

222<sup>o</sup>. Die Hydrierung wurde wie oben mit Palladium und Hydrazin-Hydrat in alkalischer Lösung vorgenommen. Dabei tritt gleichzeitig Bildung des Xanthonringes ein, so daß man auch hier Benzoxanthon-carbonsäure erhält.

#### Darstellung von Oxy-binaphthylenoxyd (IV).

35 g Binaphthol werden in 400 ccm 10-proz. Natronlauge unter Erwärmen gelöst und auf etwa 0<sup>o</sup> abgekühlt. Ferner kühlt man eine Lösung von 48 g Ferricyankalium in 400 ccm Wasser, denen man 250 ccm Alkohol zugemischt hat, in einem großen Scheidetrichter ebenfalls auf etwa 0<sup>o</sup> ab. Nachdem in den Scheidetrichter noch einige Stücke Eis gegeben wurden, setzt man die Binaphthol-Lösung portionsweise zur Ferricyankalium-Lösung wobei jedesmal kräftig durchgeschüttelt wird. Die Temperatur muß mit Eis auf etwa 0<sup>o</sup> gehalten werden. Das gesamte Binaphthol muß man in etwa 5 Min. zufügen, worauf noch weitere 5 Min. geschüttelt wird. Dabei entsteht ein feinkörniger, schmutzig-violetter Niederschlag von Dehydrooxybinaphthylenoxyd (VI). Nun werden 400–600 ccm Äther zugegeben, und es wird nochmals kräftig durchgeschüttelt. Dann läßt man die Schichten sich trennen, was meistens nur unvollkommen vor sich geht. Die ätherische Lösung, die noch ziemlich viel von der wäßrigen Suspension enthält, wird durch ein großes trocknes Faltenfilter rasch filtriert und sofort mit 100–200 ccm Eisessig und viel Zinkstaub versetzt. Auf dem Wasserbade destilliert man den Äther ab und versetzt mit Zinkstaub, bis die Lösung hell gelbgrün wird. Die abgekühlte Eisessig-Lösung wird nun in einem Kolben, der viel Eiswasser enthält und kräftig geschüttelt wird, einfiltriert. Hierbei scheidet sich das Oxy-binaphthylenoxyd in hellgrünen Flocken ziemlich rein ab. Diese werden, um Oxydation an der Luft zu vermeiden, möglichst unter Aufblasen von Kohlensäure abgesaugt, gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute bis zu 60%.

### 85. Ernst Müller und Franz Hüther: Über Halogenverbindungen der Butan-Reihe.

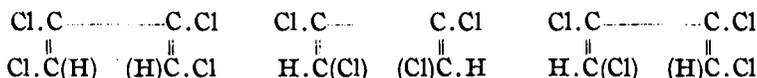
(Eingegangen am 15. Januar 1931.)

Bei der Darstellung von Trichlor-äthylen aus Tetrachloräthan durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhält man außer dem Trichlor-äthylen einen noch höhersiedenden Anteil, den sog. „Tri-Nachlauf“, von dem uns durch die Dr. Alexander Wacker-Werke, Gesellschaft für elektrochemische Industrie, München, liebenswürdigerweise eine größere Menge zur Untersuchung überlassen wurde. Wir nahmen diese vor in der Annahme, daß sich in diesem Nachlauf bisher noch unbekannte Halogenkohlenwasserstoffe finden würden.

„Tri-Nachlauf“ wurde einer wiederholten sorgfältigen, fraktionierten Destillation unterworfen, bei der, außer einer Anzahl nicht einheitlich siedender Fraktionen, nur ein einziger, bei 67–68<sup>o</sup>/10 mm konstant siedender Anteil erhalten wurde. Es handelt sich bei dem „Tri-Nachlauf“ also im wesentlichen um ein Gemisch vieler Substanzen. Vor allem wurde gefunden, daß sich das beigemengte Hexachlor-äthan, CCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, durch fraktionierte Destillation nicht entfernen läßt, da es aus allen Fraktionen nach längerem

Stehen auskristallisierte (Schmp. 185°, subl.). Die einheitlich bei 67–68° (10 mm) siedende Flüssigkeit hatte unter Atmosphärendruck einen Sdp. von 188°. Durch die Analyse und ihre Eigenschaften erwies sie sich als 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3). Der Beweis für die Formel CH(Cl):C(Cl).C(Cl):CH(Cl) wird später erbracht werden.

Außer diesem flüssigen 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) vom Sdp. 188° wurde auch ein festes Tetrachlor-butadien erhalten, dem ebenfalls die Formel CH(Cl):C(Cl).C(Cl):CH(Cl) zugeschrieben werden muß. Offenbar lagen zwei der drei möglichen stereoisomeren Formen des 1.2.3.4-Tetrachlor-butadiens-(1.3) vor:



analog den von H. Stobbe<sup>1)</sup> aufgefundenen drei isomeren Formen der Dibenzal-bernsteinsäure. Eine nähere Bestimmung der Konfiguration der einzelnen Isomeren war nicht möglich.

Das flüssige Tetrachlor-butadien vom Sdp. 188° wurde von uns auch aus dem später näher beschriebenen 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan durch Abspaltung von 2 HCl erhalten: CHCl<sub>2</sub>.CH(Cl).CH(Cl).CHCl<sub>2</sub> -- 2 HCl = CH(Cl):C(Cl).C(Cl):CH(Cl). Wäre die Reaktion nach folgender Formel: CHCl<sub>2</sub>.CH(Cl).CH(Cl).CHCl<sub>2</sub> -- 2 HCl = CCl<sub>2</sub>:CH.CH:CCl<sub>2</sub> verlaufen, dann hätte 1.1.4.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) entstehen müssen, das 1 Mol. Chlor unter Bildung von 1.1.1.4.4.4-Hexachlor-buten-(2) angelagert hätte. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sollte diese Verbindung in Fumar- oder Maleinsäure übergehen, entsprechend der von Auwers und Wiesebach<sup>2)</sup> beschriebenen Reaktion, bei welcher aus 1.1.1-Trichlor-crotonsäure mittels konz. Schwefelsäure Fumarsäure erhalten wurde. Bei unseren Versuchen wurde aus Tetrachlor-butadien-(1.3) und Chlor wohl ein Hexachlor-buten-(2) erhalten, das jedoch mit konz. Schwefelsäure weder Salzsäure-Gas abspaltete, noch Fumarsäure lieferte.

