

1,1-Bis(tetrachlorcyclopentadienyl)cyclohexan und verwandte Produkte

Fritz-Georg Fick, Klaus Hartke* und Rudolf Matusch

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

Eingegangen am 28. Januar 1975

Bei der Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien (**1**) mit Azomethinen (z. B. **2**) entstehen neben den erwarteten Fulvenen die Bis-Kondensationsprodukte **10**–**13**. Mit *N*-Cyclohexyliden-*n*-propylamin (**2**) bildet **1** zusätzlich die Spiroverbindung **8**; außerdem ließ sich in diesem Fall eine gemeinsame Zwischenstufe in Form des Ammoniumsalzes **5** abfangen, die in polaren, basischen Lösungsmitteln hauptsächlich zum Fulven **6** weiterreagiert, in unpolaren Lösungsmitteln nach Zusatz von Natriumhydrid und **1** jedoch ausschließlich **8** und **10** bildet. Die Dechlorierung von **8** liefert das Fulvalen **14**.

1,1-Bis(tetrachlorcyclopentadienyl)cyclohexane and Related Products

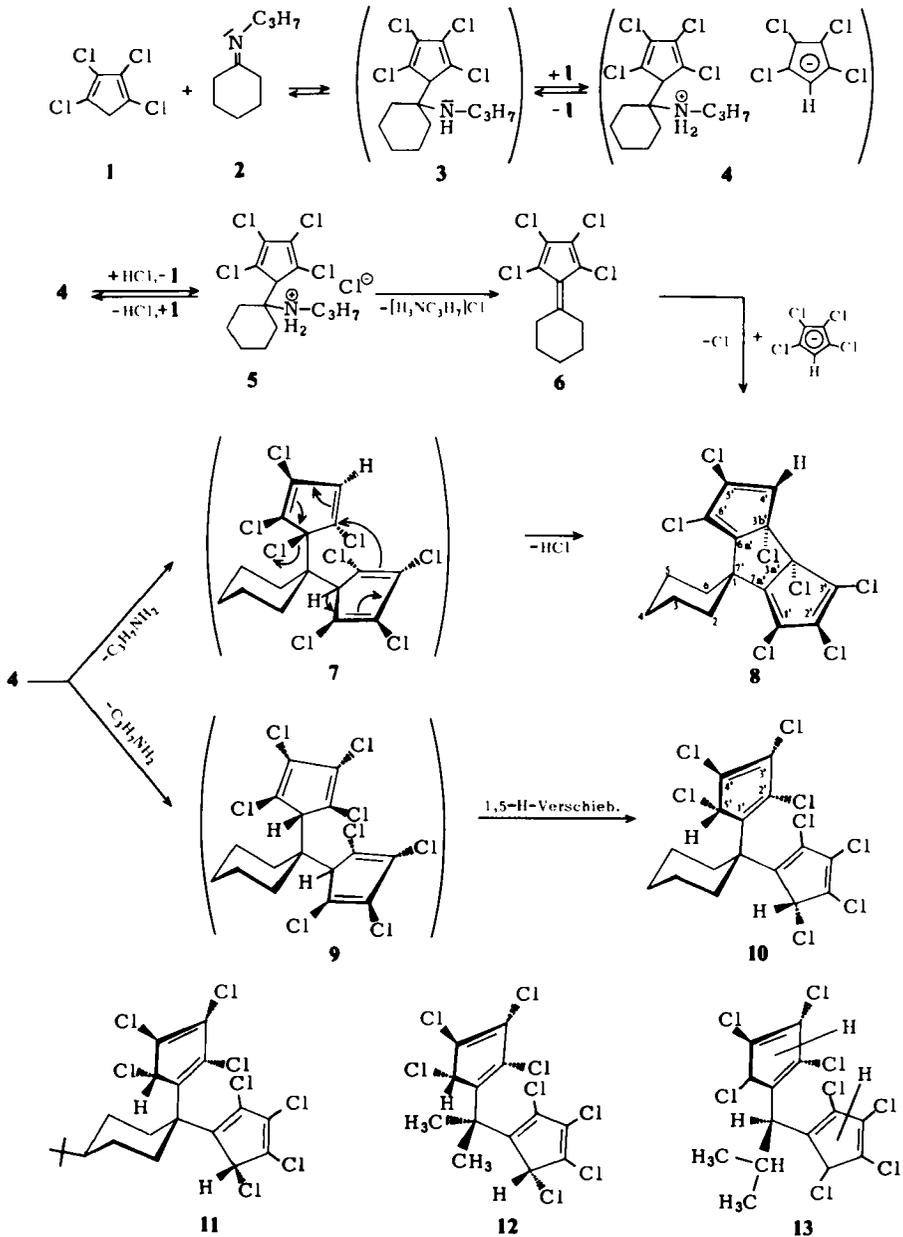
The bis-condensation products **10**–**13** are formed besides the expected fulvenes by the reaction of 1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadiene (**1**) with azomethines (e. g. **2**). In addition the spiro compound **8** has been obtained from **1** and *N*-cyclohexylidene-*n*-propylamine (**2**). During this reaction a common intermediate could be isolated in form of the ammonium salt **5**. This decomposes in polar basic solvents to yield mainly fulvene **6**, whereas in unpolar solvents **8** and **10** are formed exclusively after the addition of sodium hydride and **1**. Dechlorination of **8** leads to the generation of the fulvalene **14**.

