von DDT mit Methyl-magnesium-jodid

Eine aus 0,25 g Magnesiumspänen (0,01 Mol) und 1,5 g Methyljodid (0,01 Mol) in 20 cm^3 Äther bereitete *Grignard*lösung ließ man mit der Lösung von 3,5 g DDT (0,01 Mol) in 30 cm^3 Äther allmählich unter gutem Schütteln reagieren. Anschließend wurde 12 Stdn. erhitzt und wie oben angegeben aufgearbeitet. Der größte Teil des Reaktionsproduktes löste sich gut in heißem Alkohol und bildete daraus Kristalle vom Schmp. 111°. Sie zeigten sich identisch mit den in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Kristallen vom gleichen Schmp. (Keine Depression im Mischschmelzpunkt.) Ein hochschmelzendes Produkt (Schmp. 227°) konnte aus dem schwerer in Alkohol löslichen Anteil aus Chloroform-Äthanol erhalten werden: Keine Depression des Schmp. in Mischung mit dem hochschmelzenden Produkt der vorhergehenden Versuche.

Bei einem analog angesetzten Versuch mit Äthyl-magnesium-bromid (0,25 g Mg und 1,1 g C_2H_5Br = je 0,01 Mol. in 20 cm³ Äther) und DDT (3,5 g = 0,01 Mol) wurden die gleichen Endprodukte ermittelt.

Ausbeute: Substanz vom Schmp. 111° 2,1 g bzw. 2,3 g;
 Substanz vom Schmp. 227° 0,14 g bzw. 0,11 g.

Umsetzung von DDT mit Phenyl-magnesium-bromid

a) in Äther: Die *Grignard*-Lösung wurde aus 0,25 g Magnesiumspänen (0,01 Mol), 1,6 g Brombenzol (0,01 Mol) und 20 cm³ Äther unter Zusatz eines Körnchens Jod bereitet und nach dem Erkalten mit der Lösung von 3,5 g DDT (0,01 Mol) in 30 cm³ Äther umgesetzt. Erhitzungszeit: 16 Std. Gleiche Ergebnisse wie mit den beiden Alkyl-Mg-halogeniden.

b) in Anisol: Die aus 0,25 g Magnesiumspänen (0,01 Mol), 1,1 g Äthylbromid (0,01 Mol) und 20 cm³ Äther in der üblichen Weise bereitete und mit 20 cm³ wasserfreiem Anisol versetzte *Grignard*-Lösung wurde nach dem Erkalten in kleinen Anteilen unter gutem Umschütteln zu einer Lösung von 3,5 g DDT (0,01 Mol) in 40 cm³ Anisol hinzugegeben und zur Vollendung der Reaktion 18 Stdn. im Ölbad auf 120° erhitzt. Nach dem Zersetzen der abgekühlten Reaktionslösung mit Ammoniumchloridlösung und Eis mußte die Anisolschicht durch Wasserdampfdestillation vom Anisol befreit werden. Der Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt und in gleicher Weise aufgearbeitet.

Diese Versuche zeigten, daß der Zusatz von Azeton oder Benzoesäure-äthylester auf die Umsetzung keinerlei Einfluß ausübte, daß die Reaktion schon mit der Einwirkung der *Grignard*-Lösung auf DDT abgeschlossen und es gleichgültig war, welche *Grignardreagenzien* (Alkyl- oder Aryl-Mg-halogenide) und ob hoch- oder tief-siedende Lösungsmittel verwendet wurden.

In den folgenden Versuchen fand die *Grignard*-Lösung im Überschuß Anwendung, um den Verlauf bei anderen Äquivalenzverhältnissen zu überprüfen. Die *Grignardreagenzien* wurden in doppelter und vierfacher Menge zur Einwirkung gebracht.

