

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

88. Jahrg. Nr. 6

S. 733 – 912

### 112. Alfred Roedig und Klaus Kiepert\*): Sterische Mesomeriehinderung bei Polychlor-polyenen, II. Mittel.<sup>1)</sup>: Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) und *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 24. Januar 1955)

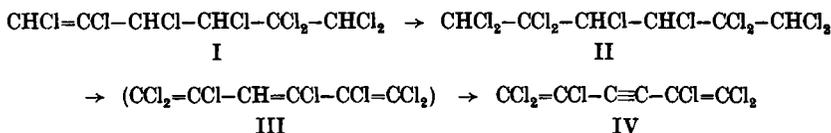
Es wird die Darstellung von Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) und *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) sowie verschiedener Derivate dieser Polychlorverbindungen beschrieben. An Hand von UV-Spektren und Stuart-Briegleb-Modellen von Polychlor-hexatrienen lassen sich selbst feinere Abstufungen der Beeinflussung von Konjugationseffekten durch räumliche Faktoren mit großer Deutlichkeit demonstrieren.

Bei rein aliphatisch gebauten Verbindungen sind die hier aufgezeigten, an sich schon länger bekannten Zusammenhänge<sup>2)</sup> unseres Wissens bisher nicht belegt worden.

Unsere andernorts mitgeteilten vorläufigen Ergebnisse über den Zusammenhang von sterischer Konjugationshinderung, Reaktivität und Lichtabsorption von Polychlor-polyenen<sup>1)</sup> lassen einen weiteren Ausbau dieser in mancher Hinsicht bemerkenswerten Körperklasse wünschenswert erscheinen.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für Arbeiten dieser Richtung in der C<sub>6</sub>-Reihe stellt das nach H. J. Prins durch Autokondensation von 1.3-Di-H-tetrachlorpropen leicht zugängliche 1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I)<sup>3)</sup> dar.

Durch Addition von Chlor an diese Verbindung und Dehydrochlorierung des gebildeten 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexans (II) erwarteten wir, zu dem 3-H-Heptachlor-hexatrien-(1.3.5) (III) gelangen zu können, welches hinsichtlich der sterischen Konjugationsbeeinflussung zwischen dem bereits bekannten 3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) und den Perchlor-hexatrienen eine Mittelstellung einnehmen sollte.



Überraschenderweise führt jedoch die Dehydrochlorierung von II nicht zu III, sondern stets über dieses hinaus zu dem Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV).

\*) Teilauszug der Dissertat. Klaus Kiepert, Würzburg 1955.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: A. Roedig u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. **598**, 55 [1955].

<sup>2)</sup> Siehe u.a.: J. Guy, J. Chim. physique Physico-Chim. **46**, 469 [1949]; E. A. Braude, E. R. H. Jones u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1949**, 1890; G. Briegleb, Angew. Chem. **62**, 536 [1950]; R. Huisgen u. W. Rapp, Chem. Ber. **85**, 826 [1952].

<sup>3)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 217 [1949].



Zu keinem brauchbaren Ergebnis führte die Ozonisierung des Dien-ins IV. Entsprechend dem Verhalten des Tolans und anderer Acetylenverbindungen<sup>9)</sup> war dabei möglicherweise mit dem Auftreten von Trichlor-acrylsäure und dem  $\alpha$ -Diketon XI zu rechnen. Bei Raumtemperatur war die Verbindung gegenüber Ozon in Kohlenstofftetrachloridlösung weitgehend beständig. Bei höherer Temperatur bildeten sich nach längerer Ozonwirkung und anschließender Behandlung mit heißem Wasser größtenteils saure, vollkommen uneinheitliche Zersetzungsprodukte.

Wohl aber gelang es, aus dem Dien-in IV mittels rauchender Salpetersäure das Perchlor-hexadien-(1.5)-dion-(3.4) (XI) in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 88.5–89° darzustellen. Diese Oxydation läßt sich sehr gut mit der des Tolans vergleichen, das unter der Wirkung von Selendioxyd in Benzil übergeht<sup>10)</sup>, wie überhaupt die Wirkung, welche die Trichlor-vinylgruppe auf benachbarte ungesättigte Gruppen ausübt, weitgehend derjenigen eines Phenylkerns zu entsprechen scheint<sup>11)</sup>.