Die nicht einheitlich siedenden Anteile der Destillation des „Tri-Nachlaufs“ wurden längere Zeit auf –18° abgekühlt. Dabei schieden sich aus sämtlichen Fraktionen farblose Krystalle vom Schmp. 50° ab. Die Analyse ergab die Formel C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>, die Molekulargewichts-Bestimmung entsprach der Zusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Für eine solche Verbindung sind 8 Formeln von Tetrachlor-butadienen und 2 ringförmige denkbar. Die Bestimmung der Molekularrefraktion bewies das Vorhandensein von 2 Doppelbindungen. Eine ringförmige Verbindung lag also nicht vor. Einen unsymmetrischen Bau macht die Entstehung der beiden Verbindungen aus dem *symm.* Tetrachlor-äthan recht unwahrscheinlich. Nun war es trotz vieler Versuche nicht möglich, die beiden Tetrachlor-butadiene etwa mittels Chlors in Oktachlor-butane überzuführen. Stets ging die Reaktion nur bis zum Hexachlor-buten. Auch bei der Einwirkung von Brom konnte nur ein Dibrom-tetrachlor-buten erhalten werden, was auf zwei konjugierte Doppelbindungen schließen läßt. Von den 3 *symm.* isomeren Tetrachlor-butadienen konnte also nur noch das 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) in 2 stereoisomeren Formen vorliegen. Der mit Brom erhaltene Stoff schmolz

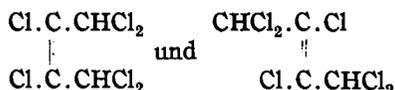
<sup>1)</sup>Verhandl. Versamml. Dtsch. Naturforsch. u. Ärzte 1899, 88–90 oder C. 1900, II 561.

<sup>2)</sup>B. 56, 728 [1923].

bei 105° und hatte die Summenformel  $C_4H_2Cl_4Br_2$ , entsprechend der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung. Er war seiner Entstehung aus 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien entsprechend also 1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten.

Die Anlagerung von Chlor an das feste Tetrachlor-butadien verlief bedeutend träger. Die Reaktion trat ohne merkliche Erwärmung erst im Laufe vieler Stunden ein. Es bildete sich 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2),  $CHCl_2.C(Cl):C(Cl).CHCl_2$ , vom Schmp. 80°.

Theoretisch sind zwei 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butene-(2) möglich, eine *cis*- und eine *trans*-Form, analog der Malein- und Fumarsäure:



Tatsächlich erhielten wir auch die beiden Hexachlor-butene. Bei der Anlagerung von Chlor an das feste Tetrachlor-butadien entstand das feste und entsprechend aus dem flüssigen Tetrachlor-butadien mit Chlor flüssiges 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2). Dieses siedet bei 97—98°/10 mm. Die beiden isomeren Hexachlor-butene wurden auch aus dem mit Chlor behandelten „Tri-Nachlauf“ gewonnen<sup>3)</sup>. Die drei krystallisierten Verbindungen, das feste Tetrachlor-butadien, das feste Hexachlor-buten, sowie das Dibrom-tetrachlor-buten zeichnen sich durch angenehm aromatischen Geruch und sehr gutes Krystallisations-Vermögen aus.

Um festzustellen, ob das 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien schon im rohen „Tri-Nachlauf“ enthalten war, oder ob es sich erst bei der oftmals wiederholten fraktionierten Destillation unter Abspaltung von Chlor gebildet hatte, wurde roher „Tri-Nachlauf“ mit Brom versetzt. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit stark, und beim Abkühlen krystallisierten beträchtliche Mengen des Dibrom-tetrachlor-butens vom Schmp. 105° aus.

Dieses 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2) läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt bis gegen 210°, so spaltet es Brom ab, das sofort beim Abkühlen an die zurückbleibende Substanz wieder angelagert wird, wenn man die Brom-Dämpfe nicht durch Einblasen eines indifferenten Gases entfernt. Tut man dies, so bleibt das feste Tetrachlor-butadien vom Schmp. 50° zurück. Diese Abspaltung von Brom aus dem Dibrom-tetrachlor-buten gelang ebenso glatt durch Erhitzen in alkohol. Lösung mit verkupferem Zink.

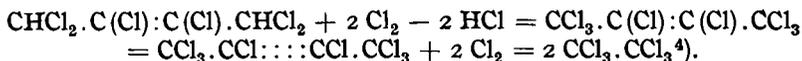
Da bei der Einwirkung von Brom auf den rohen „Tri-Nachlauf“ viel mehr als die berechnete Menge Brom verbraucht wurde, sind darin wohl noch andere ungesättigte Verbindungen enthalten, die jedoch nicht rein dargestellt werden konnten, da sich beim Destillieren der Flüssigkeit im Vakuum immer Brom abspaltete.