Umsetzung von DDT mit Methyl- bzw. Äthyl-magnesium-halogenid im Überschuß (1 : 2)

Ließ man ein aus 0,5 g Magnesium (0,02 Mol) und 3,0 g Methyljodid (0,02 Mol) bzw. 2,2 g Äthylbromid (0,02 Mol.) in 40 cm³ Äther bereitetes *Grignardreagens* mit der Lösung von 3,5 g DDT (0,01 Mol) in 30 cm³ Äther reagieren, so trat eine starke Erwärmung unter heftiger Gasentwicklung ein. Nach längerem Erhitzen (22 bzw. 18 Stdn.) wurde wie oben angegeben aufgearbeitet. Die resultierende gelbliche, ölige, mit Kristallen durchsetzte Masse war größtenteils, jedoch nicht in dem gleichen Ausmaße wie bei den bisherigen Versuchen in heißem Äthanol leicht löslich.

Das aus dieser Lösung ausgeschiedene Rohkristallisat konnte nach dem Umlösen aus Äthanol oder Äther vornehmlich in großen, durchscheinenden Kristallen vom Schmp. 111° erhalten werden. Der in Alkohol schwer lösliche, unter diesen Reaktionsbedingungen etwa doppelt so große Anteil bestand, wie sich nach dem Umlösen aus Chloroform-Äthanol zeigte, aus Kristallen vom Schmp. 227°. Da die Reaktionsprodukte in Mischung mit den in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Stoffen keine Schmp.-Depressionen zeigten, war nur eine mengenmäßige Verschiebung eingetreten.

Die Ausbeute betrug bei der Umsetzung mit Äthyl-magnesium-bromid:

Substanz vom Schmp. 111° 2,1 g
 Substanz vom Schmp. 227° 0,27 g

und war beim Einsatz des Methylreagenzes an beiden Stoffen etwas höher.

Umsetzung von DDT mit Äthyl-magnesium-bromid
in großem Überschuß (1 : 4)

Das Reagens, bereitet aus 1 g Magnesium (0,04 Mol), 4,4 g Äthylbromid (0,04 Mol) und 40 cm³ Äther, wurde langsam aus einem Tropftrichter mit der Lösung von 3,5 g DDT (0,01 Mol) in 30 cm³ Äther versetzt. Es trat eine heftige Gasentwicklung unter starker Erwärmung ein. Nach 18stündigem Erhitzen und der üblichen Aufarbeitung (s. oben) wurde aus der gut getrockneten, gelblichgrünen, violett fluoreszierenden Ätherschicht durch Abdunsten des Lösungsmittels eine uneinheitliche gelbe, teils kristalline, teils schmierige Masse erhalten. Sie konnte wie in den vorhergehenden Versuchen durch Alkohol in einen größeren darin leicht- und einen geringeren darin schwer löslichen Anteil zerlegt werden. Der schwer lösliche Anteil zeigte nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Äthanol den Schmp. 227°. Der in Alkohol leicht lösliche Anteil ergab durch fraktionierte Kristallisation das in den vorhergehenden Versuchen nicht isolierte Hauptprodukt dieser Reaktionsbedingungen, das aus Chloroform-Äthanol in Blättchen vom Schmp. 178° kristallisierte. In nur geringer Menge konnte aus der alkoholischen Lösung das auch sonst erhaltene Produkt vom Schmp. 111° isoliert werden. Die Ausbeute betrug:

Substanz vom Schmp. 111° 0,42 g,
Substanz vom Schmp. 227° 0,36 g,
Substanz vom Schmp. 178° 1,8 g.

Durch diese Versuche konnte nachgewiesen werden, daß bei Anwendung der *Grignardreagenzien* im Überschuß eine Verschiebung in den Ausbeuten der entstehenden Stoffe eintritt. Verwendet man DDT und *Grignardreagenz* im Verhältnis 1 : 2, wird das höher schmelzende Butenderivat in größerer Ausbeute erhalten, beim Umsatz im Verhältnis 1 : 4 ist die Umlagerungsreaktion zum Stilbenderivat (Schmp. 178°) bevorzugt, ja kann auf Kosten des Dichloräthanderivates vom Schmp. 111° beträchtliches Ausmaß annehmen, während die Ausbeute an dem Butenderivat vom Schmp. 227° nicht geschmälert erscheint.