Einen sicheren Beweis für die Konstitution IV des Dien-ins konnten wir schließlich durch katalytische Hydrierung über Palladiumkohle erbringen. Diese ergab ein farbloses, blumig riechendes Öl (Sdp. 0.005 80–81°) der Zusammensetzung  $C_6H_2Cl_6$ , das beim Erhitzen auf 275° quantitativ in das bekannte 3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) vom Schmp. 98–99°<sup>1)</sup> (XII) überging.



XII

Auch durch UV-Bestrahlung in Kohlenstofftetrachloridlösung unter Zusatz von Jod konnte eine teilweise Umlagerung in diese Verbindung herbeigeführt werden.

Demnach war in Analogie zu dem Verhalten des Tolans<sup>12, 13 a)</sup> oder des noch besser vergleichbaren Hexafluor-butins<sup>13, 13 a)</sup>, die ausschließlich zu *cis*-Äthylenen hydriert werden, für das neue ölige  $C_6H_2Cl_6$  die *cis*- und für das kristallisierte Umlagerungsprodukt die *trans*-Konfiguration sehr wahrscheinlich.

Brom in Kohlenstofftetrachlorid wird von beiden Isomeren nur bei Belichtung rasch aufgenommen. Dabei entsteht ein und dasselbe 3.4-Di-H-3.4-dibrom-hexachlor-hexadien-(1.5) (XIII) (Schmp. 128–129°).



XIII



XIV

Wird die *cis*-Verbindung mit rauchender Salpetersäure kräftig geschüttelt, so reagiert sie fast ebenso lebhaft wie das *trans*-Isomere unter Bildung von unschmelzbarer  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-muconsäure (XIV)<sup>1)</sup>, die in Form des Dimethyl-

<sup>9)</sup> M. Lederer, Liebigs Ann. Chem. 588, 29 [1953].

<sup>10)</sup> J. J. Postowsky u. B. P. Lugowkin, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 852 [1935].

<sup>11)</sup> Vergl. A. Roedig u. E. Degener, Chem. Ber. 86, 1469 [1953].

<sup>12)</sup> W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 116 [1928].

<sup>12a)</sup> M. M. Bourguet, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 1082 [1929].

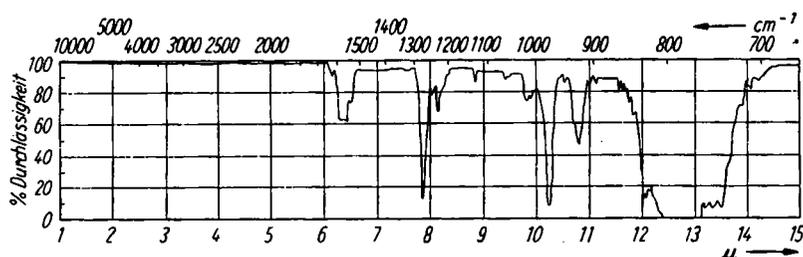
<sup>13)</sup> A. L. Henne u. W. G. Finnegan, J. Amer. chem. Soc. 71, 298 [1949].

<sup>13a)</sup> R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1952, 2509.

esters (Schmp. 152–152.5°) identifiziert wurde. Anscheinend sind beide Vorgänge, die Bromierung sowohl als auch die Hydrolyse, von einer *cis*→*trans*-Umlagerung begleitet.

Zur weiteren Unterstützung der hier dargelegten Konstitutionsauffassung haben wir die IR- und UV-Spektren der reinen Verbindungen aufgenommen.

