

# Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen. VI<sup>1</sup>.

Von  
R. Riemschneider<sup>2</sup>.

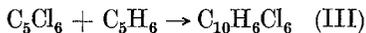
Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Mit 2 Tafeln.

(Eingelangt am 16. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

## I. Die Herstellung der Addukte C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (III) und C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> (IV).

Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) reagieren mit außerordentlicher Leichtigkeit unter Bildung eines Adduktes der Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (III = 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden<sup>3</sup>) miteinander: Schon beim Stehen einer Mischung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur setzt die Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Unter den in Vers. 1a gewählten Bedingungen stieg die Temperatur einer bei 20°<sup>4</sup> hergestellten Mischung aus 15 g I und 3,8 g II in 14 Min. auf 145° (Tabelle I). Aus dem (Gl. A)



Reaktionsprodukt konnte III (Gl. A) durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol in einer Ausbeute von 60% erhalten werden; 5 bis 15% I wurden zurückgewonnen. Um I quantitativ umzusetzen, erschien die Anwendung eines II-Überschusses günstig. Aus I und II im molaren Verhältnis 1 : 1,5 erhielten wir unter entsprechenden Versuchsbedingungen III in einer Ausbeute von 90 bis 95% (Vers. 1b). In Gegenwart eines Lösungsmittels verläuft die Umsetzung von I und II weniger heftig. Eine bei 22° hergestellte Mischung von 10 g I, 2,5 g II und 5 ccm Toluol erwärmte sich

<sup>1</sup> Mitt. V: Z. Naturforschg. **6 b**, 463 (1951).

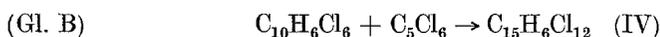
<sup>2</sup> *Anschrift des Verfassers*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3</sup> Mitt. III: Z. Naturforschg. **6 b**, 395 (1951); *Angew. Chem.* **63**, 331 (1951).

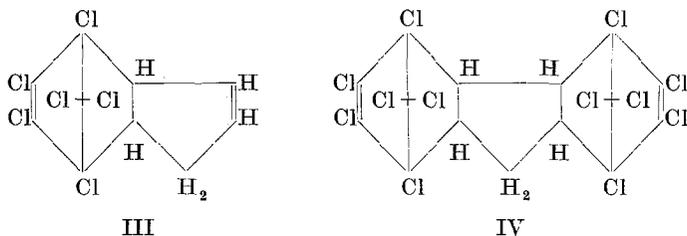
<sup>4</sup> Sämtliche Temperaturangaben in Celsius-Graden.

in der im Vers. 1 beschriebenen Apparatur erst innerhalb 25 Min. auf die Maximaltemperatur [die in diesem Falle nur 36° betrug (Tabelle 1)]; das Reaktionsprodukt erstarrte hier nach dem Abkühlen nicht. III schied sich aus der Xylollösung erst im Laufe von 3 bis 5 Tagen ab, und zwar in großen Kristallen (Vers. 1c).

I ist ein außerordentlich reaktionsfähiges Diën<sup>3</sup>. Die bekannte Reaktionsfähigkeit von II scheint durch die Häufung der freien Elektronenpaare und die Stellung der Halogenatome in I noch gesteigert zu werden: Sogar II fungiert gegenüber I als Philodien<sup>3</sup>. I ist reaktionsfähig genug, um mit der nicht im Bicyclohepten-(1,2,2)-System liegenden Doppelbindung von III im Sinne von Gleichung B unter Bildung des



Adduktes  $C_{15}H_6Cl_{12}$  (IV = 1,2,3,4,5,6,7,8,14,14,15,15-Dodekachlor-1,4,5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-oktahydro-fluoren) zu reagieren<sup>3</sup>.



Zur Herstellung von IV entwickelten wir die folgenden Verfahren:

1. Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 im Einschlußrohr bei Temperaturen > 135° (Vers. 2b).
2. Umsetzung von I und III im molaren Verhältnis 1 : 1 im Einschlußrohr bei Temperaturen > 135° (Vers. 4a).

*Zu 1.* IV entsteht unter den in Vers. 2 gewählten Bedingungen nur beim Arbeiten mit I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 und 1 : 1, *nicht* aber 1 : 2. I reagiert, wie im Vers. 1 gezeigt wurde, so rasch und quantitativ mit II unter III-Bildung, daß bei Anwendung von I und II im Molverhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 nur wenig oder überhaupt kein überschüssiges I zur IV-Synthese mehr zur Verfügung steht (Tabelle 2, lfd. Nr. 4 bis 10 oder lfd. Nr. 1 bis 3 und Vers. 2a). Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Ausbeute an IV zu (Tabelle 2, lfd. Nr. 4 bis 6, 7 bis 10). Verkürzung der Reaktionszeit von 14 auf 8 Stdn. setzt die Ausbeute nur wenig herab. In sämtlichen bei 135 bis 185° hergestellten I-II-Reaktionsprodukten haben wir die Ausbeute an primär entstandenem Addukt III (Gl. A), das *nicht* mit überschüssigem I unter Bildung von IV reagiert hat (Gl. B), bestimmt (Tabelle 2, letzte Spalte). Dabei zeigte sich, daß III beim Erhitzen von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1

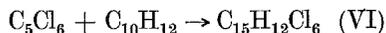
in jedem Falle Hauptprodukt bleibt und in Gegenwart eines Lösungsmittels in größerer Ausbeute vorhanden ist, als wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. Ausgehend von dieser Beobachtung haben wir im Rahmen unserer Untersuchungen über das Schmelzverhalten von III Zersetzungsversuche mit III im offenen, geschlossenen Gefäß und im Vakuum durchgeführt, über die in Mitt. X berichtet worden ist.

*Zu 2.* Bei der Untersuchung der Herstellung von IV aus III und I im molaren Verhältnis 1 : 1 erwies sich das Arbeiten im offenen Gefäß als ungünstiger als die Einschlußrohrsynthese (Vers. 4a und Tabelle 3, lfd. Nr. 16 bis 20).

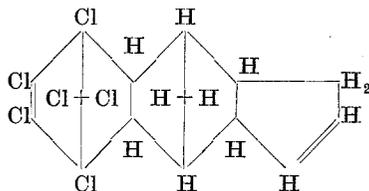
In mäßiger Ausbeute wird IV im offenen Gefäß bei Anwendung geeigneter Molverhältnisse sowohl nach Verfahren 1 als auch 2 erhalten, z. B. aus I und II im Verhältnis 2 : 1 (über III) bei 140° (Vers. 3b) oder aus III und I im Verhältnis 2 : 1 bei 150° (Vers. 4b; Tabelle 3, lfd. Nr. 15). Weitere Untersuchungen in dieser Richtung (Arbeiten mit I und II bzw. III und I im molaren Verhältnis 4 : 1 bzw. 3 : 1) sind im Gange.