Identifizierung der erhaltenen Reaktionsprodukte

α, α -Di-(4-chlor-phenyl)- β, β -dichlor-äthan²²). C₁₄H₁₀Cl₄

Die Kristalle vom Schmp. 111° erwiesen sich als α, α -Di-(4-chlor-phenyl)- β, β -dichlor-äthan. Sie lösten sich gut in organischen Lösungsmitteln und wurden aus Äther oder Äthanol als farblose, durchscheinende, derbe Prismen erhalten. (Smpp. *Forrest* 111°; *Müller* 111°).

Weitere Identifizierung erfolgte durch Überführung in α, α -Di-(4-chlor-phenyl)- β -chlor-äthylen. C₁₄H₉Cl₃ vom Schmp. 68° (*Forrest* 68°).

C₁₄H₁₀Cl₄ (Mol.-Gew. 320,049) Ber.: Cl 44,31; Gef.: Cl 44,17

und in das

α, α -Di-(4-chlor-3-nitro-phenyl)- β, β -dichlor-äthan²³)

Bei einer Halogenbestimmung nach *Carius* wurde α, α -Di-(4-chlor-phenyl)- β, β -dichlor-äthan mit rauchender Salpetersäure 12 Stdn. im Bombenrohr auf 220° erhitzt. Die Substanz war bei dieser zu niedrig gehaltenen Temperatur nicht zerstört worden. Sie konnte abgesaugt und aus Äthanol rein erhalten werden. Schwach gelb gefärbte, stickstoffhaltige prismatische Nadeln vom Schmp. 178°, die als α, α -Di-(4-chlor-3-nitro-phenyl)- β, β -dichlor-äthan erkannt wurden. (Smpp. *Bullenberg* 177—178°; *Forrest* 176°.)

²²) *J. Forrest, O. Stephenson und W. A. Waters, Soc. 1946, 333; P. Müller, Helv. 29, 1576 (1946).*

²³) *W. P. Bullenberg, A. 279, 325 (1894); Forrest, O. Stephenson, W. A. Waters, Soc. 1946, 333.*

1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlor-buten-2²⁴)

Das durch die Einwirkung der Grignardlösung auf DDT erhaltene hochschmelzende Produkt erwies sich, nachdem richtungsweisend der Chlorgehalt und das Molekulargewicht bestimmt waren, als 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlor-buten-2²⁴) vom Schmp. 229° (Essigester). Aus Chloroform oder Chloroform-Äthanol derbe, glänzende, farblose, bei 227° (*Brand* 229°) schmelzende Kristalle, die sich gut in Chloroform, Benzol, Toluol, schwerer in heißem Essigester, sehr schwer in Azeton und kaum in Äthanol und Methanol lösten. Die stereoisomere Form konnte nicht isoliert werden.

$C_{28}H_{18}Cl_6$ (Mol. Gew. 567,168) Ber.: Cl 37,50; Gef.: Cl 37,36
Ber.: Mol.-Gew. 567,168
Gef.: Mol.-Gew. 551,2 (551,28) (nach *Rast*).

Als die Substanz noch unbekannt war und der Versuch, durch eine Bromaddition eine Entscheidung über ihre Identität herbeizuführen, mißlang, wurde im Zusammenhang mit der Bestimmung des Chlorgehaltes und des Molekulargewichtes zur Bestätigung der Identität die Überführung in das in orangefarbenen Nadelchen vom Schmp. 288° (*Z.*) kristallisierende

1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3²⁴)

$C_{28}C_{16}Cl_4$ nach *K. Brand* und *W. Bausch* vorgenommen (Smp. *Brand* 288°). Die Identifizierung der Substanz vom Schmp. 178° als 4,4'-Dichlorstilben (Schmpp. *E. Späth*²⁵) 177°, *Forrest*²⁵) 178°) gelang durch die Chlorbestimmung

$C_{14}H_{10}Cl_2$ (Mol.-Gew. 249,135) Ber.: Cl 28,46; Gef.: Cl 28,38

und die Überführung in α,β -Dibrom-4,4'-dichlorstilben vom Schmp. 229° (*Späth* 226—227°, *Forrest* 229°).