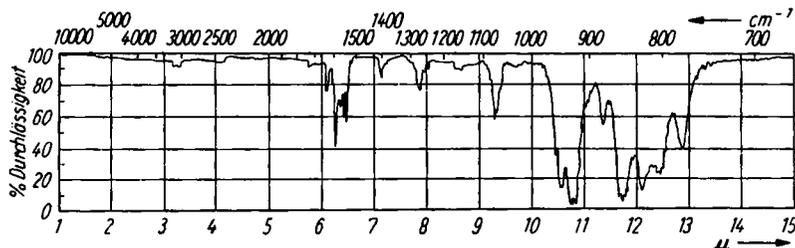
Auffällig ist zunächst das Fehlen der Bande der –C=C-Bindung in dem IR-Spektrum (Abbild. 1) des Perchlor-hexadien-(1.5)-ins-(3) (IV), die normalerweise bei 2100–2240  $\text{cm}^{-1}$  auftritt. Dies hängt nach den Untersuchungen von J. H. Wotiz und F. A. Miller<sup>14)</sup> mit der Symmetrie von Acetylenverbindungen zusammen. Das Fehlen der –C=C-Schwingung erklärt sich aus den spektroskopischen Auswahlregeln, die bei einem Molekül mit Symmetriezentrum das Auftreten totalsymmetrischer Schwingungen im Infrarot verbieten<sup>15)</sup>.



Abbild. 1. IR-Absorptionsspektrum von Perchlor-hexadien-(1.5)-ins-(3) (IV) in Kohlenstofftetrachlorid; Konz. 0.35 Mol/l, Schichtdicke 0.03 mm

Von den IR-Spektren der stereoisomeren 3.4-Di-H-hexachlor-hexatriene ist dasjenige des flüssigen Isomeren wesentlich bandenreicher (Abbild. 2), so daß diesem die *cis*- und der kristallisierten Verbindung (Schmp. 98–99°) (Abbild. 3) die *trans*-Konfiguration zugesprochen werden darf.

Da der Hauptabsorptionsbereich der Verbindungen mit dem des gewöhnlich als Lösungsmittel verwendeten Kohlenstofftetrachlorids zusammenfällt, mußte das Spektrum der *trans*-Form nach der Kaliumbromid-Methode von U. Schiedt und H. Reinwein<sup>16,17)</sup> aufgenommen werden, während die ölige *cis*-Verbindung als solche unverdünnt in entsprechend dünnerer Schichtdicke zur Messung verwendet werden konnte.

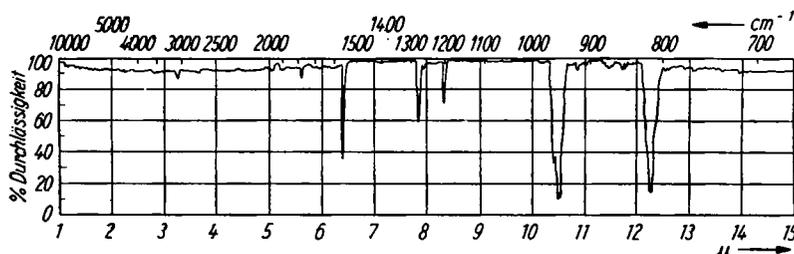


Abbild. 2. IR-Absorptionsspektrum von *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XII b) ohne Lösungsmittel; Schichtdicke 0.035 mm

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. 71, 3441 [1949].

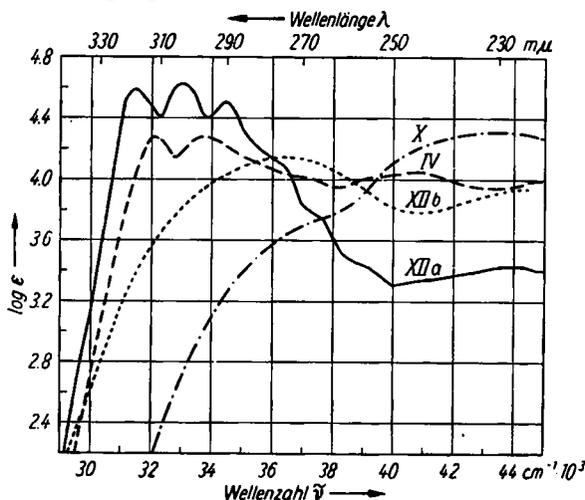
<sup>15)</sup> Für die Aufnahme der IR-Spektren sagen wir Hrn. Dipl.-Chem. E. Fahr, Würzburg, herzlichen Dank, ebenso für eine frdl. Beurteilung derselben Hrn. Dr. W. Lüttke, Freiburg i. Br. <sup>16)</sup> Z. Naturforsch. 7 b, 270 [1952].