Entsprechend der Einwirkung von Brom verlief die Reaktion von „Tri-Nachlauf“ mit Chlor. Als festes Reaktionsprodukt wurde dabei 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten vom Schmp. 80° gewonnen, das ja auch aus festem 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien durch Anlagerung von Chlor entsteht. Im Gegensatz zum Dibrom-tetrachlor-buten zersetzt es sich beim

<sup>3)</sup> Über stereoisomere Halogen-butene vergl. auch Griner, Compt. rend. Acad. Sciences 117, 553 [1893].

Erhitzen auf über 200° nicht. Jedoch konnte bei ihm das Chlor, entsprechend wie beim Dibromid, mit verkupferem Zink in alkohol. Lösung unter Rückbildung von 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien vom Schmp. 50° abgespalten werden.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1.4-Dibrom-tetrachlor-buten-(2) in Tetrachlorkohlenstoff wurde das Brom durch Chlor verdrängt; bei längerem Einleiten von Chlor wurden noch die letzten beiden Wasserstoffatome ersetzt und schließlich Hexachlor-äthan gebildet. Man muß also annehmen, daß ein zunächst entstandenes Oktachlor-buten-(2) unbeständig ist, an der Doppelbindung auseinanderbricht und sich an die freigewordenen Bindungen je zwei Chloratome anlagern:



Das flüssige 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2), das aus dem flüssigen Rest des mit Chlor behandelten „Tri-Nachlaufes“ durch gebrochene Destillation gewonnen und analysiert wurde, ist im Gegensatz zu dem entsprechenden, wegen seiner Zersetzlichkeit bei der Destillation nicht erhaltenen, flüssigen 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2) beim Kochen sehr beständig. Entsprechend verhielten sich die festen Formen der beiden Verbindungen.

Während konz. Salpetersäure mit dem „Tri-Nachlauf“ nicht in Reaktion trat, wirkte rauchende Salpetersäure um so heftiger darauf ein. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches krystallisierte eine gelblich weiß gefärbte Substanz aus, die nach dem Umlösen aus Eisessig vollkommen farblos war und bei 131° schmolz. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben als Bruttoformel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einleiten von Stickstoffdioxid in den „Tri-Nachlauf“ erhalten. Daß es sich bei dieser Substanz um eine Verbindung des Butens-(2) handelte, wurde dadurch bewiesen, daß auch ganz reines 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) bei der Einwirkung von  $\text{NO}_2$  die Substanz vom Schmp. 131° lieferte. Nachstehend aufgeführte Formeln kommen für diese Verbindung in Betracht:

- I.  $\text{CH}(\text{Cl})(\text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{Cl})(\text{NO}_2)$ ;
- II.  $\text{CH}(\text{Cl})(\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{Cl})(\text{O} \cdot \text{NO})$ ;
- III.  $\text{CH}(\text{Cl})(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{Cl})(\text{NO})$ .

Beim Erwärmen mit wenig Alkohol geht sie unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung von Äthylnitrit in ein gelbes, dickflüssiges Öl über. Die nähere Untersuchung dieses Öles und die Reduktion der Verbindung sollen noch zwischen den drei möglichen Formeln entscheiden. Am wahrscheinlichsten handelt es sich um ein 1.4-Dinitro-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2) (I), da die Einwirkung von Stickstoffdioxid wohl ähnlich verlaufen ist wie die von Wieland und Stenzl<sup>5)</sup> beobachtete Anlagerung von  $\text{NO}_2$  an 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3).

Die unmittelbare Abscheidung des festen 1.2.3.4-Tetrachlor-butadiens-(1.3) vom Schmp. 50° aus sämtlichen Fraktionen des im Vakuum destillierten „Tri-Nachlaufes“ beim Abkühlen auf -18° gelang nur in einem einzigen Falle,

<sup>4)</sup> vergl. auch F. Kaufler, A. 433, 49 [1923].    <sup>5)</sup> A. 360, 299 [1908].

als zur Destillation roher, vorher nicht getrockneter „Tri-Nachlauf“ verwendet wurde. Bei der Destillation eines mit geglühtem Glaubersalz oder Chlorcalcium getrockneten Teiles desselben „Tri-Nachlaufs“, sowie auch bei einer nicht getrockneten Probe einer neuen Sendung krystallisierte aus keiner der erhaltenen Fraktionen beim Abkühlen 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) aus, obgleich diese Substanz in sämtlichen Fraktionen enthalten war, wie sich durch die Anlagerung von Brom unter Bildung des Dibrom-tetrachlor-butens leicht nachweisen ließ. Wurden jedoch die einzelnen Fraktionen des „Tri-Nachlaufes“ nach nicht zu langer Chlorierung auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt, so schieden sich aus diesen wieder beträchtliche Mengen von 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) ab, ein Beweis dafür, daß die Anlagerung von Chlor an das Tetrachlor-butadien jedenfalls langsamer vor sich geht als die Anlagerung von Chlor an die in der Flüssigkeit enthaltenen ungesättigten Verbindungen, und ferner, daß das 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) in diesen chlorierten Stoffen bedeutend schwerer löslich ist als in den nicht chlorierten.

Auch bei der Reinigung des *symm.* Tetrachlor-äthans entsteht ein Nachlauf, der uns ebenfalls von den Dr. Alexander Wacker-Werken zur Untersuchung überlassen wurde. Dieser „Tetra-Nachlauf“ wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Hierbei ging fast die ganze Menge bei dem Siedepunkt des Tetrachlor-äthans über. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem braunen Krystallbrei, aus dem durch Umlösen eine weiße Verbindung vom Schmp.  $107^{\circ}$  gewonnen werden konnte, für die die Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung als Bruttoformel  $C_4H_4Cl_6$  ergab. Als Konstitutionsformel kommt nur diejenige des 1.1.2.3.4.4-Hexachlorbutans in Betracht. Daß wirklich die Chloratome so angeordnet sind, wurde durch die Bildung der Substanz aus *symm.* Tetrachlor-äthan,  $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ , bewiesen. Kochte man nämlich reinstes Tetrachlor-äthan unter Rückfluß, so gelang es, in dieser Flüssigkeit bei der Destillation als Rückstand 1.1.2.3.4.4-Hexachlorbutan zu fassen. Diese Reaktion berechtigt, eine Verbindung des *n*-Butans anzunehmen, denn 1.1.2.3.4.4-Hexachlorbutan kann sich nur nach folgender Gleichung gebildet haben:  $CHCl_2 \cdot CH(Cl) \cdot Cl + Cl \cdot (Cl)HC \cdot CHCl_2 - Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(Cl) \cdot CH(Cl) \cdot CHCl_2$ .