II. Versuche mit α,α -Di-(4-methoxy-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan²⁶) $C_{16}H_{15}O_2Cl_3$, Mol.-Gew. 345, 653

Das als Ausgangsmaterial dienende α,α -Di-(4-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan²⁷) $C_{14}H_{11}O_2Cl_3$ war durch Kondensation von Chloral und Phenol in einem Gemisch von Essigsäure und konz. Schwefelsäure (1 : 1) bei 20° leicht zugänglich. Aus Benzol-Äthanol farblose Nadeln, die bei 206° unter Zersetzung schmolzen, gut löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und wäßrigem Alkali, wenig in Benzol (Smpp. *Ter Meer* 202°; *Frankfurter* 212°; *Stephenson* 206°).

Methylierung von α,α -Di-(4-oxyphenyl)- β,β,β -trichlor-äthan

3,2 g α,α -Di-(4-oxyphenyl)- β,β,β -trichlor-äthan (0,01 Mol) wurden in einer Glasstopfenflasche in 0,8 g Natriumhydroxyd (0,02 Mol) und 20 cm³ Wasser gelöst. Von 2,6 g Dimethylsulfat (0,02 Mol) wurde zunächst etwa der dritte Teil auf einmal hinzugefügt und kräftig umgeschüttelt. Unter Erwärmung setzte die Methylierung ein. Nach etwa 5 Min. folgte das zweite Drittel des Dimethylsulfats mit nachfolgendem Schütteln und in kurzem Abstand der Rest. Aus der anfangs rötlich gefärbten Lösung setzte sich allmählich eine gelbliche, ölige Masse am Boden ab. Sobald die darüberstehende wäßrige Lösung nicht mehr alkalisch reagierte, wurde eine halbe Stunde am Rückfluß auf dem Wasserbade zur Vollendung der Reaktion erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb eine gelb gefärbte ölige Masse zurück, aus der allmählich strahlige angeordnete, derbe, nadelförmige Prismen auskristallisierten. Aus Äthanol derbe, durch-

²⁴) *K. Brand* und Mitarbeiter, J. pr. 127, 231, 234, 240 (1930).

²⁵) *E. Späth*, M. 35, 473 (1914); *J. Forrest*, *O. Stephenson* und *W. A. Waters*, Soc. 1946, 334.

²⁶) *K. Elbs*, J. pr. 47, 68 (1893); *P. Fritsch* und *F. Feldmann*, A. 306, 77 (1899); *G. B. Frankfurter* und *W. Kritchevsky*, Am. Soc. 36, 1522 (1914); *K. Brand*, B. 46, 2939 (1913); *K. Brand* und *Matsui*, B. 46, 2949 (1913); *O. Stephenson*, *W. A. Waters*, Soc. 1946, 339.

²⁷) *E. Ter Meer*, B. 7, 1201 (1874); *K. Elbs*, J. pr. 47, 60 (1893); *G. B. Frankfurter*, *W. Kritchevsky*, Am. Soc. 36, 1520 (1914); *O. Stephenson*, *W. A. Waters*, Soc. 1946, 339.

scheinende, drusenartig angeordnete Prismen vom Schmp. 89° (Smpp. *Elbs* 92°; *Fritsch* 89°; *Frankfurter* 78°; *Stephenson* 92°).

$C_{16}H_{15}O_2Cl_3$ (Mol.-Gew. 345,653) Ber.: Cl 30,77; Gef.: Cl 30,63

Umsetzung mit Äthyl-magnesium-bromid im Überschuß (1 : 2)

Aus 0,5 g Magnesium (0,02 Mol) und 2,2 g Äthylbromid (0,02 Mol) in 30 cm³ Äther wurde unter Zusatz eines Körnchens Jod eine *Grignard*-Lösung bereitet, die nach dem Abkühlen unter gutem Schütteln langsam mit der Lösung von 3,5 g α,α -Di-(4-methoxy-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan (0,01 Mol) in 40 cm³ Äther versetzt wurde. Es trat Erwärmung unter heftiger Gasentwicklung ein. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 10 Stdn. erhitzt und die gelbbraun gefärbte Lösung, wie beim DDT angegeben, aufgearbeitet.