## II. Das Addukt $C_{15}H_{12}Cl_6$ (VI).

Da bei gleicher Reaktionstemperatur die Umsetzung von I und II rascher erfolgt als die Polymerisation von II zu Dicyclopentadien (V) und da III beim Erhitzen nicht in die Komponenten I und II zerfällt (Vers. 18), ist es nicht überraschend, daß selbst aus I-II-Reaktionsprodukten, die zwischen 135 und 185° hergestellt worden sind, kein Addukt der Summenformel  $C_{15}H_{12}Cl_6$  (VI) isoliert werden kann (Gl. C); natürlich auch nicht aus Ansätzen, die durch Zusammengeben von I (Gl. C)



und II bei Zimmertemperatur unter Selbsterwärmung hergestellt worden sind. Um VI (= 5,6,7,8,11,11-Hexachlor-1,4,5,8-bis-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydro-[cyclopentadieno-(1',3')-1',2':2,3-naphthalin])



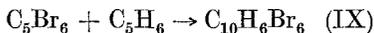
VI

für Vergleichszwecke zur Verfügung zu haben, stellten wir es aus I und V her (Gl. C; Vers. 5). Es ist bemerkenswert, daß I auch gegenüber V reaktionsfähiger ist als II gegenüber V: Während zur Synthese des Tricyclopentadiens II und V > 10 Stdn. auf 140° erhitzt werden müssen,

entsteht VI schon bei 4stündiger Umsetzung von I und V bei dieser Temperatur. In dem untersuchten I-V-Reaktionsprodukt war — in Übereinstimmung mit obigen Feststellungen — die Bildung von III nicht nachweisbar, was wiederum die außerordentliche Reaktionsfähigkeit von I bestätigt: I hat praktisch quantitativ mit V reagiert, bevor II durch Depolymerisation von V gebildet wird. Die Trennung von III und VI wäre verhältnismäßig einfach, da VI bei 15° leichter in Äthanol löslich ist als III. Aus diesem Grunde haben wir in den alkohol. Mutterlaugen sämtlicher I-II-Reaktionsprodukte besonders intensiv nach VI gesucht. Gegen die Möglichkeit, daß das aus I und II synthetisierte III VI-haltig oder das aus I und V synthetisierte VI III-haltig ist, sprechen die Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmung von III, VI sowie III + VI: III beginnt ab 155° zu schmelzen<sup>6</sup>, VI schmilzt bei 152 bis 153°, Mischungen von III und VI zeigen starke Schmelzpunktsdepression (bis zu 45°). — In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmung auch für die Konfigurationsermittlung der Addukte von Bedeutung sind<sup>5</sup>: III schmilzt in einem *Intervall*<sup>6</sup>, IV besitzt dagegen einen scharfen Schmelzpunkt (Z). Über die Versuche zur Zerlegung von III mittels fraktionierter Sublimation sowie auch Teilungschromatographie wird später berichtet werden; ebenso über die Zinkstaubbehandlung reiner III-Dihalogenide. III spaltet beim Erhitzen mit Zink in Alkohol kein Chlor ab (Vers. 5 unten).

### III. Die Bildung der Addukte $C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV) und $C_{15}H_6Cl_6Br_6$ (X).

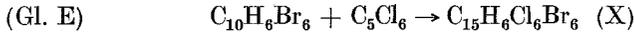
Für die Anwendung von I als Diénkomponente ist es vorteilhaft, daß I gegenüber thermischen Einflüssen verhältnismäßig stabil ist und nicht mit sich selbst unter Bildung eines Adduktes reagiert (Vers. 9). Auf Grund unserer bisherigen Untersuchungen scheint I überhaupt nicht als philodiene Komponente fungieren zu können. I ist stabiler als Hexabromcyclopentadien (VII) und Pentachlorcyclopentadien<sup>1</sup> (VIII), deren Verhalten gegenüber ungesättigten Verbindungen wir ebenfalls studiert haben<sup>7</sup>. VII und II reagieren miteinander unter Bildung des Adduktes  $C_{10}H_6Br_6$  [IX = 4,5,6,7,10,10-Hexabrom-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Gl. D)] (Vers. 6). In Analogie zur Bildung von IV (Gl. D)



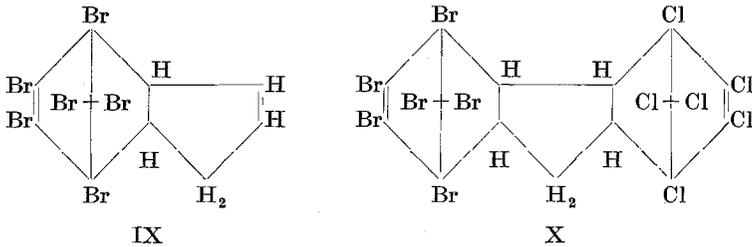
<sup>5</sup> Mitt. IV, X (Manuskript).

<sup>6</sup> Vgl. auch Vers. 3a, Absatz 2.

<sup>7</sup> Über die Reaktionen von VIII<sup>1</sup> wird Verf. in anderem Zusammenhange berichten. Ein Produkt aus VIII und II haben wir bereits 1947 zum ersten Male hergestellt (Vers. 10). Vgl. *Chim. et Ind.* **64**, 695 (1950) und *Mitt. Physiol.-chem. Inst. R* **11**, Okt. 1947. — Das Verhalten von Hexafluor-cyclopentadien gegenüber ungesättigten Verbindungen sollte bald untersucht werden.



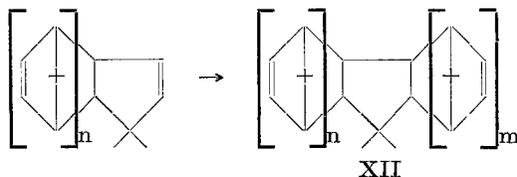
aus III und I (Gl. B) erhielten wir aus IX und I das Addukt  $C_{15}H_6Cl_6Br_6$



[X = 1,2,3,4,14,14-Hexachlor-5,6,7,8,15,15-hexabrom-1,4,5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-oktahydro-fluoren (Gl. E)] (Vers. 7).