<sup>17)</sup> U. Schiedt, Z. Naturforsch. 8 b, 66 [1953].



Abbild. 3. IR-Absorptionsspektrum von *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XIIa) in Kaliumbromid (1.99 mg in 757.1 mg KBr); Schichtdicke 0.8 mm

Die UV-Absorptionsspektren (Abbild. 4) lassen folgende Zusammenhänge erkennen. Bei dem Dien-in (IV) zeigt sich deutlich die für den ebenen Bau<sup>18)</sup> bzw. die Starrheit der Molekel<sup>19)</sup> charakteristische Schwingungsfinestruktur. Gegenüber dem gleichfalls eben gebauten *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien (XII a)<sup>1)</sup> sind die Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max} = 296 \text{ m}\mu$  und  $311 \text{ m}\mu$ ) etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Dies stimmt mit den Beobachtungen von H. H. Inhoffen und F. Bohlmann<sup>20-22)</sup> über die Zusammenhänge von Molekülbau und Lichtabsorption bei Poly-enen und Poly-inen überein, die bei einem Ersatz einer  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Bindung durch eine  $-\text{C}=\text{C}-$ Bindung ebenfalls eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 10–15  $\text{m}\mu$  bei gleichzeitiger Erniedrigung der Extinktion feststellten.



Abbild. 4. UV-Absorptionsspektren: Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV); 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (X); *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XIIa); *asymm. cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XIIb)

<sup>18)</sup> E. Merkel u. Chr. Wiegand, *Naturwissenschaften* **34**, 122 [1947]; *Z. Naturforsch.* **3 b**, 93 [1948]; *Liebigs Ann. Chem.* **557**, 242 [1947].

<sup>19)</sup> G. Kortüm u. G. Dreesen, *Chem. Ber.* **84**, 182 [1951].

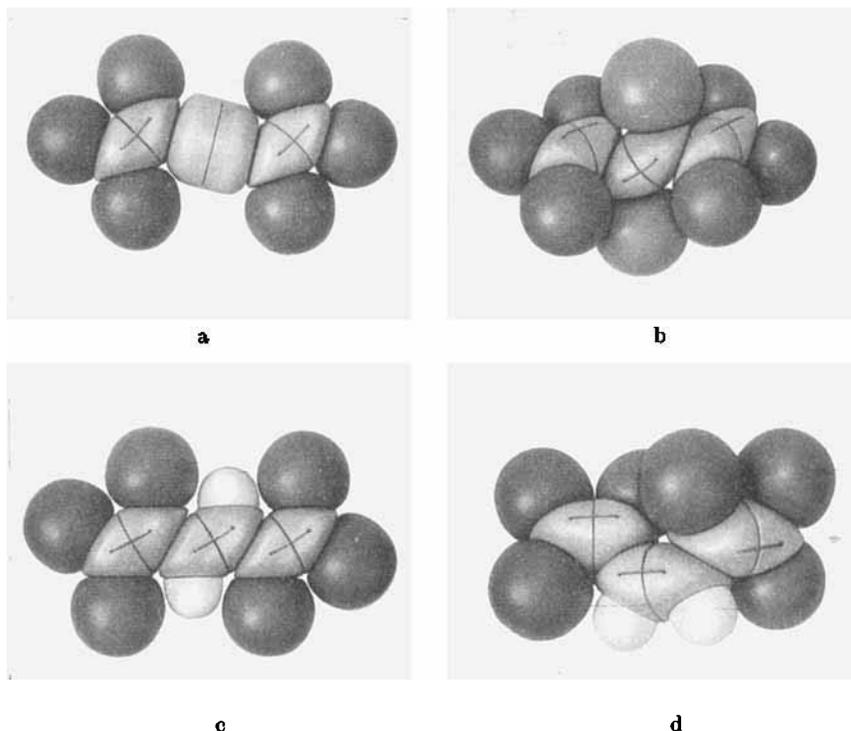
<sup>20)</sup> F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **84**, 546, 792 [1951].