Die Beobachtungen über die Anlagerungs-Fähigkeit von Chlor und Brom an bereits Halogen enthaltende Verbindungen des Butens-(2) lassen sich in folgende Regel zusammenfassen: Ist bei Verbindungen des Butens an sämtliche vier Kohlenstoffatome Halogen gebunden, so kann die Doppelbindung durch Anlagerung weiterer Halogenatome nicht gelöst werden. Sind jedoch an zwei Kohlenstoffatomen in 1.4- oder 2.3-Stellung sämtliche Bindungs-Einheiten mit Wasserstoff besetzt, so kann an die Verbindung unter Aufhebung der Doppelbindung noch Halogen angelagert werden.

Das Auftreten der oben beschriebenen Verbindungen im Nachlauf der Trichlor-äthylen- und Tetrachlor-äthan-Destillation läßt sich auf folgende Weise erklären: Die Bildung von 1.1.2.3.4.4-Hexachlorbutan ergibt sich zwanglos aus 2 Mol. Tetrachlor-äthan durch Abspaltung von Chlor beim Kochen entsprechend obiger Formel.

Belichtet man reinstes Tetrachlor-äthan längere Zeit mit ultravioletttem Licht, so wird hierbei, wie wir fanden, nicht Chlor, sondern Chlorwasserstoff abgespalten, wobei 1.1.2.3.4.4-Hexachlorbuten-(2) ent-

steht<sup>6)</sup>. Tetrachlor-äthan ist also sowohl gegen längeres Kochen wie auch gegen Licht nicht ganz beständig.

In der Technik wird Tetrachlor-äthan durch Abspaltung von Salzsäure mittels Kalks in Trichlor-äthylen übergeführt. Da nun, wie oben gezeigt wurde, das rohe Tetrachlor-äthan beträchtliche Mengen von Hexachlor-butan enthält, darf man wohl annehmen, daß auch aus diesem beim Kochen mit Kalk Chlorwasserstoff abgespalten wird, wobei sich dann Tetrachlor-butadien bilden muß:  $\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{Cl} - 2 \text{HCl} = \text{CH}(\text{Cl}) : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{CH}(\text{Cl})$ .

In der Tat fanden wir ja, daß rohes Trichlor-äthylen diese Verbindung enthält.

Beim Kochen einer Lösung von reinem Hexachlor-butan in Alkohol mit Calciumhydroxyd und Wasser wurden 2 Mol. Chlorwasserstoff abgespalten. Wir erhielten zwar nicht das feste 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3), wohl aber in guter Ausbeute das flüssige vom Sdp. 188°, das ja auch aus dem „Tri-Nachlauf“ durch fraktionierte Destillation gewonnen worden war. Die gleiche Verbindung entstand auch schon bei Zimmer-Temperatur, wenn man an Stelle des Calciumhydroxydes Alkalihydroxyd benutzte.

Es wurden schließlich noch Versuche angestellt, Jod an das Tetrachlor-butadien anzulagern, was jedoch im Gegensatz zu der Reaktion mit Chlor und Brom nicht gelang.

### Beschreibung der Versuche.

Das zu den Untersuchungen verwendete Ausgangsmaterial, der „Tri-Nachlauf“, stellt eine hellbraun gefärbte Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser nicht mischt und andauernd Chlorwasserstoff abspaltet. Der zu den Destillationen benutzte „Tri-Nachlauf“ wurde zum Teil so destilliert, wie er aus der Fabrik kam, ein anderer Teil wurde zuvor gut mit geglühtem Glaubersalz getrocknet. 409 g des nicht getrockneten „Tri-Nachlaufs“ wurden zuerst einige Male bei 10 mm Druck gebrochen destilliert und von 67–93° sechs Fraktionen aufgefangen. Nur ein Anteil ging bei 67–68° gleichmäßig über.

#### Festes 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3).

Nach längerem Stehen schieden sich aus allen Fraktionen bei gewöhnlicher Temperatur weiße Krystalle von Hexachlor-äthan aus, die abgesaugt wurden. Die Mutterlaugen erstarrten beim Abkühlen auf –18° zu einem schwammigen Krystallbrei. Die Substanz mußte auf eisgekühltem Trichter rasch scharf abgesaugt werden, weil sich die Krystalle sofort wieder in der Flüssigkeit zu lösen begannen, wenn Erwärmung auf Zimmer-Temperatur eintrat. Wir fanden, daß der „Tri-Nachlauf“ ein sehr gutes Lösungsmittel für beide feste Substanzen ist. Besonders leicht löslich ist darin der zuletzt erhaltene Stoff, von dem im ganzen aus allen Fraktionen 20 g gewonnen wurden. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 50°; in Wasser unlöslich, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte löslich.