Für das durch Gleichungen B und E wiedergegebene Verhalten von Dicyclopentadien-Derivaten gegenüber einer Diénkomponente gibt es bisher im Schrifttum keine Parallele. Im Falle der Umsetzung von I und III bzw. I und IX sind jedoch alle Voraussetzungen für die Bildung von IV und X gegeben: Während von den beiden Doppelbindungen von V die im Bicyclohepten-(1,2,2)-System liegende die reaktionsfähigere ist, liegen die Verhältnisse bei den hexahalosubstituierten Addukten III und IX (schon infolge der Halogensubstitution der Brücke) gerade umgekehrt. Selbst gegenüber dem reaktionsfähigen I vermögen hexahalosubstituierte Bicyclohepten-(1,2,2)-Systeme (aus I bzw. VII und Philodienen) nicht mehr als philodiene Komponenten zu fungieren<sup>3</sup>. Daß dagegen bei höheren Temperaturen die im Cyclopenten-Ring liegende Doppelbindung von III und IX mit I reagiert, hängt mit der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit von I, mit seiner immerhin beträchtlichen Stabilität gegenüber thermischen und chemischen Einflüssen sowie mit der Tatsache zusammen, daß I — jedenfalls ohne Zusatz von Katalysatoren — nicht mit sich selbst unter Bildung von Polymeren reagiert<sup>3</sup> (und auf diese Weise dem Reaktionsgemisch nicht entzogen wird). Die Nichtpolymerisierbarkeit von I sowie die Inaktivität des hexahalosubstituierten Bicyclohepten-(1,2,2)-Systems gegenüber I sind für die Bildung von IV insofern günstig, als aus III und I nur eines oder mehrere der sechs theoretisch möglichen IV-Isomeren, nicht aber IV-Polymere der Formeln  $C_{20}H_6Cl_{18}$ ,  $C_{25}H_6Cl_{24}$  usw. entstehen können. Entsprechendes gilt für die Bildung von X: Im Gegensatz dazu wären im Falle einer Addition von II an die Doppelbindung des Cyclopenten-Ringes von III, V, Tricyclopentadien (XI) unter anderem allenfalls Polymere vom Typ XII zu erwarten, da unter den Bedingungen, unter denen jene erste Anlagerung von II erzwungen werden könnte, sofort Weiterpolymerisation am entstandenen zweiten (nicht halogensubstituierten) Bicyclohepten-(1,2,2)-System erfolgen würde. Diese Überlegungen sind für das Problem

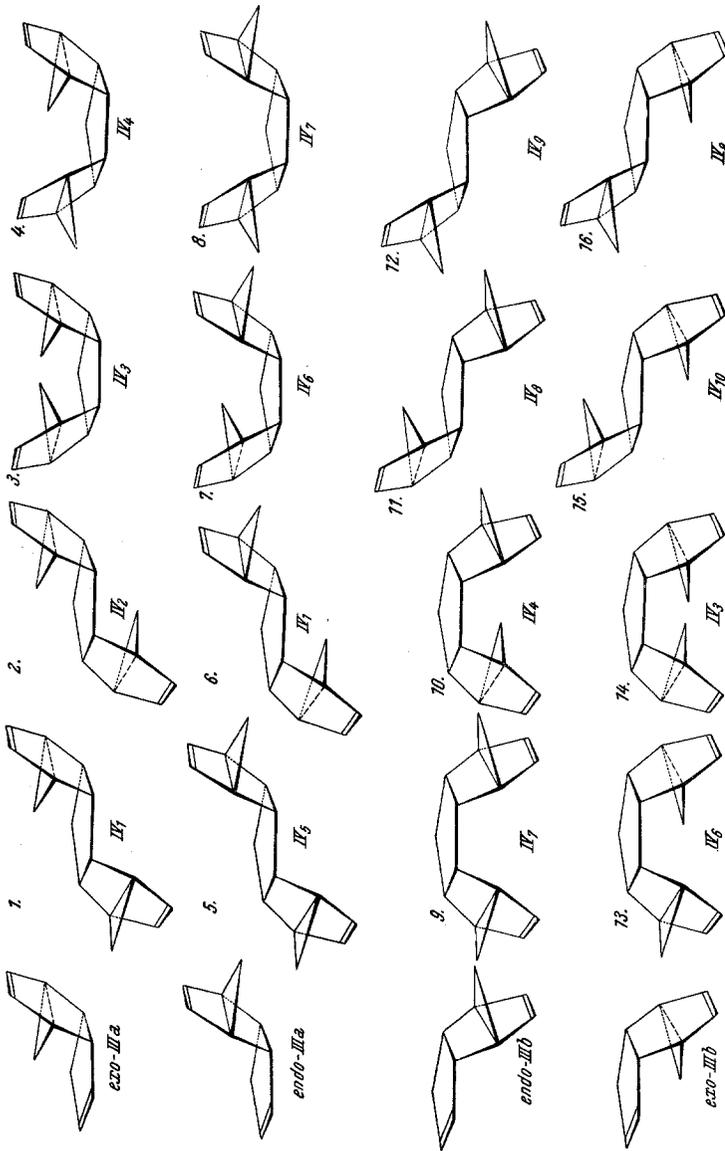
der II-Polymerisation von Interesse. Da jetzt in mehreren Fällen aus V-Derivaten Addukte vom Typ XII ( $n$  und  $m = 1$ ) erhalten worden



sind, kann die Entstehung von XII-Verbindungen (allerdings mit  $n$ ,  $m > 1$ ) bei der II-Polymerisation in Betracht gezogen werden. Wir studieren diese Frage zur Zeit, indem wir das Verhalten von III, V, IX, XI, Dihydro-V und verwandten gegenüber I, II, VII, VIII und anderen Diënen genauer untersuchen. Aus Dihydro-V und I erhielt Verfasser gemeinsam mit A. Kluge ein weiteres Addukt vom XII-Typ:  $C_{15}H_{14}Cl_6$  vom Schmp.  $101^\circ$  (= 1,2,3,4,14,14-Hexachlor-1,4,5,8-bis-methylen-1,4,5,6,7,8,10,11,12,13-dekahydro-fluoren). Eingehend geprüft haben wir das Verhalten von I gegenüber ungesättigten Verbindungen, die nicht zu den eigentlichen Philodienen gehören (Cyclopenten, Cyclohexen, Camphen, Acetylen, Cyclohexadien-(1,4), 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1), Diisobuten, Ölsäure und andere *-en-* oder *-in-*Körper), worüber an anderer Stelle berichtet wird.

IV. Die theoretisch möglichen Konfigurationen der Addukte  $C_{10}H_6Cl_6$  (III),  $C_{10}H_6Br_6$  (IX),  $C_{15}H_6Cl_{12}$  (IV) und  $C_{15}H_6Cl_6Br_6$  (X).