Wie wir kürzlich gezeigt haben, lassen sich 2,3,4,5-Tetrachlorfulvene aus Azomethinen und 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien in trockenem Toluol bei -70°C leicht darstellen¹⁾. In dem polareren Tetrahydrofuran (THF) entstehen zusätzlich Kondensationsprodukte aus 1 mol Azomethin und 2 mol Tetrachlorcyclopentadien, über die nachstehend berichtet werden soll.

Am auffälligsten ist diese Lösungsmittelabhängigkeit bei der Umsetzung von *N*-Cyclohexyliden-*n*-propylamin (**2**) mit Tetrachlorcyclopentadien (**1**). Während in Toluol das erwartete 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadien (**6**) in 40proz. Ausbeute entsteht¹⁾, läßt sich letzteres bei der Kondensation in Tetrahydrofuran nur in Spuren nachweisen. Stattdessen isoliert man die beiden Bis-Kondensationsprodukte **8** und **10**, deren vermutlicher Bildungsweg im Formelschema angedeutet wird. Auch in unpolaren Lösungsmitteln, die die Fulvenbildung begünstigen, sind zur vollständigen Umsetzung von 1 mol Azomethin 2 mol Tetrachlorcyclopentadien erforderlich. Wir nehmen daher an, daß sich über die Stufe des primären Additionsproduktes **3** zunächst ein Komplex der mutmaßlichen Struktur **4** aus einer Molekel Azomethin und zwei Molekeln Tetrachlorcyclopentadien bildet. Zum Zerfall von **4** in das gewünschte Fulven **6** muß der Ansatz vor dem Aufwärmen mit Chlorwasserstoff in Äther angesäuert werden. Im vorliegenden Fall läßt sich das dabei gebildete Kation **5** durch Filtrieren des Reaktions-

¹⁾ F.-G. Fick und K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1974, 3105.

ansatzes bei -20°C als kristallines, zersetzliches Hydrochlorid abfangen. Löst man 5 bei Raumtemperatur in schwach basischen polaren Lösungsmitteln wie Wasser, so zerfällt es quantitativ in das Fulven 6 und Propylammonium-chlorid. In Chloroform oder beim Erwärmen in Substanz entsteht aus 5 neben dem Fulven 6 auch Tetrachlorcyclopentadien (1).