Die Ätherschicht hinterließ nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels eine gelbliche, uneinheitliche Kristallmasse. Aus dem in Alkohol gut löslichen Anteil schieden sich schwachgelbliche Kristalle vom Schmp. 111° ab. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bildeten sich sternförmig gelagerte Prismen vom Schmp. 114°. Der in Alkohol schwer lösliche Rückstand wurde mit Chloroform behandelt. Aus Chloroform-Äthanol kristallisierten derbe, durchscheinende Kristalle vom Schmp. 182°.

Der geringe, in Äther nicht lösliche und bereits anfangs abfiltrierte Anteil kristallisierte aus heißem Chloroform in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 212°.

Versuch einer Umsetzung mit Äthyl-magnesium-bromid
in großem Überschuß

Die *Grignard*-Lösung aus 1,0 g Magnesiumspänen (0,04 Mol) und 4,4 g Äthylbromid (0,04 Mol) in 60 cm³ Äther wurde mit der Lösung von 3,5 g α,α -Di-(4-methoxy-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan (0,01 Mol) in 30 cm³ Äther zur Reaktion gebracht. Aus der Reaktionsmasse wurden die gleichen Produkte isoliert wie bei der vorstehenden, mit einer geringeren Menge Äthyl-magnesium-bromid-Lösung durchgeführten Umsetzung. Lediglich die Ausbeute an den hochschmelzenden Kristallen von 212° war erhöht.

Identifizierung der erhaltenen Reaktionsprodukte

Die Kristalle vom Schmp. 114° erwiesen sich als das in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln gut lösliche α,α -Di-(4-methoxy-phenyl)- β,β -dichlor-äthan. Aus Äthanol sternförmig angeordnete Kristalle vom Schmp. 114° (*Wiechell* 113°, *Brand* 113—114°²⁸).

$C_{16}H_{16}O_2Cl_2$ (Mol.-Gew. 311,204) Ber.: Cl 22,79; Gef.: Cl 22,44

Nach längerem Kochen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade konnte α,α -Di-(4-methoxy-phenyl)- β -chlor-äthylen²⁸, $C_{16}H_{15}O_2Cl$, vom Schmp. 80° isoliert werden, das sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe löste (Smpp. *Wiechell* 76°; *Brand* 80—81°).

Die Substanz vom Schmp. 182° erwies sich als

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(methoxy-phenyl)-2,3-dichlorbuten-2²⁹)

Es kristallisierte aus Chloroform-Äthanol in durchscheinenden, derben Kristallen, aus Eisessig in Blättchen und löste sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig und sehr schwer in Methanol und Äthanol. Mit konz. Schwefelsäure färbte es sich violettrot. Die stereoisomere Form dieser Substanz wurde nicht isoliert.

$C_{32}H_{30}O_4Cl_2$ (Mol.-Gew. 549,477) Ber.: Cl 12,91; Gef.: Cl 12,90

Ber.: Mol.-Gew. 549,477

Gef.: Mol.-Gew. 537,3 (568,86) (*Rast*).

Die weitere Identifizierung gelang durch Überführung in die langen feinen, gelben Nadelchen des

²⁸) *H. Wiechell*, A. 279, 337 (1894); *K. Brand*, B. 46, 2942 (1913).

²⁹) *K. Brand* und *F. Kercher*, B. 54, 2012 (1921); *K. Brand* und *O. Horn*, J. pr. 115, 351 (1927).

1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(methoxy-phenyl)-butatriens-1,2,3³⁰⁾
vom Schmp. 242° (*Brand* 242°).

Das 4,4'-Dimethoxy-stilben³¹⁾, C₁₆H₁₆O₂
kristallisierte aus heißem Chloroform in schillernden Blättchen vom Schmp. 212° (*Elbs* 205°; *Wiechell* 212°; *Kopp* 211°; *Brand* 212°)

Es war sublimierbar und löste sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe. Ein Halogengehalt konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bromierung in Chloroform führte zu α,β -Dibrom-4,4'-dimethoxy-stilben³²⁾, C₁₆H₁₆O₂Br₂, das in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 145° kristallisierte (*Smpp. Wiechell* 145°; *Brand* 145°).