Die Ableitung der theoretisch möglichen IV-Konfigurationen  $IV_1$  bis  $IV_{10}$  aus den III-Konfigurationen endo-IIIa, endo-IIIb, exo-IIIa und exo-IIIb enthält Tafel 1: Numerieren wir die aus endo-IIIa und seinem Spiegelbild endo-IIIb sowie aus exo-IIIa und Spiegelbild exo-IIIb (Tafel 1, linke Spalte) abgeleiteten IV-Formen von 1 bis 16, so ist die Summe der Bilder von IV und der zugehörigen (identischen und nichtidentischen) Spiegelbilder immer 17 ( $1 + 16$ ,  $2 + 15$  usw.). Nach Ausschalten der identischen Formen ( $1 = 6$ ,  $3 = 14$ ,  $4 = 10$ ,  $7 = 13$ ,  $8 = 9$  und  $11 = 16$ ) stehen den vier III-Konfigurationen endo-IIIa, endo-IIIb, exo-IIIa und exo-IIIb *zehn* verschiedene IV-Konfigurationen  $IV_1$  bis  $IV_{10}$  gegenüber, von denen  $IV_1$  und  $IV_8$ ,  $IV_2$  und  $IV_{10}$ ,  $IV_4$  und  $IV_6$  sowie  $IV_5$  und  $IV_9$  zueinander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen und sich nicht zur Deckung bringen lassen. — Ohne Spiegelbilder verbleiben *zwei III-Isomere* und *sechs IV-Isomere*, zusammengestellt in Tafel 2: endo-III, exo-III, IVa bis IVf. Mit der Existenz von IVc, IVd oder IVe ist auf Grund von Modellbetrachtungen kaum zu rechnen. Wichtig für die Konfigurationsbestimmung von IV



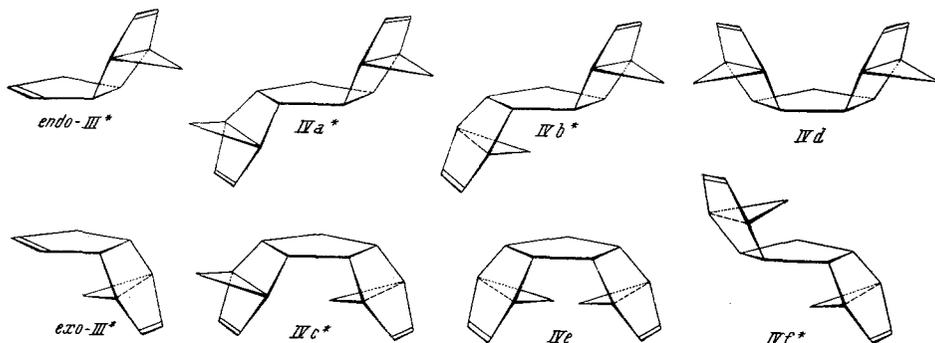
Tafel 1. Entwicklung der theoretisch möglichen IV-Konfigurationen IV<sub>1</sub> bis IV<sub>10</sub> aus den III-Konfigurationen endo-III a, endo-III b, exo-III a und exo-III b<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Die Bicyclohepten-(1, 2, 2)-Systeme wurden nicht gewinkelt gezeichnet, um die identischen und nicht identischen Konfigurationen besser erkennen zu lassen.

dürfte die Tatsache sein, daß sowohl endo-III als auch exo-III und I unter Bildung eines IV-Isomeren reagieren können (nicht müssen), vgl. Tafel 1:  $1 = 6 = 11 = 16$  (Racemat).

Für das Addukt X erhöht sich die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren auf acht, da in X zwei verschiedene hexahalosubstituierte Bicyclohepten-(1,2,2)-Systeme vorhanden sind. Nach der Theorie sind also 16 X-Konfigurationen denkbar, von denen  $X_1$  und  $X_{16}$ ,  $X_2$  und  $X_{15}$ ,  $X_3$  und  $X_{14}$ ,  $X_4$  und  $X_{13}$ ,  $X_5$  und  $X_{12}$ ,  $X_6$  und  $X_{11}$ ,  $X_7$  und  $X_{10}$  sowie  $X_8$  und  $X_9$  jeweils Antipoden sind (Tafel 1, Form 1 bis 16 =  $X_1$  bis  $X_{16}$ ).

Für das Addukt IX gelten die für III gemachten Angaben.



Tafel 2. Die IV-Isomeren IV a bis IV f aus endo-III bzw. exo-III<sup>b</sup>.

<sup>b</sup> Spiegelbilder dazu in Tafel 1. IV b kann sowohl aus endo-III als auch aus exo-III entstehen (ebenso das wohl nicht existente Isomere IV c).

### Experimenteller Teil.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche wurden in den Jahren 1943 bis 1951 durchgeführt. Einige der bearbeiteten Addukte sind der Gegenstand von Patentanmeldungen<sup>8</sup>. Genaue Arbeitsvorschriften, nach denen die Addukte III, IV, VI und X rein und in guter Ausbeute hergestellt werden können, gibt es weder in Patentschriften noch in der einschlägigen Fachliteratur.

#### Vers. 1. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) ohne äußere Erwärmung.

Für kleinere Ansätze verwendeten wir als Reaktionsgefäß einen 50-cem-Spitzkolben mit Destillationsaufsatz. Das Thermometer tauchte ins Hexachlorcyclopentadien (I) ein. Das Ende des Kühlers wurde mit einem Schliffkolben versehen, der das Cyclopentadien (II) enthielt. Durch Neigen der geschlossenen Apparatur konnten I und II zusammengebracht werden (Reaktionsbeginn).

<sup>8</sup> Vgl. Chim. et Ind. 64, 695 (1950).

<sup>9</sup> Für sämtliche Versuche wurde ein bei 11 mm zwischen 100 und 104° siedendes I<sup>1</sup> verwendet, das beim Destillieren keinen Rückstand hinterließ. Siehe Vers. 11a und Vers. 11b in Mitt. VII, R. Riemschneider, La Chimica e l'Industria 34, 266 (1952).

a) *Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1:1 ohne Lösungsmittel.* 15 g I<sup>9</sup> (0,055 Mol) und 3,8 g II<sup>10</sup> (0,058 Mol) wurden in der oben beschriebenen Weise bei 20° zusammengegeben. Schon nach 2 Min. begann das ins Reaktionsgemisch eintauchende Thermometer Selbsterwärmung anzuzeigen. In 14 Min. stieg die Temp. bis auf 145° (Tabelle 1), die Lösung trübte sich und erstarrte zu einer Gallerte. 1 Std. nach Mischen der Komponenten wurde das feste Reaktionsprodukt durch 3maliges Umkristallisieren aus 90%igem Äthylalkohol aufgearbeitet, wobei wir 11,2 g Addukt C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (III) vom Schmp.-Beginn 155° erhielten (Ausbeute 60% d. Th.). Durch fraktionierte Destillation der alkohol. Mutterlaugen konnten 1,1 g I zurückgewonnen werden. Ein in Äthylalkohol unlösliches Addukt wurde bei diesem Versuch nicht erhalten.

Über das Verhalten von III beim Schmelzen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Der Beginn des „Feuchtwerdens“ von III (153 bis 155°) bei der Schmp.-Bestimmung läßt sich als Kriterium der Reinheit von III verwenden. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch Elementaranalyse und andere Untersuchungen bestätigt. Vgl. auch Vers. 3a, Absatz 2.