Die Konstitution des Ammoniumsalzes **5** wird ferner von seinen analytischen und spektroskopischen Daten gestützt. Die UV-Absorption (Cyclohexan/Chloroform 24 : 1) mit λ_{max} : 305 nm ($\log \epsilon = 3.49$) spricht für ein Tetrachlorcyclopentadien, das IR-Spektrum deutet auf eine sekundäre Ammoniumgruppe mit Banden bei $3200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ (breit, νNH_2^{\oplus}) und 1615 sowie 1590 ($\text{C}=\text{C}$, $\delta\text{NH}_2^{\oplus}$), während das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) u. a. das 5-Ring-Proton als Singulett bei 5.1 ppm zeigt.

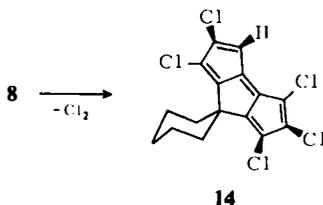
Läßt man den Ansatz aus 2 mol **1** und 1 mol **2** in Toluol bei -70°C wesentlich länger als 1–2 Stunden rühren, so verschiebt sich der Reaktionsablauf zugunsten von **8** und **10**, die in THF/Äther zu den alleinigen Hauptprodukten werden. Da hier der Komplex **4** in Lösung bleibt, kann er durch nucleophilen Angriff des Tetrachlorcyclopentadienyl-Anions abreagieren. Erfolgt der Angriff mit dem C-5, so entsteht **9**, das offenbar durch eine 1,5-H-Verschiebung in das stabilere 1,1-Bis(tetrachlorcyclopentadienyl)cyclohexan **10** übergeht. Die Struktur **10** konnte inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig abgesichert werden²⁾. Greift das Tetrachlorcyclopentadienyl-Anion hingegen mit einem chlortragenden Kohlenstoff (z. B. C-2) nucleophil an, so entsteht **7**, das sich durch einen zusätzlichen Ringschluß unter HCl-Abspaltung zu **8** stabilisiert. Leider ist es uns nicht gelungen, von **8** geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten, so daß wir zur Struktursicherung allein auf analytische und spektroskopische Daten sowie chemische Beobachtungen angewiesen sind.

Die Elementaranalyse ergibt die Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_7$ und stimmt mit dem Molekülpeak im Massenspektrum bei m/e 448 überein, der bis m/e 458 das für 7 Chlor charakteristische Isotopenmuster zeigt. Sonst liefert das Massenspektrum wenig Information infolge der bevorzugten schrittweisen Abspaltung weiterer Chloratome. Das UV-Spektrum zeichnet sich durch zwei Maxima gleicher Intensität bei 280 nm ($\log \epsilon = 3.33$) und 336 nm (3.34) aus, deren Lage und Extinktion mit zwei etwas unterschiedlichen Cyclopentadienylsystemen zu vereinbaren ist. Die im IR-Spektrum sichtbare, schwache olefinische CH-Schwingung bei 3090 cm^{-1} wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch ein Singulett bei 6.42 ppm (relat. Intensität 1) bestätigt.

Die für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_7$ vorgeschlagene Konstitution **8** stützt sich hauptsächlich auf das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2), das alle 16 C-Atome klar erkennen läßt. **8** kann aus **10** formal durch den Verlust von Chlorwasserstoff abgeleitet werden. Diese HCl-Eliminierung muß laut ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zwischen den beiden Tetrachlorcyclopentadien-Bausteinen erfolgt sein und sollte nach den ^{13}C -Signalen zur Bildung eines zusätzlichen 5-Ringes führen [im entkoppelten Spektrum Singulett bei $\delta = 46.6$ ppm (C-1), 75.7 (C-3a'), 77.1 (C-3b'), 154.2 (C-7a'), 160.7 (C-6a')]. Die auffallend geringe Intensität und Tieffeldverschiebung der Signale C-3a' und C-3b' läßt vermuten, daß die zugehörigen C-Atome nicht nur quartär sondern auch noch zusätzlich an Chlor gebunden sein müssen. C-3b' wird zum Dublett aufgespalten ($^2J_{\text{CH}} = 11.7$ Hz) und sollte in α -Stellung einen C–H-Kohlenstoff (hier C-4', 128.3 ppm, $^1J_{\text{CH}} = 178.3$ Hz) aufweisen; eine Fernkopplung mit diesem H-Atom kommt auch in der größeren Halbwertsbreite des C-6a'-Signals im Vergleich zum C-7a'-Signal zum Ausdruck. Die Ringverknüpfung (3a'–3b') kann *cis* oder *trans* sein. Wir bevorzugen die *cis*-Anordnung, da diese u. E.