C₁₆H₁₆O₂Br₂ (Mol.-Gew. 400,122) Ber.: Br 39,95; Gef.: Br 39,92

III. Versuche mit α,α -Di-(4-methyl-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan³³⁾
C₁₆H₁₅Cl₃ (Mol.-Gew. 313, 653)

Die in der üblichen Weise aus Toluol und Chloralhydrat mit Schwefelsäure kondensierte Ausgangssubstanz kristallisierte aus Äther-Äthanol in schönen durchscheinenden farblosen Kristallen vom Schmp. 90° (*Fischer* 89°; *Harris, Frankfurter* 89°; *Stephenson* 92°).

Umsetzung mit Äthyl-magnesium-bromid in großem Überschuß

Die *Grignard*-Lösung wurde aus 1,0 g Magnesiumspänen (0,04 Mol) und 4,4 g Äthylbromid (0,04 Mol) in 60 cm³ Äther bereitet und nach dem Erkalten langsam unter wiederholtem Umschütteln mit der Lösung von 3,2 g α,α -Di-(4-methyl-phenyl)- β,β,β -trichlor-äthan (0,01 Mol) in 30 cm³ Äther versetzt. Die Reaktion setzte sofort unter Erwärmung und heftiger Gasentwicklung ein. Zum Abschluß wurde 16 Stdn. erhitzt und die Reaktionslösung wie in den übrigen Versuchen aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine gelbliche, kristalline, teilweise ölige Masse. Durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol konnten drei verschiedene Produkte isoliert werden. Ein in Alkohol leicht löslicher Anteil blieb teilweise als gelbes Öl zurück. Beim Umkristallisieren aus Chloroform-Äthanol zeigten sich derbe, durchscheinende, nadelförmige Prismen vom Schmp. 80°. Ein weiterer Anteil der Reaktionsmasse kristallisierte aus heißem Alkohol in feinen langen Nadeln, aus Chloroform-Äthanol in durchscheinenden dünnen Blättchen vom Schmp. 180°. Ein in Alkohol verhältnismäßig schwer löslicher Anteil bildete aus Chloroform-Äthanol farblose, große Kristalle vom Schmp. 195°. In Mischung mit den Kristallen vom Schmp. 180° ergab sich eine Depression des Schmp. auf 169°. Ebenso konnte durch den Mischschmelzpunkt erwiesen werden, daß das Produkt mit dem Schmelzpunkt 80° nicht identisch war mit der Ausgangssubstanz.

Identifizierung der erhaltenen Verbindungen

α,α -Di-(4-methyl-phenyl)- β,β -dichlor-äthan³⁴⁾

war in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln löslich und schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform-Äthanol bei 80° (*Smpp. Buttenberg* 80°, *Brand* 80°)

C₁₆H₁₆Cl₂ (Mol.-Gew. 279,204) Ber.: Cl 25,40; Gef.: Cl 25,32

Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade ging die Substanz unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das α,α -Di-(4-methyl-phenyl)- β -chlor-

³⁰⁾ *K. Brand* und *F. Kercher*, *B.* 54, 2007 (1921); *K. Brand* und *O. Horn*, *J. pr.* 115, 369 (1927).

³¹⁾ *K. Elbs*, *J. pr.* 47, 68 (1893); *K. Kopp*, *B.* 25, 603 (1892); *H. Wiechell*, *A.* 279, 341 (1894); *K. Brand*, *B.* 46, 2939 (1913).

³²⁾ *H. Wiechell*, *A.* 279, 341 (1894); *K. Brand*, *B.* 46, 2939 (1913).

³³⁾ *O. Fischer*, *B.* 7, 1191 (1874); *G. B. Frankfurter*, *W. Kritchevsky*, *Am. Soc.* 36, 1518 (1914); *E. F. Harris*, *G. B. Frankfurter*, *Am. Soc.* 48, 3146 (1926); *O. Stephenson*, *W. A. Waters*, *Soc.* 1946, 239.