III = C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (339). Ber. C 35,4, H 1,8, Cl 62,8.

Gef. C 35,3, H 2,1, Cl 62,3.

b) *Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1:1,5 ohne Lösungsmittel.* 10 g I<sup>9</sup> (0,037 Mol) und 3,5 g II<sup>10</sup> (0,053 Mol) wurden umgesetzt, wie im Vers. 1a beschrieben. Die Temp. stieg in 18 Min. von 18° auf 117° (Tabelle 1). Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt von überschüssigem II durch Erwärmen im Wasserstrahlvak. befreit [und im Ölbad auf 160° (Badtemp.) erhitzt, um zu prüfen, ob noch unumgesetztes I vorhanden war: es konnte kein I mehr abdestilliert werden]. Das Reaktionsprodukt war schon nach 2maligem Umkristallisieren aus 90%igem Äthylalkohol schneeweiß: 11,7 g III vom Schmp.-Beginn 155° (Ausbeute 94% d. Th.).

c) *Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1:1 mit Lösungsmittel.* 10 g I<sup>9</sup> (0,037 Mol), 2,5 g II<sup>10</sup> (0,038 Mol) und 5 ccm Toluol wurden, wie unter Vers. 1a beschrieben, zusammengegeben. Die Temperaturkurve verläuft hier wesentlich flacher. Die Maximaltemp. von 36° wurde erst nach 25 Min. erreicht (Tabelle 1). Im Verlauf von 5 Tagen schieden sich aus der Toluollösung 3,2 g derber, hellglänzender Kristalle ab, die abgesaugt wurden: III vom Schmp.-Beginn 155°. Der nach Abdestillieren des Toluols im Wasserstrahlvak. verbleibende Rückstand wurde aus 90%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Gesamtausbeute an III: 11,5 g (= 93% d. Th.).

Nach unseren bisherigen Erfahrungen läßt sich III bequem und schnell nach der unter Vers. 1b gegebenen Vorschrift herstellen, bei größeren Ansätzen unter entsprechender Kühlung. Große III-Kristalle erhält man leicht nach Vers. 1c.

Die Tatsache, daß I mit II unter bedeutender Wärmeentwicklung reagiert, benutzen wir in unserem Laboratorium zur quantitativen Bestimmung von I: Thermometrische Titration (R. Riemschneider, unveröffentlicht).

<sup>10</sup> Das verwendete II siedete bei 40 bis 41°. Es wurde frisch durch Depolymerisation von kristallisiertem V (Schmp. 32°) hergestellt und fraktioniert.

*Vers. 2. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im Einschlußrohr unter äußerer Erwärmung.*

In 90 Ansätzen wurden die Bedingungen der Umsetzung von I und II im Einschlußrohr variiert, wobei sinngemäß nach Vorschrift 2a bis c verfahren wurde. Die Rohre (Volumen 60 bis 250 ccm) wurden sofort nach dem Zusammengeben der Komponenten unter Eiskühlung zugeschnitten. Die Anheizzeit betrug jeweils 1 Std. (Ölbad). Je 3 bis 6 Versuche sind in Tabelle 2 zu einer lfd. Nummer zusammengefaßt, die angegebenen Ausbeutezahlen also Mittelwerte. Das Addukt  $C_{10}H_6Cl_6$  (III) wurde im allgemeinen durch mehrmaliges Auskochen des braunschwarzen Reaktionsproduktes mit 90%igem Äthylalkohol isoliert. Bei den Versuchen der lfd. Nr. 1 bis 3 der Tabelle 2 ging dabei alles in Lösung, da kein  $C_{15}H_6Cl_{12}$  (IV) entstanden war. Bei allen anderen Ansätzen wurde das in Äthylalkohol fast unlösliche Addukt IV in siedendem Xylol (oder Toluol) aufgenommen und daraus umkristallisiert. Die in Tabelle 2, lfd. Nr. 1 bis 12 angegebenen Versuchszeiten können bis zur Hälfte und mehr reduziert werden. Um jedoch die 14-Stdn.-Versuche aus den Jahren 1945 bis 1947 zu den neueren in Beziehung setzen zu können, behielten wir die längeren Versuchszeiten bei.

a) *Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 2.* 20 g I<sup>9</sup> (0,073 Mol) und 10 g II<sup>10</sup> (0,15 Mol) wurden 14 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Dann blieb das Reaktionsgemisch noch 24 Stdn. im verschlossenen Rohr stehen. Das braunschwarze, zähe Reaktionsprodukt wurde durch mehrmaliges Behandeln mit siedendem Äthylalkohol in Lösung gebracht und heiß filtriert. Bei sofortigem Kühlen der Filtrate mit Eis-Kochsalz-Mischung fiel III in gelbbraunen Kristallen aus. Durch Wiederholung der Operation konnten mehrere III-Fractionen erhalten werden. Im Gegensatz zu den nicht erhitzten Ansätzen (Vers. 1) erhielten wir III erst nach 6- bis 8maligem Umkristallisieren aus 90%igem Äthylalkohol rein weiß. Das Präparat zeigte beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat das für III charakteristische Schmelzverhalten: Schmp.-Beginn bei 153 bis 155°. Vgl. auch Vers. 3, Absatz 2. IV war bei diesem Versuch nicht entstanden.

b) *Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 (Tabelle 2, lfd. Nr. 11).* 20 g I<sup>9</sup> (0,073 Mol), 2,5 g II<sup>10</sup> (0,038 Mol) und 5 ccm Xylol wurden 14 Stdn. im Einschlußrohr auf 185° erhitzt. Dann blieb das Reaktionsgemisch noch 24 Stdn. verschlossen stehen. Nach dem Öffnen wurde der Rohrinhalt (Druse aus hellen derben Kristallen in schwarzer Xylollösung) mit 70 ccm frisch dest. Xylol herausgespült, der Bodensatz abgesaugt und mit

Tabelle 1. Temperaturverlauf der Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) in der beschriebenen Apparatur (Vers. 1a bis c).

Reaktionszeit Minuten	Reaktionstemperaturen		
	Versuch 1a °C	Versuch 1b °C	Versuch 1c °C
0	20	18	22
5	31	26	24
10	60	37	28
12	131	—	—
13	—	50	—
14	145	—	—
15	74	—	33
16	—	87	—
17	—	112	—
18	—	117	—
20	67	100	35
25	—	—	36
40	25	25	31

wenig kaltem Xylol ausgewaschen. Der Rückstand (11,5 g) wurde 25 Min. mit 90%igem Äthylalkohol am Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und auf eine Tonplatte gebracht. Es wurden 10,4 g eines kristallinen weißen Rückstandes (IV) vom Schmp. 297 bis 305° erhalten. Nach 2maligem Umkristallisieren aus siedendem Xylol (Dampfnutsche) schmolz IV scharf bei 306° (Z.).