²⁾ W.-R. Kerwath und H. Burzlaff, Chem. Ber. **108**, 2600 (1975), nachstehend.

die sehr unterschiedliche Verschiebung der Cyclohexan-C-Atome besser erklärt (vgl. exp. Teil).



Die Struktur **8** läßt sich durch die naheliegende Dechlorierung an C-3a' und C-3b' auch chemisch absichern; sie gelingt mit Triisopropylphosphit³⁾ und führt zum tief farbigen Fulvalen **14**, das sich durch ein charakteristisches UV-Spektrum auszeichnet. Letzteres besteht aus einer breiten langwelligen Bande bei 515 nm von geringer Extinktion und einer weit intensiveren kurzwelligen Bande um 330 nm mit ausgeprägter Feinstruktur. Gegenüber dem Perchlorfulvalen³⁾ sind beide um etwa 60–70 nm hypsochrom verschoben.

Der im Formelschema wiedergegebene Reaktionsweg ließ sich durch einige zusätzliche Experimente erhellen. Aus dem Zwischenprodukt **5** kann man bei –40 bis –70°C in THF mit einem mol Tetrachlorcyclopentadienyl-natrium wieder den Komplex **4** erhalten, der dann zu **8** und **10** abreagiert. Dabei entsteht nur sehr wenig Fulven **6**, wie die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes zeigt. Setzt man das Fulven **6** mit einem mol **1** und einem mol Triäthylamin bei –40 bis –70°C in THF um, so enthält das Rohprodukt neben Fulvenisomeren¹⁾ hauptsächlich **8**; das ebenfalls denkbare **10** wird dabei nicht oder allenfalls in ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbaren Mengen gebildet. Bei der Einwirkung von Triäthylamin auf **10** bei –40 bis –70°C beobachtet man zwar eine starke Verfärbung und Zersetzung, wie sie für Tetrachlorcyclopentadiene bei Baseneinwirkung charakteristisch ist, jedoch läßt sich aus dem Ansatz nur die Ausgangssubstanz **10** zurückgewinnen. Erwartungsgemäß konnte **8** auch im Rohprodukt spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen schließen die naheliegende Vermutung aus, daß **10** ein Zwischenprodukt auf dem Reaktionsweg zu **8** sein kann und sprechen für eine parallele Bildung aus der gemeinsamen Vorstufe **4**.

Die beiden Wasserstoffatome 5'-H in den 5-Ringen von **10** sind zwar magnetisch nicht äquivalent, geben im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄, ≈ 40°C) infolge der schnellen Inversion des Cyclohexanringes jedoch nur ein gemeinsames Singulett bei δ = 4.78 ppm. Beim Abkühlen spaltet das Signal zu einem Dublett auf, so daß aus der gemessenen Koaleszenztemperatur von T_c = –41 ± 2°C und dem maximalen Signalabstand Δν = 8.5 ± 0.2 Hz eine Aktivierungsenthalpie von ΔG[‡]_{T_c} = 12.2 ± 0.2 kcal/mol (in CDCl₃) für den Ringinversionsprozeß errechnet werden kann. Daß die beobachtete Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von **10** hiermit richtig gedeutet ist, beweist die spektroskopische Untersuchung von **11**, das zu Vergleichszwecken aus N-(4-tert-Butylcyclohexyliden)-n-propylamin und **1** synthetisiert wurde. Hierbei entstand kein zu **8**

³⁾ Vgl. Darstellung des Perchlorfulvalens, V. Mark, Org. Syn. Coll. Vol. 5, S. 901.

analoges Produkt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von **11** zeichnet sich erwartungsgemäß durch 2 Singulets für die 5'-Protonen aus ($\delta = 4.72$ ppm und 4.84), die bis zur beginnenden Zersetzung ab 120°C (in Hexachlorbutadien) nicht zur Koaleszenz zu bringen waren.