<sup>6)</sup> Die eingehende Untersuchung der Wirkung von ultraviolettem Licht auf Tetrachlor-äthan und auf andere Halogenkohlenwasserstoffe wird zur Zeit durchgeführt.

o.1979 g Sbst.: o.1826 g CO<sub>2</sub>, o.0251 g H<sub>2</sub>O. — o.2049 g Sbst.: o.1881 g CO<sub>2</sub>, o.0214 g H<sub>2</sub>O. — o.1141 g Sbst.: o.3419 g AgCl. — o.2125 g Sbst.: o.6374 g AgCl. — o.1334 g Sbst. in 22.023 g Benzol: Δ = 0.159°.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 25.00, H 1.07, Cl 73.95, Mol.-Gew. 192.  
Gef. „ 25.17, 25.05, „ 1.42, 1.17, „ 74.13, 74.20, „ 190.5.

### Flüssiges 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3).

Der bei 67–68° gleichmäßig übergehende Anteil der „Tri-Nachlauf“-Destillation wurde nochmals besonders sorgfältig wiederholt bei 10 mm Druck destilliert. Im Kühler schieden sich Krystalle von Hexachlor-äthan ab, die immer wieder mit absol. Alkohol entfernt wurden, bis keine feste Substanz mehr auftrat. Der dann einheitlich siedende Anteil wurde nochmals bei 67°/10 mm destilliert. Zur völligen Reinigung wurde dann unter größerer Druck-Verminderung destilliert: Sdp.<sub>1</sub> 43°. Beim Aufbewahren begann sich das Destillat unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu zersetzen, und gleichzeitig schieden sich wieder einige Krystalle von Hexachlor-äthan ab. Nach dem oben beschriebenen Verhalten der Flüssigkeit ist anzunehmen, daß das Hexachlor-äthan von vorn herein noch in dem Destillat gelöst war. Nach der Analyse, von der man unter diesen Umständen keine ganz genauen Werte erwarten durfte, und den übrigen Eigenschaften handelt es sich bei der Fraktion 43°/1 mm um die flüssige Modifikation des 1.2.3.4-Tetrachlor-butadiens-(1.3).

o.1724 g Sbst.: o.1513 g CO<sub>2</sub>, o.0181 g H<sub>2</sub>O. — o.2475 g Sbst.: o.2161 g CO<sub>2</sub>, o.0250 g H<sub>2</sub>O. — o.4002 g Sbst.: o.2084 g AgCl. — o.2291 g Sbst.: o.6882 g AgCl. — o.1005 g Sbst. in 20.158 g Benzol: Δ = 0.125°.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 25.00, H 1.07, Cl 73.95, Mol.-Gew. 192.  
Gef. „ 23.94, 23.71, „ 1.09, 1.13, „ 74.70, 74.30, „ 199.4.

α = 27° 22', n<sub>D</sub> = 1.55447. — Refrakt. ber. 39.51, gef. 40.58.

Frisch destilliertes, flüssiges Tetrachlor-butadien ist wasserhell, stark lichtbrechend, schwerer als Wasser ( $d^{15} = 1.516$ ) und von angenehm honigartigem Geruch. Es siedet bei gewöhnlichem Druck bei 188°, ohne sich zu zersetzen. Aber beim Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur beginnt es schon nach kurzem Stehen, HCl abzuspalten, und am Tageslicht färbt es sich braun. Aus den übrigen bei der Destillation des „Tri-Nachlaufs“ gewonnenen Fraktionen konnte keine einheitliche Verbindung mehr erhalten werden.

1340 g mit frisch geglühtem Glaubersalz gut getrockneter „Tri-Nachlauf“ wurden im Vakuum bei 10 mm gebrochen destilliert. Das Ergebnis dieser Destillation entspricht dem bei der Verarbeitung des nicht getrockneten „Tri-Nachlaufs“ erhaltenen. Jedoch konnte trotz starker Abkühlung und Impfen mit festem Tetrachlor-butadien kein festes, sondern nur in der oben beschriebenen Weise das flüssige 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) gewonnen werden. In die übrigen Fraktionen wurde bis zur Sättigung Chlor eingeleitet, wobei sich die Flüssigkeiten stark erwärmten. Eine neue Substanz konnte so zwar nicht gewonnen, jedoch das in den chlorierten Flüssigkeiten weniger lösliche feste Tetrachlor-butadien erhalten werden.

### Einwirkung von Chlor auf den „Tri-Nachlauf“: Festes 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2).

Beim Einleiten von trockenem Chlor in 100 g gut getrockneten „Tri-Nachlauf“ bei Zimmer-Temperatur erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich

stark. Nach etwa 2-stdg. Einleiten schieden sich geringe Mengen Hexachlor-äthan aus, die aus der Flüssigkeit an die kälteren Stellen der Gefäßwand sublimierten. Nach 10-stdg. Chlorierung war Sättigung eingetreten, denn es fand keine weitere Erwärmung statt. Gelöstes Chlor wurde durch Einblasen von Luft in die Flüssigkeit entfernt. Es blieb ein goldgelb gefärbtes, dickflüssiges Öl zurück, das 45 g Chlor aufgenommen hatte. Eine Wiederholung des Versuches bei Gegenwart von Überträgern hatte kein anderes Ergebnis.

Wurde das Öl nun einige Stunden stark gekühlt, so schied sich 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) aus. Aus 100 g „Tri-Nachlauf“ wurden 15 g dieser Verbindung erhalten. Sie wurde abgesaugt, mit wenig absol. Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet.

0.2691 g Sbst.: 0.1783 g CO<sub>2</sub>, 0.0240 g H<sub>2</sub>O. — 0.3037 g Sbst.: 0.2044 g CO<sub>2</sub>, 0.0211 g H<sub>2</sub>O. — 0.1806 g Sbst.: 0.5911 g AgCl. — 0.1713 g Sbst.: 0.5609 g AgCl. — 0.1321 g Sbst. in 20.053 g Benzol:  $\Delta = 0.127^{\circ}$ .