³⁴⁾ *W. P. Buttenberg*, *A.* 279, 334 (1894).

äthylen³⁵), $C_{16}H_{15}Cl$, vom Schmp. 67° über, das sich in konz. Schwefelsäure tief orange löste (Smpp. *Buttenberg* 67° ; *Brand* 67°).

Als

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(methyl-phenyl)-2,3-dichlorbuten-2³⁶)

$C_{32}H_{30}Cl_2$, erwies sich der in Alkohol schwer lösliche Anteil des Reaktionsgemisches. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform-Äthanol schmolzen die derben, farblosen Kristalle bei 195° (Smp. *Brand* 193—194°).

Sie lösten sich gut in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin, schwerer in Azeton und Essigester und sehr schwer in Methanol und Äthanol. Die stereoisomere Form dieser Substanz wurde nicht isoliert.

$C_{32}H_{30}Cl_2$ (Mol.-Gew. 485,477) Ber.: Cl 14,61; Gef.: Cl 14,65

Die Substanz wurde zur weiteren Identifizierung in das

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(methyl-phenyl)-butatrien-1,2,3, $C_{32}H_{28}$,

übergeführt, das nach Umkristallisieren aus Chloroform-Äthanol in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 242° erhalten wurde (*Brand* 242°).

4,4'-Dimethyl-stilben, $C_{16}H_{16}$,³⁷)

wurde aus Chloroform-Äthanol in dünnen Blättchen vom Schmp. 180° erhalten (*Elbs* 179—180°; *Buttenberg* 176—177°; *Brand* 179°; *Späth* 178°).

Die Kristalle waren sublimierbar, und Halogen konnte in ihnen nicht nachgewiesen werden. Nach dem Schütteln einer Lösung in Chloroform mit Brom wurde α,β -Dibrom-4,4'-dimethyl-stilben, $C_{16}H_{16}Br_2$, vom Schmp. 208° isoliert (*Elbs*, *Brand*, *Späth* 207—208°).

$C_{16}H_{16}Br_2$ (Mol.-Gew. 368,122) Ber.: Br 43,42; Gef.: Br 43,42.

³⁵) *K. Brand*, B. 46, 2941 (1913).

³⁶) *K. Brand*, *G. Wendel*, J. pr. Chem. 115, 340 (1927).

³⁷) *K. Elbs* und *Förster*, J. pr. 39, 299 (1889); *K. Elbs*, J. pr. 47, 46 (1893); *W. P. Buttenberg*, A. 279, 337 (1894); *K. Brand*, B. 46, 2941 (1913); *E. Späth*, M. 35, 470 (1914).

1164. H. Thies

Über die Gesetzmäßigkeiten der Adsorption von Alkaloidsalzen an Aluminiumoxyd

II. Mitteilung: Der Anionenaustausch an Aluminiumoxyd

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Eingegangen am 9. September 1951)

In der I. Mitteilung¹⁾ ist über das Verhalten der Basenanteile von Alkaloidsalzen gegenüber alkalihaltigem, sog. „basischem“ Aluminiumoxyd berichtet worden. Dabei hat sich ergeben, daß diese Basenanteile vom Aluminiumoxyd nicht adsorptiv gebunden, sondern aus ihrer Salzbindung in Freiheit gesetzt und als Niederschlag abgeschieden werden, wenn ihre Löslichkeitsgrenze überschritten ist. Dieser Vorgang ist die Folgereaktion eines H^+ - und OH^- -Austausches an den austauschfähigen $=AlOH$ -Gruppen des Adsorbens, bei dem zunächst H^+ -Ionen der Lösung gegen Na^+ -Ionen des Aluminiumoxyds und anschließend OH^- -Ionen des Aluminiumoxyds gegen Anionen der Lösung ausgetauscht werden. Auffallend ist dabei,

¹⁾ *H. Thies* u. *S. Zauner*: diese Z. 235 191 (1952).