Die vereinigten Xylollösungen wurden durch Vakuumdestillation vom Xylol befreit, der Rückstand (10 g) mehrmals mit 90%igem Äthylalkohol am Rückfluß zur Entfernung von III ausgezogen. Aus den alkohol. Lösungen kristallisierten 7,7 g III aus, das, wie unter Vers. 2a beschrieben, umkristallisiert wurde. III beginnt bei 155° zu schmelzen. Das in Alkohol unlösliche Produkt (IV) wurde wieder in Xylol gelöst, heiß abgesaugt. Durch Abkühlen (Eis-Kochsalz-Mischung) wurden weitere 1,4 g IV erhalten, die mit dem oben gewonnenen vereinigt und aus Xylol umkristallisiert wurden. Schmp. 306° (Z.).

IV = C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> (612). Ber. C 29,4, H 1,0, Cl 69,6.

Gef. C 29,7, H 1,2, Cl 68,9.

c) Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1. 20 g I<sup>9</sup> (0,073 Mol) und 5 g II<sup>10</sup> (0,075 Mol) wurden 14 Std. im Einschlußrohr mit oder ohne Lösungsmittelzusatz (5 ccm Xylol) auf 150° erhitzt. III wurde, wie unter a und b beschrieben, isoliert. Das beim Absaugen der heißen alkohol. Lösung zurückbleibende IV wurde aus Xylol umkristallisiert.

Tabelle 2. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im Einschlußrohr (Vers. 2a bis c).

Lfd. Nr.	Molverhältnis <sup>11</sup> von I : II	Temperatur ° C <sup>12</sup>	Lösungsmittel	Versuchsdauer Stunden	Ausbeute an			
					IV <sup>13</sup>		III <sup>13</sup>	
					g	%	g	%
1	1 : 2	150	Xylol <sup>14</sup>	14	—	—	19	77
2	1 : 2	175	Xylol <sup>14</sup>	14	—	—	21,5	86
3	1 : 2	175	ohne	14	—	—	24	96
4	1 : 1	150	ohne	14	3	13,5	13	52
5	1 : 1	175	ohne	14	4,5	20	13,5	54
6	1 : 1	185	ohne	14	6,3	28	11	44
7	1 : 1	135	Xylol <sup>14</sup>	14	0,8	3,5	22,5	91
8	1 : 1	150	Xylol <sup>14</sup>	14	2,3	10	18	72
9	1 : 1	175	Xylol <sup>14</sup>	14	2,4	11	20	80
10	1 : 1	185	Xylol <sup>14</sup>	14	2,6	12	17	68
11	2 : 1	185	ohne	14	11,8	53	7,7	31
12	1 : 1	135	Toluol <sup>15</sup>	20	0,8	3,6	20,5	83
13	1 : 1	135	Toluol <sup>14</sup>	8	0,7	3,2	20	80
14	1 : 1	135	Toluol <sup>14</sup>	5	0,6	2,7	19,5	78

<sup>11</sup> In jedem Falle gelangten 20 g I mit der entspr. Menge II (10, 5 bzw. 2,5 g) zur Umsetzung.

<sup>12</sup> ± 10°.

<sup>13</sup> IV entstanden gemäß Gl. B; III entstanden gemäß Gl. A.

<sup>14</sup> 5 ccm.

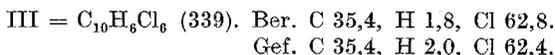
<sup>15</sup> 10 ccm.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist zur Herstellung von IV die unter Vers. 2b gegebene Vorschrift zu empfehlen (Tabelle 2, lfd. Nr. 11).

*Vers. 3. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im offenen Gefäß unter äußerer Erwärmung.*

a) *Im molaren Verhältnis 1 : 5<sup>16</sup>.* In 17 g I<sup>9</sup> (0,062 Mol) und 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Rühren bei 70° im Verlauf von 30 Min. 20,5 g (0,31 Mol) frisch destill. II<sup>10</sup> eingetropt und im Ölbad auf 65 bis 75° erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene wachsartige Produkt wurde vom Lösungsmittel befreit und am nächsten Tag mehrmals aus 90%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Auch nach 12maligem Umkristallisieren zeigte das blendendweiße Addukt III das oben bereits beschriebene Schmelzverhalten: Es begann ab 153 bis 155° feucht zu werden und sinterte bis > 170° langsam zusammen. Ausbeute 9,5 g III, das heißt 45% d. Th.

Wir haben auch zahlreiche Versuche angestellt, das in Parallelansätzen erhaltene, zunächst wachsartige Addukt fraktioniert zu kristallisieren. 10 g Addukt III wurden in 155 ccm 90%igem Äthylalkohol gelöst und heiß filtriert. Die schwach gelbgefärbte Lösung wurde in Eis-Kochsalz-Mischung gestellt und die nach 5 Min. jeweils ausgefallenen Kristalle abgesaugt und getrocknet. Sämtliche auf diese Weise erhaltenen sowie miteinander vermischten Fraktionen zeigten das oben beschriebene Schmelzverhalten. Wenn 10 g III in einer größeren Menge 90%igem Äthylalkohol, z. B. 500 ccm, gelöst, heiß filtriert und stehengelassen wurden, schieden sich langsam Kristalle ab. Nach dem Abnutschen wurde das Filtrat durch Absaugen vom Äthylalkohol im Vak. stufenweise eingengt. Alle so erhaltenen Kristallfraktionen des Adduktes III zeigten, auch beim Vermischen, einen Schmp.-Beginn von ~ 155°.



Über die Zerlegung des Adduktes III (Mischkristalle) mittels fraktionierter Sublimation usw. wird später berichtet werden.

b) *Im molaren Verhältnis 2 : 1.* Eine Lösung von 10 g I<sup>9</sup> (0,037 Mol) und 1,25 g II<sup>10</sup> (0,019 Mol) in 20 ccm Toluol wurde im Laufe von 10 Min. in 20 ccm auf 135° erhitztes Toluol eingetropt, 20 Stdn. auf 140° gehalten (Rückfluß) und nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert. Der bei der Destillation des Filtrats im Vak. erhaltene Rückstand wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen und heiß filtriert. Aus dem alkohol. Filtrat erhielten wir 4,6 g III vom Schmp.-Beginn 154° in einer Ausbeute von 37% d. Th. Der aus Toluol umkristallisierte, in Alkohol unlösliche Rückstand machte 2,3 g IV aus, das heißt 21% d. Th.

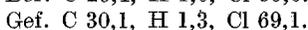
*Vers. 4. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Addukt C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (III).*

a) *Im Einschlußrohr.* 13,7 g I<sup>9</sup> (0,05 Mol), 17 g III vom Schmp.-Beginn 155° (0,05 Mol) und 10 ccm Xylol wurden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das nach 24stündigem Stehen geöffnete Rohr enthielt in schwarzer Xylollösung eine derbe helle Kristalldruse (IV), die nach Abgießen der Xylol-

<sup>16</sup> Diese Versuche wurden im Rahmen unserer Untersuchungen über das Verhalten von III bei der Schmp.-Bestimmung durchgeführt.