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. C 18.20, H 0.76, Cl 80.89, Mol.-Gew. 263.  
Gef. „ 18.08, 18.15, „ 0.99, 0.77, „ 80.87, 81.00, „ 259.4.

Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Alkohol krystallisierte es in farblosen, glänzenden Blättchen von campherartigem Geruch; Schmp. 80<sup>o</sup>.

#### Flüssiges 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2).

Das Filtrat vom festen Hexachlor-buten wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Fraktion 1 (bis 90<sup>o</sup>) erstarrte alsbald zu einem festen, weißen Krystallbrei, der als Hexachlor-äthan erkannt wurde (3 g). Fraktion 2 (90—150<sup>o</sup>) lieferte beim Abkühlen in Kältemischung 4 g festes Hexachlor-buten. Aus Fraktion 3 (105—130<sup>o</sup>) schied sich schon bei Zimmer-Temperatur festes Hexachlor-buten aus, dessen Menge sich bei starkem Abkühlen noch vergrößerte (6 g). Die festen Produkte wurden abgesaugt und die jeweiligen Filtrate noch mehrmals im Vakuum destilliert und eine bei 97—98<sup>o</sup>/10 mm siedende Flüssigkeit erhalten.

0.4016 g Sbst.: 0.2705 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O. — 0.3861 g Sbst.: 0.2601 g CO<sub>2</sub>, 0.0465 g H<sub>2</sub>O. — 0.2724 g Sbst.: 0.8838 g AgCl. — 0.3160 g Sbst.: 1.0232 g AgCl. — 0.1213 g Sbst. in 21.032 g Benzol:  $\Delta = 0.110^{\circ}$ .

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. C 18.20, H 0.76, Cl 80.89, Mol.-Gew. 263.  
Gef. „ 18.38, 18.38, „ 1.84, 1.35, „ 80.26, 80.11, „ 262.3.

$\alpha = 31^{\circ} 46'$ ,  $n_D = 1.53313$ ; Refrakt. ber. 49.80, gef. 49.80.

Das flüssige 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit ( $d_{15}^{15} = 1.651$ ) von angenehmem Geruch. Mit Chlor und Brom reagiert es nicht.

Einige höher siedende Fraktionen konnten wegen der geringen erhaltenen Menge nicht näher untersucht werden.

#### 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2) aus dem „Tri-Nachlauf“.

100 g mit Glaubersalz (frisch entwässert) gut getrockneter „Tri-Nachlauf“ wurden bis zur bleibenden Braunfärbung nach und nach mit Brom versetzt. Hierzu wurden 15 ccm (48 g) Brom verbraucht. Die Reaktion ging so heftig vor sich, daß das Gemisch unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung zum Sieden kam. Daher wurde gut mit Eis gekühlt. Nachdem

alles Brom eingetragen war, begannen sich farblose Krystalle aus der Flüssigkeit abzuscheiden, deren Menge sich beim Abkühlen in Kältemischung noch vergrößerte; aus 100 g „Tri-Nachlauf“ wurden 26 g Substanz erhalten.

0.2797 g Sbst. (aus Alkohol): 0.1372 g CO<sub>2</sub>, 0.0157 g H<sub>2</sub>O. — 0.3398 g Sbst.: 0.1693 g CO<sub>2</sub>, 0.0182 g H<sub>2</sub>O. — 0.1665 g Sbst.: 0.4502 g AgCl + AgBr (0.4082 g AgCl).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 13.63, H 0.57, Cl 40.37, Br 45.45.  
Gef. „ 13.83, 13.59, „ 0.65, 0.60, „ 40.54, „ 45.34.

Das 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2) besitzt einen angenehmen Geruch und ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die stark doppelbrechenden Krystalle schmelzen bei 105°.

Erhitzt man Dibrom-tetrachlor-buten bis gegen 210°, so beginnt es unter Brom-Abspaltung zu sieden. Wenn man den Brom-Dampf durch Einblasen von trockner Luft entfernt, so setzen sich an den kalten Stellen des Gefäßes zentimeterlange Nadeln von festem Tetrachlor-butadien ab.

Das Filtrat vom Dibrom-tetrachlor-buten wurde zur Entfernung des darin gelösten überschüssigen Broms mehrmals mit Soda-Lösung und dann mit Wasser durchgeschüttelt, bis es wasserhell geworden war. Nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz wurde im Vakuum destilliert. Von 68°/10 mm an gingen, neben wenigen ccm einer wasserhellen Flüssigkeit, größere Mengen des Dibrom-tetrachlor-butens über, die sich im Kühler und in der Vorlage ausschieden. Beim Erhitzen über 77° zersetzte sich die Flüssigkeit unter starker Brom-Abspaltung.

Bei der Abspaltung von Brom aus dem Filtrat des festen 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-butens-(2) mit verkupferten Zink wurde das flüssige Tetrachlor-butadien zurückerhalten.

#### Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf „Tri-Nachlauf“: 1.4-Dinitro-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2).

Die Reaktion setzte außerordentlich heftig unter Entwicklung von Stickstoffdioxid ein, und das Gemisch erwärmte sich rasch zum Sieden, weshalb stark gekühlt wurde. In Kältemischung schied sich eine weiße Substanz aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurde.

0.2106 g Sbst. (aus Eisessig): 0.1328 g CO<sub>2</sub>, 0.0151 g H<sub>2</sub>O. — 0.1683 g Sbst.: 0.1044 g CO<sub>2</sub>, 0.0104 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 0.2550 g AgCl. — 0.1530 g Sbst.: 13.7 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1418 g Sbst. in 20.7366 g Benzol: Δ = 0.121°.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 16.91, H 0.70, N 9.87, Cl 49.97, Mol.-Gew. 284.  
Gef. „ 17.20, 16.92, „ 0.80, 0.69, „ 10.12, „ 49.99, „ 282.6.