<sup>21)</sup> H. H. Inhoffen u. Mitarbb., *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 41 u. 45 [1949].

<sup>22)</sup> H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, *Liebigs Ann. Chem.* **569**, 231 [1950].

Sehr aufschlußreich ist ein Vergleich mit dem UV-Spektrum des 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatriens (X), in dem die Schwingungsstruktur infolge sterischer Konjugationshinderung der drei Doppelbindungen (Verdrehungswinkel der  $\pi$ -Elektronenebenen an Stuart-Briegleb-Modellen  $\varphi = 50^\circ$ ) bereits vollkommen verloren gegangen ist. Das Spektrum von X stimmt, abgesehen von einer geringen Rotverschiebung (4–5  $m\mu$ ), nahezu völlig mit dem der ungefähr gleich weitgehend sterisch mesomeriegehinderten Perchlor-hexatriene<sup>1,7)</sup> ( $\varphi = 45^\circ$ ) überein.

Von dem *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) sind, wie Modellbetrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalotten (Abbild. 5) zeigen, zwei atropisomere Formen möglich, die sich in der Symmetrie und in dem Grad der sterischen Konjugationshinderung deutlich unterscheiden. Die eine *cis*-Form besitzt eine Symmetrieebene und läßt bei einem Verdrehungswinkel von  $\varphi = 60^\circ$  ein völlig strukturloses, dem von X und denen der Perchlor-hexatriene weitgehend entsprechendes Spektrum erwarten. Die andere *cis*-Form ist dagegen bei einer verhältnismäßig geringfügigen Verdrehung der Doppelbindungsebenen ( $\varphi = 30-35^\circ$ ) völlig asymmetrisch. Wie Kurve XIIb in Abbild. 4 erkennen läßt, hat der Verlust der Starrheit bei dem Übergang von der *trans*- zu der *cis*-Verbindung, wie



Abbild. 5. Stuart-Briegleb-Kalotten. a) Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV); b) 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (X); c) *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XII a); d) *assymm. cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XII b)

zu erwarten ist, einen eben solchen der Schwingungsfeinstruktur zur Folge, doch weist die breite Bande mit dem Maximum bei 275  $\mu$  unzweideutig darauf hin, daß die Störung der Konjugation weit hinter derjenigen des 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatriens und der Perchlor-hexatriene zurückgeblieben sein muß. Bei diesen Poly-enen finden sich vielmehr bei fast der gleichen Wellenlänge nur ganz schwache Andeutungen eines Maximums. Demnach dürfte die vorliegende Verbindung wohl mit großer Wahrscheinlichkeit als das *asymm. cis-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5)* anzusprechen sein. Allem Anschein nach liegt dem eine allgemeinere, ohne weiteres verständliche Gesetzmäßigkeit zu Grunde, derart, daß bei der katalytischen Hydrierung der Dreifachbindung eines Poly-en-ins mit stark raumerfüllenden Substituenten von den möglichen atropisomeren *cis*-Formen jeweils die energieärmste, d. h. diejenige mit der möglichst weitgehendsten Konjugation gebildet wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie sprechen wir unseren aufrichtigen Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit aus. Ebenso danken wir der Dynamit-A.G. (Werk Rheinfelden) für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

#### Beschreibung der Versuche

##### Ausgangsmaterial:

1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I) wurde durch Autokondensation von 1.3-Di-H-tetrachlor-propen<sup>23)</sup> mit Aluminiumchlorid in Dichlor-methan nach H. J. Prins<sup>3)</sup> gewonnen. Sdp.<sub>0.01</sub> 124°; Schmp. 26–28°.