*lösung* mit 70 ccm frischem Xylol aus dem Rohr auf eine Nutsche gespült wurde: 10 g IV vom Schmp. 299 bis 304°. Die Xylollösung, die zum Ausspülen benutzt worden war (70 ccm), wurde durch Vakuumdestillation vom Xylol befreit, die Hauptmenge des Rückstandes durch 3maliges Erhitzen mit 90%igem Äthylalkohol am Rückfluß weitgehend in Lösung gebracht und heiß filtriert. Aus der alkohol. Lösung kristallisierten beim Abkühlen 7 g unumgesetztes III aus. Die in Alkohol unlöslichen Anteile wurden aus Xylol umkristallisiert, wobei noch 3 g IV erhalten wurden.

Aus der abgegossenen schwarzen *Xylollösung* konnten durch Vakuumdestillation und Kristallisation aus Äthylalkohol bzw. Xylol 5,8 g I und je 0,5 g III bzw. IV gefaßt werden. Ausbeute an IV 44,4% (5,8 g I und 7 g III waren zurückgewonnen worden).



*b) Im offenen Gefäß.* Beispiel zu Tabelle 3, lfd. Nr. 15: 2,7 g I<sup>9</sup> (0,01 Mol), 6,1 g III (0,018 Mol) und 20 ccm Toluol wurden 16 Stdn. auf 150° erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels sowie 1 g I im Wasserstrahlvak. erhaltene Rückstand wurde 2mal mit siedendem 90%igem Äthylalkohol ausgezogen und heiß filtriert. Durch Abkühlen und Einengen der Lösung wurden 3,5 g nicht umgesetztes III zurückgewonnen. Beim Filtrieren der heißen alkohol. Lösung blieben 2 g Addukt IV auf dem Filter, das nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol bei 306° (Z.) schmolz.

Singemäß wurde für die in Tabelle 3, lfd. Nr. 16 bis 20 ausgeführten Versuche verfahren.

Tabelle 3. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Addukt C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (III) im offenen Gefäß (Vers. 4b).

Laufende Nr.	Molverhältnis <sup>17</sup> von I : III	Temperatur °C	Versuchsdauer Stunden	Ausbeute an IV %	Zurückgewonnen	
					I %	III %
15	1 : 2	150	16	34	35	57
16	1 : 1	145	4	4,1	82	80
17	1 : 1	145	8	6,5	73	72
18	1 : 1	145	16	3,3	— <sup>18</sup>	60
19	1 : 1	140	24	4,3	50	48
20	1 : 1	175	22	1,2	82	76

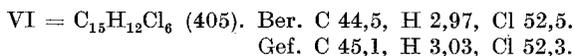
*Vers. 5. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Dicyclopentadien (V) (Tabelle 4, lfd. Nr. 21).*

5,5 g I<sup>9</sup> (0,02 Mol) und 2,6 g V vom Schmp. 32° (0,02 Mol) wurden im Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Das

<sup>17</sup> In lfd. Nr. 16, 17 und 20 wurden 6,8 g III, in lfd. Nr. 18 und 19 5,0 bzw. 4,0 g III eingesetzt. Bei lfd. Nr. 18 wurde das aus lfd. Nr. 16 zurückgewonnene Addukt III wiederverwendet, in lfd. Nr. 19 aus lfd. Nr. 15 und 17 zurückerhaltenes III. — Die Lösungsmittelmenge (Toluol) betrug in jedem Versuch 20 ccm.

<sup>18</sup> Nicht isoliert.

dabei erhaltene, mit krist.  $C_{15}H_{12}Cl_6$  (VI) angeimpfte Öl war nach 2 Tagen zum Teil fest geworden und wurde unter Zusatz von Aktivkohle aus 90%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Wir erhielten 4,5 g VI vom Schmp. 152 bis 153°, das heißt 55% d. Th.

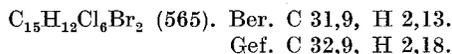


VI ist in kaltem Äthanol leichter, in heißem schwerer löslich als III.

Tabelle 4. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Dicyclopentadien (V) (Vers. 5).

Laufende Nr.	Molverhältnis <sup>19</sup> von I : V	Gefäß	Temperatur °C	Versuchsdauer Stunden	Ausbeute an $C_{15}H_{12}Cl_6$ (VI) %
21	1 : 1	offen	160	4	55 <sup>20</sup>
22	1 : 2	E <sup>21</sup>	135	20	8 <sup>22</sup>
23	1 : 2	E	185	20	8,5 <sup>23</sup>
24	1 : 1	E	185	14	30 <sup>23</sup>
25	1 : 1	E	140	8	30 <sup>23</sup>

*VI-Dibromid.* Aus einer Lösung von 2 g VI (0,005 Mol) vom Schmp. 152 bis 153° und 0,8 g Brom (0,005 Mol) in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff (im geschlossenen Kolben) schieden sich nach 3stündigem Stehen im Sonnenlicht Nadeln ab. Nach 6 Stdn. war die Lösung weitgehend entfärbt. Nach dem Entfernen restlichen Broms und HBr durch Einleitung von  $CO_2$  wurden die Kristalle abfiltriert. Der nach Abdestillation des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. hinterbleibende Rückstand wurde aus Isoamylalkohol umkristallisiert. Er erwies sich mit den abgesaugten Kristallen als identisch. Ausbeute 2,3 g  $C_{15}H_{12}Cl_6Br_2$  vom Schmp. 222 bis 226°.



Durch Kochen mit Zinkstaub in Methanol konnte aus dem VI-Dibromid VI zum Teil zurückerhalten werden.

Es sei erwähnt, daß das Addukt  $C_{10}H_6Cl_6$  (III) — im Gegensatz zu III-Dihalogeniden (z. B. M 410-Isomeren) — auch bei längerem Kochen mit Zinkstaub in Methanol am Rückfluß nicht angegriffen wird (4 g III, 3—6 g Zn in 50 ccm Methanol 4 bis 8 Stdn.). Dieses unterschiedliche Verhalten von III und III-Dihalogeniden benutzen wir mit zur quantitativen Bestimmung von M 410 (*R. Riemschneider*, unveröffentlicht).

<sup>19</sup> Für lfd. Nr. 22, 23 und 25 wurden 10 g I, in lfd. Nr. 24 41 g I eingesetzt.

<sup>20</sup> Animpfen des öligen Reaktionsproduktes (Vers. 5).

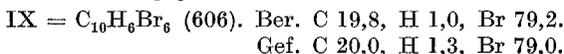
<sup>21</sup> E = Einschlußrohr.