Aus 30 g „Tri-Nachlauf“ wurden 9 g 1.4-Dinitro-1.2.3.4-tetrachlor-buten erhalten; Schmp. (aus Eisessig) 131°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. Zum Umkrystallisieren hat sich Eisessig am geeignetsten erwiesen. Aus Alkohol konnte die Verbindung nicht umgelöst werden, da sich dabei salpetrige Säure abspaltete.

Auch durch Einleiten von Stickstoffdioxid in den „Tri-Nachlauf“ läßt sich, wie wir fanden, das Dinitro-tetrachlor-buten gewinnen.

Die versuchte Einwirkung von Chlor abspaltenden Mitteln, wie Natrium-methylat, alkohol. Kali, Zinkstaub, Pyridin u. a., führte trotz mehrfacher fraktionierter Destillation der entstehenden Flüssigkeiten zu keinen einheitlichen Stoffen.

## I.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan.

500 g „Tetra-Nachlauf“ wurden im Vakuum destilliert; weitaus der größte Teil ging bei 38–39°/10 mm über. Im Kolben blieb eine stark gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Auf Ton getrocknet und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die nun schön weiße Substanz bei 107°. Die Mutterlauge wurde nochmals destilliert und eine kleine Menge der gleichen Verbindung erhalten. Ausbeute insgesamt 70 g.

0.2640 g Sbst.: 0.1744 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.3473 g Sbst.: 0.2299 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O. — 0.1230 g Sbst.: 0.4000 g AgCl. — 0.4140 g Sbst.: 1.3436 g AgCl. — 0.1520 g Sbst. in 20.651 g Benzol: Δ = 0.141°.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. C 18.13, H 1.52, Cl 80.35, Mol.-Gew. 265.  
Gef. „ 18.02, 18.05, „ 1.80, 1.63, „ 80.45, 80.25, „ 261.

Zur Aufklärung der Beziehungen der reinen, aus „Tri-“ und „Tetra-Nachlauf“ gewonnenen Verbindungen zu einander wurden die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.

1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten aus 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien: 10 g festes Tetrachlor-butadien wurden in Chloroform gelöst und bis zur bleibenden Braunfärbung in der Kälte tropfenweise mit Brom versetzt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine weiße Substanz zurück, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 105° schmolz. Misch-Schmp. mit reinem Dibrom-tetrachlor-buten 105°. Am einfachsten läßt sich das Dibrom-tetrachlor-buten gewinnen durch unmittelbare Einwirkung von Brom auf das feste Tetrachlor-butadien. Ausbeute quantitativ.

1.2.3.4-Tetrachlor-butadien aus dem Dibrom-tetrachlor-buten: 5 g Dibrom-tetrachlor-buten wurden in Alkohol gelöst und mit Alkohol gewaschene verkupferte Zinkspäne zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich bis zum Sieden des Alkohols. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fiel ein dicker, weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die erhaltene Verbindung war 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien. Schmp. und Misch-Schmelzpunkt mit reinem Tetrachlor-butadien 50°.

1.1.3.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) aus 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3): Etwas schwieriger als Brom lagerte sich Chlor an Tetrachlor-butadien an. Zu einer Lösung von 5 g Tetrachlor-butadien in 50 ccm CCl<sub>4</sub> wurde bei Zimmer-Temperatur eine Lösung von 2 g Chlor in CCl<sub>4</sub> hinzugefügt und im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Ohne merkliche Erwärmung entfärbte sich nach 12-stdg. Stehen die Flüssigkeit. Beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft krystallisierte das Hexachlor-buten in theoretisch berechneter Menge aus. Wurde jedoch auf dem Wasserbade eingedampft, so schied sich nur wenig Hexachlor-buten, in der Hauptsache aber Hexachlor-äthan, aus.

Festes 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) aus festem 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2): Chlor ließ sich aus Hexachlor-buten in alkohol. Lösung schwieriger abspalten als Brom aus Dibrom-tetrachlor-buten. Eine alkohol. Lösung von 2 g Hexachlor-buten wurde mit verkupferem Zink 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung dann in Wasser gegossen, der entstandene weiße Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 1 g Tetrachlor-butadien vom Schmp. 50°.

Einwirkung von Chlor auf 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2): In eine Lösung von 3 g Dibrom-tetrachlor-buten in 50 ccm  $\text{CCl}_4$  wurde 60 Stdn. Chlor eingeleitet. Nach 20 Stdn. schied sich im Zuleitungsrohr eine feste Substanz ab (Schmp.  $80^\circ$ ). Ein Misch-Schmp. bewies, daß 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) vorlag. Beim Eindunsten der Lösung blieben weiße Krystalle zurück, die sich als ein Gemisch von Hexachlor-buten und Hexachlor-äthan erwiesen. Die Trennung der beiden Verbindungen gelang mittels Alkohols durch fraktionierte Krystallisation. Die Flüssigkeit hatte sich beim Einleiten des Chlors gelb gefärbt durch das verdrängte und in Freiheit gesetzte Brom.

Flüssiges 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) aus flüssigem 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3): In 10 g flüssiges Tetrachlor-butadien wurde bis zur völligen Sättigung Chlor eingeleitet, wobei deutliche Erwärmung eintrat. Das überschüssige Chlor wurde durch Einblasen von Luft entfernt. Das Reaktionsprodukt ging bei der Destillation im Vakuum bei  $97^\circ/10$  mm über. Siedepunkt und Chlorgehalt entsprachen der erwarteten Verbindung, dem flüssigen Hexachlor-buten.