Chlorierung von 1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I)

a) mit gasförmigem Chlor bei 100°: In die Schmelze von 5 g Oktachlor-hexen I wurde bei 100° 6 Stdn. Chlor eingeleitet. Die erstarrte Masse ergab, aus Äthanol umkristallisiert, 4,2 g 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexan (II) vom Schmp. 143–143,5°.

$C_6H_4Cl_{10}$  (430,7) Ber. C 16,73 H 0,94 Cl 82,33 Gef. C 16,69 H 1,30 Cl 81,51

b) mit gasförmigem Chlor bei über 200°: In 5 g Oktachlor-hexen I wurde bei 210 bis 220° Chlor eingeleitet. Nach mehreren Stunden wurde der Chlorstrom abgestellt. Die rötlich-orangefarbene Schmelze erstarrte beim Abkühlen kristallin. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bzw. Ligroin schmolzen die reinweißen Kristalle bei 183°; Ausb. 2,4 g. Im Misch-Schmp. mit Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V) trat keine Erniedrigung ein.

c) mit flüssigem Chlor im Einschlußrohr: 8 g Oktachlor-hexen I wurden mit etwa 30 ccm flüssigem Chlor versetzt und im zugeschmolzenen Rohr dem Tageslicht ausgesetzt. Nach einigen Tagen wurde das Rohr geöffnet, wobei reichlich Chlorwasserstoffgas neben Chlor entwich. Der kristalline Rückstand zeigte, mehrfach aus Äthanol umkristallisiert, dann den Schmp. 108–109°. Der Misch-Schmp. mit reinem 3.4-Di-H-dodekachlor-hexan (VI)<sup>1)</sup> ergab keine Erniedrigung. Ausb. 9,2 g.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 1.3.4.6-Tetra-H-oktachlor-hexen-(1) (I): 5 g Oktachlor-hexen I wurden im Bombenrohr mit 2 ccm rauchender Salpetersäure 2 Stdn. auf 210° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die stark chlorwasserstoffhaltige Säure von dem in der Kälte allmählich erstarrenden Rückstand abdekantiert. Nach wiederholter Umkristallisation aus Äthanol ergaben sich 0,4 g Kristalle vom Schmp. 143°, die durch den Misch-Schmp. (143–143,5°) mit 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexan (II) identifiziert wurden.

Alkalische Dehydrochlorierung von 3.4-Di-H-dodekachlor-hexan (VI) zum Perchlor-hexadien-(2.4) (IX): 22 g Dodekachlor-hexan VI in 75 ccm Äther

<sup>23)</sup> H. J. Prins, Friedländer 11, 1208 [1912–1914].

und 150 ccm Methanol wurden unter ständigem Rühren unterhalb von 10° tropfenweise mit einer Lösung von 5.6 g Kaliumhydroxyd (Reinheitsgrad 89%) in Methanol versetzt und über Nacht stehengelassen. Die Lösung wurde vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Es blieben 18 g eines schwach gelblichen Öles zurück, das i. Hochvak. gereinigt wurde und dann farblos überging (Sdp.<sub>0.003</sub> 116°;  $n_D^{20}$  1.5865).

$C_6Cl_{10}$  (426.6) Ber. C 16.89 Cl 83.11 Gef. C 16.99 Cl 82.63

Beweis der Kettenstruktur des Perchlor-hexadiens-(2.4) (IX) durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol: Der Versuch wurde in der früher bereits ausführlich beschriebenen Weise<sup>7,8)</sup> so durchgeführt, daß das gasförmig entweichende Polyacetylen mittels Stickstoffs durch Ilosvaysche Lösung<sup>24)</sup> getrieben wurde.

1 g Perchlor-hexadien IX mit 4 g Zinkstaub in 25 ccm Äthanol ergab bald einen Niederschlag eines Acetylenkupfersalzes.