<sup>22</sup> Durch Vakuumdestillation isoliert.

<sup>23</sup> Durch Umkristallisation isoliert.

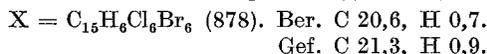
*Vers. 6. Umsetzung von Hexabromcyclopentadien (VII) und Cyclopentadien (I) (Molverhältnis 1 : 5).*

In 50 g VII vom Schmp. 88° (0,092 Mol) (Vers. 15)<sup>9</sup>, gelöst in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden bei 70° im Verlauf von 60 Min. 30 g frisch destilliertes II<sup>10</sup> (0,45 Mol) eingetropft und unter Rühren mehrere Stdn. im Ölbad auf 65 bis 75° erhitzt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. erhaltene Rückstand (IX) wurde unter Zusatz von Tierkohle 5mal mit je 50 ccm Methanol zum Sieden erhitzt und die aus den heiß filtrierten Lösungen erhaltenen bräunlichen Plättchen (26 g) 4mal aus Methanol umkristallisiert. Die schwach gelb glänzenden Plättchen (IX) verfärbten sich ab 145° (völlige Zersetzung ab 220°). IX besitzt keinen Zersetzungspunkt, wie in Patentschriften angegeben wird.



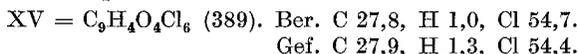
*Vers. 7. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Addukt C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> (IX).*

2,7 g I<sup>9</sup> (0,01 Mol), 4,4 g IX (0,007 Mol) und 3 ccm Xylol wurden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Ton abgeklatscht und am nächsten Tag aus Xylol umkristallisiert. Wegen der geringen Löslichkeit des Adduktes C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> (X), selbst in heißem Xylol, war die Anwendung einer Dampftrutsche notwendig. X (weiße Kristalle) schmilzt bei 330° (Z.). Ausbeute 2,6 g X (41% d. Th.).



*Vers. 8. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Maleinsäureanhydrid<sup>24</sup>.*

27,3 g I<sup>9</sup> (0,1 Mol) und 9,8 g Maleinsäureanhydrid (frisch hergestellt) wurden in 5 ccm Toluol 15 Stdn. auf 100° erhitzt (Rückfluß). Aufarbeitung: Toluol und nicht umgesetztes I wurden aus dem Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation abdestilliert. Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde nach einigem Stehen unter Wasser aus Toluol umkristallisiert. Durch Einengen der wäßr. Lösung konnte weitere XV-Säure gewonnen werden. XV vom Schmp. 232° erhielten wir in einer Ausbeute von 85%.



*Vers. 9. Erhitzen von Hexachlorcyclopentadien (I) im Einschlußrohr.*

10 g I<sup>9</sup> wurden in 3 ccm Xylol 14 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Vakuumdestillation, wobei außer unverändertem Xylol 8,8 g I vom Sdp. 105 bis 110° bei 12 mm und ~ 1 g Rückstand erhalten wurden, der auch bei der Fraktionierung von I-Rohprodukten (Vers. 11) auftritt<sup>9</sup>. — Versuche bis 200° verliefen analog.

*Vers. 10. Umsetzung von Pentachlorcyclopentadien (VIII) und Cyclopentadien (II) im molaren Verhältnis 1 : 2.*

6 g VIII vom Sdp. 90 bis 94° bei 11 mm<sup>1</sup> (0,025 Mol) und 3,5 g II<sup>10</sup> (0,053 Mol) wurden in der in Vers. 1 beschriebenen Apparatur bei Zimmertemp.

<sup>24</sup> E. A. Prill, J. Amer. chem. Soc. **69**, 62 (1947). Vgl. auch R. Riemschneider und A. Kühnl, Mitt. Physiol.-chem. Inst. R 11, Okt. 1947.

zusammengegeben. Nach 8 Min. war die Temp. auf 70° gestiegen, die Lösung trübte sich. Durch Erhitzen im Vak. wurde die Abwesenheit von unumgesetztem VIII im Reaktionsprodukt festgestellt. Durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhielten wir 87% Addukt(e)<sup>7</sup>: 146–160°.

Vers. 11 bis 15 (Herstellung von I, VII und VIII) sind in Mitt. VII dieser Reihe beschrieben worden<sup>9</sup>.

Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden zum Teil gemeinsam mit Herrn Dipl.-Ing. A. Kühnl sowie den Herren cand. chem. W. Kupfer und G. Lietke durchgeführt<sup>25</sup>.

Für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir Herrn R. Martin, Leipzig.

### Zusammenfassung.

Die Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im offenen und geschlossenen Gefäß wird eingehend untersucht (Gl. A und B): Durch Zusammengeben von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1,5 läßt sich das Addukt C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (III) in 90 bis 95% Ausbeute erhalten; die Reaktion setzt bei Zimmertemperatur von selbst ein (Vers. 1; Tabelle 1). III schmilzt in einem Intervall; Schmelzpunktsbeginn 155°. Das Addukt C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> vom Schmp. 306° (Z.) (IV) entsteht in einer Ausbeute von 50 bis 55% bei der Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 im Einschlußrohr bei 185° (aus dem primär gebildeten III und überschüss. I: Vers. 2b; Tabelle 2, lfd. Nr. 11). Aus III und I im molaren Verhältnis 1 : 1 läßt sich IV ebenfalls erhalten (Vers. 4a). Da bei gleicher Reaktionstemperatur die Umsetzung von I und II rascher erfolgt als die Polymerisation von II zu Dicyclopentadien (V), kann aus I-II-Reaktionsprodukten kein Addukt der Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> (VI) isoliert werden, entsprechend auch kein III aus I-V-Reaktionsprodukten. VI vom Schmp. 152 bis 153° wurde aus I und V im molaren Verhältnis 1 : 1 im offenen Gefäß bei 160° hergestellt (Gl. C; Vers. 5).

I ist ein außerordentlich reaktionsfähiges Diën. Es vermag sogar mit der nicht im Bicyclohepten-(1,2,2)-System liegenden Doppelbindung von III oder C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> (IX) unter Adduktbildung zu reagieren (→ IV bzw. C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> [X], Gl. B und E); alle Voraussetzungen für diesen zunächst unerwarteten Reaktionsverlauf sind gegeben.

Das Verhalten der beschriebenen Addukte bei der Schmelzpunktsbestimmung ist für ihre Konfigurationsbestimmung wichtig. Die Zahl der theoretisch möglichen III-, IV- und X-Isomeren beträgt 2, 6 bzw. 8 (ohne Spiegelbilder). Vgl. Tafel 1 und 2.

<sup>25</sup> Die in der Dissertation Halbig (Berlin 1952) gemachten Angaben hielten zum Teil einer Nachprüfung nicht stand.