

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

Von

R. Riemschneider und A. Kühnl<sup>2</sup>.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 2. Mai 1955.)

Die auf Grund ihres Molekulargewichtes als M 410, M 377 und M 344 bezeichneten insektiziden Halogenkohlenwasserstoffe<sup>3</sup> entstehen durch Chlorierung der aus Cyclopentadien und Hexachlor-, Tetrachlor-difluor- bzw. Dichlor-tetrafluor-cyclopentadien synthetisierten Addukte  $C_{10}H_6Cl_6$ ,  $C_{10}H_6Cl_4F_2$  bzw.  $C_{10}H_6Cl_2F_4$ . Hexachlorcyclopentadien reagiert nicht nur mit ausgesprochenen Philodiänen und Diänen, sondern auch mit ungesättigten Verbindungen, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Hexen-(1), Hepten-(1), Naphthalin, Anthracen, die normalerweise nicht mit Diänen umgesetzt werden können. Das aus Oktachlorcyclopenten über Hexachlor-difluor-cyclopenten erhaltene Tetrachlor-difluor-cyclopentadien addiert außer Cyclopentadien auch philodiäne Komponenten.

Bei der Suche nach Halogenverbindungen mit kontakt-insektizider Wirksamkeit haben wir unter Halogenderivaten kondensierter Fünfringkohlenwasserstoffe einige Körper gefunden<sup>4,5</sup>, die sich durch bemerkens-

<sup>1</sup> Mitt. II: Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln, R 12, Dez. 1947 (Ref.: Chem. Abstr. 48, 2973 i; Chem.-Ztg. 74, 443); Mitt. III: Z. Naturforsch. 6 b, 395 (1951); Mitt. V: ebenda 6 b, 463 (1951); Mitt. VI: Mh. Chem. 83, 802 (1952); Mitt. VII: Chim. e ind. (Milano) 34, 266 (1952); Mitt. VIII: Österr. Apotheker-Ztg. 6, 248 (1952); Mitt. IX: Z. Naturforsch. 8 b, 696 (1953).

<sup>2</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3</sup> Vgl. Mitt. II: M 410 als Kontakt-Insektizid der Halogenkohlenwasserstoffklasse, I. c.<sup>1</sup>; auszugsweise veröffentlicht im 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1949, besonders Tabellen 16, 17, 18, 21, 30, 34 bis 41; ferner Chim. et ind. 64, 695 (1950). Referat von W. Cohnen, Seifen, Fette, Öle, Wachse 1950, 277.

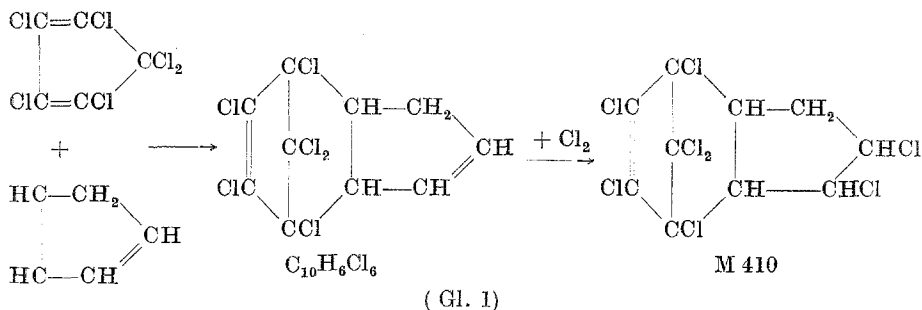
<sup>4</sup> R. Riemschneider und A. Kühnl, Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln, R 8, März 1947 (Ref.: Chem. Abstr. 48, 2973 g); Pharmaz. 3, 115 (1948) (Ref.: Chem. Zbl. 1948 II, 344).