Die Kondensation des *N*-Cyclopentyliden-*n*-propylamins mit **1** liefert auch in polaren Lösungsmitteln ausschließlich das Fulven ¹⁾; selbst im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts ließ sich kein Signal finden, das auf die Bildung der zu **8** und **10** analogen Nebenprodukte hingedeutet hätte. Vermutlich ist die energetische Begünstigung der semicyclischen Doppelbindung am Cyclopentanring im Vergleich zu der am Cyclohexanring so groß, daß der zu **4** analoge Komplex in diesem Falle nur zum Fulven weiter reagiert. Hingegen ist es uns gelungen, bei der Umsetzung von *N*-Isopropyliden-*n*-propylamin sowie von *N*-(2-Methylpropyliden)-*n*-propylamin die Bis-Kondensationsprodukte **12** und **13** zu isolieren. Während **12** als einheitliche, kristalline Substanz erhältlich ist, deren 5-Ring-Protonen wir in Anlehnung an **10** formulieren, fiel **13** nach der chromatographischen Abtrennung von **1** und dem entsprechenden Fulven nur als teilweise kristallisierendes, undestillierbares, hochviskoses, bei Raumtemperatur unbeständiges Öl an. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht es aus einem Gemisch von mindestens drei Isomeren, die sich durch eine unterschiedliche Stellung der Wasserstoffe an den beiden 5-Ringen unterscheiden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Spektroskopische Daten: IR-Spektren mit dem PE 257 der Firma Perkin-Elmer, UV-Spektren mit dem Zeiss PMQII oder dem Hitachi 124-0032, Massenspektren mit dem Atlas CH-4, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian A60-A oder T60 und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit dem Varian CFT-20 (Tetramethylsilan als innerer Standard $\delta = 0.00$ ppm). Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

N-[1-(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadienyl)cyclohexyl]propylamin-hydrochlorid (**5**): 4.1 g (20 mmol) **1** in 25 ml Toluol werden bei -70°C unter Stickstoff mit 1.36 g (9.8 mmol) **2** in 10 ml Toluol versetzt. Nach 6stdg. Rühren wird bei -70°C mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Äther neutralisiert und nach dem Aufwärmen auf -20°C filtriert. 2.1 g (56%) blaßgelbe Kristalle, die nach Auflösen in äthanolfreiem Chloroform durch sofortiges Ausfällen mit Petroläther zur Analyse gereinigt wurden. Schmp. $>85^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (Nujol): 3200–2300, 1615, 1590, 1550, 1200, 763, 698, 635 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 6.2$ – 8.0 ppm (s, breit, $^9\text{NH}_2$), 5.10 (s, H, 5-Ring), 1.2–3.6 (m) und 1.05 (t, C_3H_7).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_5\text{N}$ (379.6) Ber. C 44.29 H 5.31 Cl 46.69 N 3.68

Gef. C 43.82 H 5.25 Cl 47.11 N 3.71

1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadien (**6**): 0.38 g (1.0 mmol) **5** in 10 ml Chloroform werden mit 10 ml Wasser überschichtet und kräftig geschüttelt. Nach 5 min wird das Chloroform abgetrennt, sofort getrocknet und i. Vak. eingedampft. 0.24 g (85%) rote Kristalle vom Schmp. 50 – 51°C (aus Petroläther bei -20°C).