0.3947 g Sbst.: 1.2830 g AgCl. — 0.3005 g Sbst.: 0.9750 g AgCl.  
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$ . Ber. Cl 80.8. Gef. Cl 80.41, 80.27.

1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) aus *symm.* Tetrachlor-äthan durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht: Reines Tetrachlor-äthan wurde 8 Tage mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Das Tetrachlor-äthan befand sich in einem Reagensglas aus Quarz. Ein aufgesetztes Gasableitungsrohr tauchte in Silbernitrat-Lösung. Starke Abscheidung von Chlorsilber zeigte die Abspaltung von Chlorwasserstoff an. Das vorher wasserklare Tetrachlor-äthan färbte sich gelb und braun. Beim Abdestillieren des überschüssigen, unveränderten Tetrachlor-äthans blieb ein brauner Rückstand, aus dem mit Äther eine Substanz herausgelöst werden konnte, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Mischschmp.-Bestimmung ( $80^\circ$ ) als Hexachlor-buten erkannt werden konnte.

1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan aus Tetrachlor-äthan: 200 g frisch destilliertes Tetrachlor-äthan wurden 20 Tage unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit verfärbte sich nach braun und hatte nach einigen Tagen die Farbe des rohen „Tetra-Nachlaufs“ angenommen. Dann wurde im Vakuum destilliert. Die Flüssigkeit war hauptsächlich unverändertes Tetrachlor-äthan, während im Kolben ein dickes Öl zurückblieb. Dieses erstarrte zu einem Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren durch Misch-Schmp. als 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan erkannt wurde.

1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) aus 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan: 20 g Hexachlor-butan wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und zu einer mit Wasser verdünnten Lösung von 8 g KOH in 50 ccm Alkohol hinzugefügt. Vom ausgeschiedenen KCl wurde abgesaugt und das klare Filtrat in viel Wasser gegossen. Es entstand eine milchige Flüssigkeit. Durch Abschleudern sammelte sich ein Öl an, das im Scheidetrichter vom Wasser getrennt wurde. Beim Destillieren im Vakuum nach vorhergehendem Trocknen über wasserfreiem Glaubersalz ging die Hauptmenge bei  $67-68^\circ/10$  mm über. Die

Flüssigkeit entsprach in Eigenschaften und Zusammensetzung dem auch aus dem „Tri-Nachlauf“ gewonnenen 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3).

0.3030 g Sbst.: 0.2774 g CO<sub>2</sub>, 0.0279 g H<sub>2</sub>O. — 0.4624 g Sbst.: 0.4173 g CO<sub>2</sub>, 0.0452 g H<sub>2</sub>O. — 0.3686 g Sbst.: 1.1068 g AgCl. — 0.1757 g Sbst.: 0.5285 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 25.05, H 1.07, Cl 73.95.

Gef. „ 24.72, 24.62, „ 1.03, 1.09, „ 74.29, 74.41.

Auch durch Kochen mit Kalkmilch konnten wir 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien aus Hexachlor-butan gewinnen, jedoch nur in der flüssigen Form.

#### Zusammenfassung.

Symm. Tetrachlor-äthan bildet bei längerem Kochen unter Austritt von Chlor 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan, Schmp. 107°. Diese Verbindung tritt im Destillations-Nachlauf des rohen Tetrachlor-äthans enthalten. — Wird reines Tetrachlor-äthan mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so spaltet sich nicht Chlor, sondern Chlorwasserstoff ab. Es entsteht 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2), Schmp. 80°. — Durch Abspaltung von 2 Mol. Chlorwasserstoff aus dem oben erwähnten 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan mit Calciumhydroxyd erhält man zwei stereoisomere Formen des 1.2.3.4-Tetrachlor-butadiens-(1.3), eine flüssige vom Sdp. 188° und eine feste vom Schmp. 50°. Diese beiden Verbindungen waren in einem Nachlauf des technischen rohen Trichlor-äthylens enthalten, der den Ausgangsstoff zu der vorstehenden Arbeit bildete. — 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) lagert Halogen und Nitrogruppen in 1.4-Stellung nach der Thieleschen Regel an. — Durch Anlagerung von Chlor entsteht aus dem festen Tetrachlor-butadien das 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) vom Schmp. 80°. Die flüssige Form des 1.2.3.4-Tetrachlor-butadiens-(1.3) liefert ein flüssiges 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten vom Sdp.<sub>10</sub> 97—98°. — Die Anlagerung von Brom führt zum 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2), Schmp. 105°. Die flüssige Form dieser Verbindung ist auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar. — Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder Stickstoffdioxid entsteht 1.4-Dinitro-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2), Schmp. 131°. — Aus den so gewonnenen Verbindungen des Butens kann das jeweils angelagerte Chlor bzw. Brom unter Rückbildung von 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien wieder abgespalten werden.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität.

### 86. Maria Bredt-Savelsberg und Josef Buchkremer: Über den Abbau des 4-Methyl-camphers zu Methyl-isocamphoronsäure<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Januar 1931.)

Im Jahre 1918 berichtete M. Bredt-Savelsberg gemeinsam mit J. Bredt<sup>2)</sup> über ein Keton C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, das sowohl aus Fenchon, wie aus Campher zu gewinnen ist, sich um ein CH<sub>2</sub> von der Bruttoformel der Ausgangsverbindungen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O unterscheidet und wie diese einen Sechsring mit *p-meso*-Methylen-Brücke enthält. Die Darstellung des Ketons C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O geht nach folgendem Schema vor sich:

<sup>1)</sup> Die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule hat diese Arbeit in großzügiger Weise unterstützt, indem sie nicht nur Geld für Materialien und Apparate, sondern auch dem einen von uns (J. Buchkremer) für die Annahme einer Assistenten-Stelle zur Verfügung stellte. Es sei ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 98, 96 [1918].