Thermische Zersetzung von Perchlor-hexadien-(2.4) (IX): 4 g Perchlor-hexadien IX wurden bei Normaldruck destilliert. Bei 260–305° gingen beträchtliche Mengen unverändertes Perchlorhexadien als gelbes Öl über, während unter gleichzeitiger Chlorantbindung im Destillationskölbchen eine Kristallmasse (ca. 0.5 g) zurückblieb. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz sie bei 183°; der Misch-Schmp. mit Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V) war ohne Erniedrigung.

Dehydrochlorierung von 1.3.4.6-Tetra-H-dekachlor-hexan (II) zu Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV): 25 g Dekachlor-hexan II in Äthanol wurden unterhalb von 4° langsam mit der vier Moläquivalenten<sup>25)</sup> Chlorwasserstoff entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd (15 g von einem Reinheitsgrad von 87%) in Äthanol unter mechanischem Rühren versetzt. Es schied sich Kaliumchlorid ab. Der Alkohol wurde abgetrieben und aus dem krist. Rückstand das Kaliumchlorid mit warmem Wasser herausgelöst. Es hinterließ ein beim Abkühlen erstarrendes Öl. Die in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösliche Substanz wurde aus Methanol umkristallisiert und anschließend nochmals aus Petroläther gereinigt. Ausb. 11.5 g vom Schmp. 54.5–55°.

$C_6Cl_6$  (284.8) Ber. C 25.30 H 0.00 Cl 74.70 Gef. C 25.25 H 0.03 Cl 74.98

0.5 g Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) gaben im Reduktionsversuch mit 4 g Zinkstaub in 20 ccm Äthanol in der vorgelegten Ilosvayschen Lösung einen orangeroten Niederschlag von Triacetylenkupfer.

Einwirkung von Chlor auf Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV): In die Schmelze von 2.5 g Perchlor-hexadien-in IV wurde bei 150° 8 Stdn. Chlor eingeleitet. Schon bei geringem Abkühlen kristallisierte das Reaktionsprodukt aus. Durch Umkristallisation aus Ligroin wurden 2 g Kristalle vom Schmp. 182° erhalten, die, mit Perchlor-1-methylen-cyclopenten-(3) (V) gemischt, ohne Erniedrigung schmolzen.

Bromaddition an Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV): 3 g Perchlor-hexadien-in IV wurden in siedendem Kohlenstofftetrachlorid bis zur bleibenden Färbung mit Brom versetzt. Die rote Lösung wurde i. Vak. vom überschüss. Brom und dem Lösungsmittel befreit. Es hinterließ ein Öl, das in der Kälte kristallin erstarrte. Durch Umkristallisation aus Äthanol wurden 4 g 3.4-Dibrom-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (X) vom Schmp. 70° gewonnen.

$C_6Cl_6Br_2$  (444.6) Ber. C 16.21 Cl 47.85 Br 35.95 Gef. C 16.36 Cl 47.50 Br 35.70

Überführung von Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV) in Perchlor-hexadien-(1.5)-dion-(3.4) (XI): 5 g Perchlor-hexadien-in IV gingen in 8 ccm rauchender Salpetersäure unter Entwicklung brauner Dämpfe mit gelber Farbe in Lösung. Die Salpetersäure wurde auf dem Wasserbad vertrieben. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrte in der Kälte teilweise. Die krist. Anteile, auf Ton abgepreßt, bildeten aus Alko-

<sup>24)</sup> L. Ilosvay v. Nagy Ilosva, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2697 [1899].

<sup>25)</sup> Wird nur die drei Moläquivalenten Chlorwasserstoff entsprechende Menge KOH angewendet, so wird neben Perchlor-hexadien-in IV noch unverändertes Dekachlor-hexan II gefunden, welches die Isolierung des Reaktionsproduktes beträchtlich erschwert.

hol feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 88.5–89°; Ausb. 0.7 g. Aus den Mutterlaugen konnten weitere 1.1 g gelbe Kristalle gewonnen werden.