IR (KBr): 1601, 1550, 1281, 1260, 1251, 1140, 728, 711 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.15$ ppm (m, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.82 (m, β - und $\gamma\text{-CH}_2$). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 299$ nm ($\log \epsilon = 4.31$), 405 nm (2.83).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (284.0) Ber. C 46.51 H 3.54 Gef. C 46.60 H 3.43

1,1-Bis(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)cyclohexan (**10**) und 1',2',3',3a',3b',5',6'-Heptachlor-3a',3b'-dihydrospiro[cyclohexan-1,7'-[7H]cyclopenta[a]pentalen] (**8**)

Weg a: Zu einer Lösung von 4.1 g (20 mmol) **1** in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) werden unter Stickstoff und Rühren bei -70°C 1.4 g (10 mmol) **2** in 10 ml trockenem Äther langsam zutropft. Nach 4 h wird mit Chlorwasserstoff in Äther neutralisiert, auf Raumtemp. erwärmt, in 250 ml Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und anschließendem Einengen auf ca. 20 ml kristallisiert **10** im Kühlschrank aus und wird aus n-Hexan umkristallisiert. 1.2 g (25%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 154°C .

IR (KBr): 1612, 1560, 1240, 1230, 1175, 765, 755 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.78$ ppm (s, 5'-H), 1.5–3.0 (m, breit, 10H, 6-Ring). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 311.5\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.7$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_8$ (487.9) Ber. C 39.38 H 2.47 Cl 58.13 Gef. C 39.72 H 2.40 Cl 57.54

Die überstehende Petrolätherlösung wird an einer Trockensäule aus Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert. Aus der gelblichen Zone läßt sich **8** mit Methylenchlorid extrahieren und aus Äthanol umkristallisieren. 1.30 g (29%) blaßgelbe, zerbrechliche Nadeln vom Schmp. $154.5\text{--}155.5^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3090, 1627, 1611, 1568, 1560, 1275, 1271, 1218, 1215, 835, 789, 767 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.42$ ppm (s, H, 5-Ring), 1.3–2.6 (m, breit, 10H, 6-Ring). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): Cyclohexan-C: $\delta = 23.2$ ppm, 23.5, 25.3, 32.6, 36.6, 46.6 (C-1); mittlere 5-Ring-C: $\delta = 46.6$ ppm (C-1), 75.7 (C-3a'), 77.1 (C-3b'), $^2J_{\text{C-H}} = 11.7\text{ Hz}$, 154.2 (C-7a'), 160.7 (C-6a'); laterale 5-Ring-C: $\delta = 128.3$ ppm (C-4', $^1J_{\text{C-H}} = 178.3\text{ Hz}$), 129.1 (C-5', $^2J_{\text{C-H}} = 6.9\text{ Hz}$), 127.0, 130.3, 133.7 und 133.8.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_7$ (451.4) Ber. C 42.57 H 2.45 Cl 54.97 Gef. C 42.41 H 2.28 Cl 54.72

Weg b: In einer Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem THF werden 2.1 g (5 mmol) **5** suspendiert, auf -40°C abgekühlt und unter Rühren und Stickstoff mit einer Suspension von 0.12 g (5 mmol) Natriumhydrid in 10 ml THF versetzt. Nach 30 min bei -40°C und 4 h bei -78°C arbeitet man nach Weg a) auf. Das $^1\text{H-NMR}$ des Rohproduktes zeigt **8** und **10** in demselben Verhältnis wie auf Weg a).

Weg c: 1.0 g (5.0 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem THF wird bei -40°C unter Stickstoff mit 0.5 g (5 mmol) Triäthylamin versetzt. Nach 20 min kühlt man unter Rühren auf -78°C ab, gibt 1.42 g (5.0 mmol) **6** hinzu und verfährt nach Weg a). Das Rohprodukt enthält die isomeren Tetrachlorcyclohexenylcyclopentadiene¹⁾ und **8**; **10** ist jedoch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisbar.

4-tert-Butyl-1,1-bis(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)cyclohexan (**11**): Aus 4.1 g (20 mmol) **1** und 1.9 g (10 mmol) *N*-(4-tert-Butylcyclohexyliden)-*n*-propylamin analog **10**, Weg a). 1.3 g (24%) als blaßgelbe Quader vom Schmp. $173\text{--}174^{\circ}\text{C}$ (Zers., aus Petroläther).

IR (KBr): 1611, 1565, 1227, 1180, 765, 749 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.84$ (s) und 4.72 ppm (s, je 1H, 5-Ring), 0.7–3.2 (9H, 6-Ring), 0.85 (s, 9H, tert-Butyl). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 312\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.65$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_8$ (544.0) Ber. C 44.15 H 3.70 Cl 52.13 Gef. C 43.97 H 3.59 Cl 51.52

2,2-Bis(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)propan (**12**): Aus 4.1 g (20 mmol) **1** in 10 ml wasserfreiem THF und 1.0 g (10 mmol) *N*-Isopropyliden-*n*-propylamin in 15 ml absol. Äther analog **10**, Weg a). Nach Einengen des Petrolätherextraktes wird nicht umgesetztes **1** und gebildetes 1,2,3,4-Tetrachlor-5-isopropylidencyclopentadien in sehr wenig Petroläther gelöst. Der Rückstand ist fast reines **12**, das sich aus Cyclohexan umkristallisieren läßt. 0.7 g (14%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $157\text{--}158^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 1606, 1577, 1289, 1239, 1217, 1175, 772, 761 und 750 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.92$ ppm (s, 5-Ring-H), 1.78 (s, CH_3). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 317\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.62$).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_8$ (447.8) Ber. C 34.87 H 1.80 Gef. C 34.67 H 1.93

2-Methyl-1,1-bis(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)propan (13): Aus 4.1 g (20 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem THF und 1.15 g (10 mmol) *N*-(2-Methylpropyliden)-*n*-propylamin in 5 ml wasserfreiem THF analog **10**, Weg a). Aus dem Petrolätherrückstand wird überschüssiges **1** durch Sublimation bei 50°C entfernt. Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan liefert 1.2 g (26%) **13** in der gelblichen Zone als teilweise kristallines, zähes Öl. **13** besteht laut $^1\text{H-NMR}$ aus mindestens 3 Isomeren, die nicht aufgetrennt werden konnten.

IR (Film): 1610, 1575, 1240, 1195, 790, 765 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.69$ ppm, 4.63, 4.50, 4.47 (s, 5-Ring-H, Verhältnis 1 : 2 : 1 : 0.5). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 309\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.95$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_8$ (461.9) Ber. C 36.40 H 2.18

Gef. C 36.63 H 2.11 Mol.-Masse 458 (MS, M^+ , $^{35}\text{Cl}_8$)

1',2',3',5',6'-Pentachlorospiro[cyclohexan-1,7'-[7H]cyclopenta[a]pentalen] (14): Zu einer gerührten Lösung von 225 mg (0.5 mmol) **8** in 20 ml Petroläther werden unter Stickstoff bei Raumtemp. während 1 h 0.13 g (0.6 mmol) Triisopropylphosphit in 5 ml Petroläther getropft. Nach weiteren 60 min gießt man in Wasser und chromatographiert an einer Säule (Kieselgel 60 Merck) mit *n*-Hexan. Die violette Zone liefert nach dem Eindampfen und Umkristallisieren aus Petroläther 120 mg (62%) feine, dunkelgrün schillernde Nadeln vom Schmp. 160°C .

IR (KBr): 1618, 1588, 1505, 1490, 1307, 1291, 1218, 1175, 1152, 1096, 900, 811 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.79$ ppm (s, 1 H, 5-Ring), 2.0–1.4 (10 H, 6-Ring). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 320\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.34$), 334 (4.60), 351 (4.61), 515 (2.64).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_5$ (380.5) Ber. C 50.50 H 2.91

Gef. C 50.75 H 2.79 Mol.-Masse 378 (MS, M^+ , $^{35}\text{Cl}_5$)

[27/75]