$C_6O_2Cl_6$  (316.8) Ber. C 22.75 H 0.00 Cl 67.15 Gef. C 22.91 H 0.24 Cl 67.48

Katalytische Hydrierung von Perchlor-hexadien-(1.5)-in-(3) (IV) zu *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) (XII): 10 g Perchlor-hexadien-in IV in 75 ccm Essigester wurden mit 1 g Palladiumkohle mehrere Stunden in der Schüttelente hydriert. Nachdem keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte, wurde das Lösungsmittel i. Vak. verjagt und das zurückgebliebene Öl i. Hochvak. destilliert. Die Hauptfraktion (7 g) vom Sdp.<sub>0.005</sub> 80–81° wurde nach wiederholter Destillation analysiert. Klares, farbloses Öl;  $n_D^{20}$  1.5954.

$C_6H_2Cl_6$  (286.8) Ber. C 25.12 H 0.70 Cl 74.18 Gef. C 25.36 H 0.97 Cl 73.72

Umlagerung von *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) in das *trans*-Isomere

a) durch Jod im UV-Licht: 0.5 g *cis*-Hexachlor-hexatrien in 5 ccm Kohlenstoff-tetrachlorid wurden mit einer Spur Jod versetzt und über Nacht im Quarzgefäß mit der Heraeus-Lampe bestrahlt. Nach Vertreiben des Lösungsmittels konnten ca. 0.05 g kristallisierte *trans*-Verbindung (Schmp. 98°) gewonnen werden.

b) auf thermischem Wege: 1 g *cis*-Hexachlor-hexatrien wurde im Reagensglas etwa 1 Min. gekocht. Das beim Erkalten kristallin erstarrte Produkt bildete aus Äthanol noch schwach bräunlich gefärbte Kristalle vom Schmp. 98° (0.95 g), die, aus Aceton umkristallisiert, farblos wurden (Schmp. 99°). Der Misch-Schmp. mit reinem *trans*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5)<sup>1, 26)</sup> war ohne Erniedrigung.

Überführung von *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5) in  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-muconsäure (XIV): 1 g *cis*-Hexachlor-hexatrien wurde im Reagensglas mit 3 ccm rauchender Salpetersäure kräftig geschüttelt, worauf lebhafte Reaktion unter Erwärmung erfolgte. Beim Abkühlen schied sich eine feste Substanz aus, die nach dem Vertreiben der Salpetersäure in Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen wurde (CO<sub>2</sub>-Entwicklung und Rotfärbung). Nach dem Ansäuern mit verd. Salpetersäure wurde die ausgefallene Substanz aus Eisessig umkristallisiert und mit Kohlenstofftetrachlorid nachgewaschen: 0.5 g unschmelzbare Dichlor-muconsäure, die durch Überführung in den Dimethylester vom Schmp. 152–152.5° identifiziert wurde<sup>1)</sup>.

Bromaddition an *cis*-3.4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1.3.5): 2 g *cis*-Hexachlor-hexatrien wurden in 12 ccm Kohlenstofftetrachlorid mit 0.4 g Brom im Dunkeln versetzt. Auch nach mehreren Stunden war noch keine Entfärbung eingetreten. Im Licht entfärbte sich die Lösung im Laufe weniger Minuten, worauf weitere 0.6 g Brom zugesetzt wurden, die eben noch entfärbt wurden. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 3.1 g krist. Produkt, das nach Umkristallisation aus Aceton den Schmp. 128–129° zeigte und durch den Misch-Schmp. (128–129°) mit 3.4-Di-H-3.4-dibrom-hexachlor-hexadien-(1.5) (XIII)<sup>1)</sup> identifiziert wurde.

Absorptionsspektren: Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Infrarot-Spektrographen aufgenommen.

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in  $4.5 \cdot 10^{-3}$  m alkohol. Lösung gemessen.

<sup>26)</sup> A. Roedig u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. 593, 78 [1955].