<sup>5</sup> Über die Entwicklung von M 410 hat Verfasser ausführlich berichtet

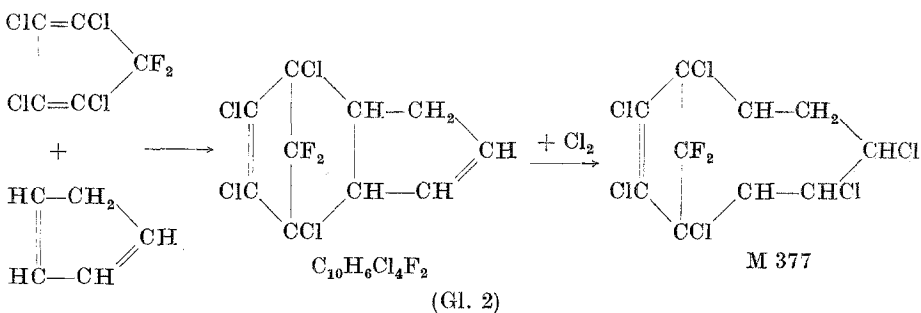
werte Aktivität auszeichnen<sup>3</sup>. Es handelt sich um die auf Grund ihres Molekulargewichtes als M 410, M 377 und M 344 bezeichneten Cl- bzw. Cl- und F-haltigen Kohlenwasserstoffe, zu denen wir, ausgehend vom Hexachlorcyclopentadien,  $C_5Cl_6$ , Tetrachlor-difluor-cyclopentadien,  $C_5Cl_4F_2$ , und Dichlor-tetrafluor-cyclopentadien,  $C_5Cl_2F_4$ , gelangt sind.

#### Herstellung von M 410, M 377 und M 344.

M 410 erhielten wir durch Umsetzung von  $C_5Cl_6$  mit Cyclopentadien und Chlorierung des zunächst entstandenen Adduktes  $C_{10}H_6Cl_6$ . Wenn wir annehmen, daß  $C_5Cl_6$  als Diën und  $C_5H_6$  als Philodiën miteinander reagiert haben, läßt sich die Synthese von M 410 durch folgende Gleichung wiedergeben (Gl. 1):

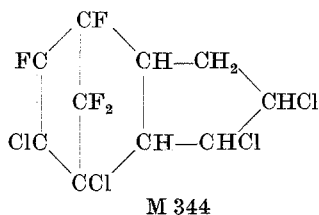


M 410 ist nach Synthese Oktachlor-methylen-tetrahydro-hydrinden, das Zwischenaddukt  $C_{10}H_6Cl_6$  ist Hexachlor-dicyclopentadien (= 4,5,6,7-, 10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden). In entsprechender Weise synthetisierten wir M 377 und M 344 aus  $C_5Cl_4F_2$  bzw.  $C_5Cl_2F_4$  und Cyclopentadien und anschließende Chlorierung, z. B. Gl. 2:



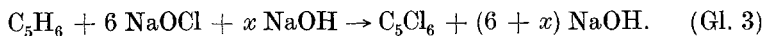
in Chim. et ind. 64, 695 (1950). Ebenda sind auch die Ergebnisse der amerikanischen Autoren (*J. Hyman, E. A. Prill*) eingehend berücksichtigt worden.

Nach Entstehung ist M 377 Hexachlor-difluor-methylen-tetrahydrohydriden; die Zwischenaddukte  $C_{10}H_6Cl_4F_2$  und  $C_{10}H_6Cl_2F_4$  sind 4,5,6,7-Tetrachlor-10,10-difluor- bzw. Dichlor-tetrafluor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden.

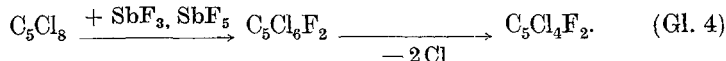


### Herstellung der Hexa-(hetero-)halocyclopentadiene.

Die zur Synthese der Addukte  $C_{10}H_6Cl_6$ ,  $C_{10}H_6Cl_4F_2$  und  $C_{10}H_6Cl_2F_4$  als Ausgangsmaterial verwendeten Hexa-(hetero-)halocyclopentadiene gewannen wir wie folgt: *Hexachlorcyclopentadien*,  $C_5Cl_6$ , durch Einwirkung von alkalischer NaOCl-Lösung auf Cyclopentadien (Gl. 3):



Einen Orientierungsversuch zur Herstellung von  $C_5Cl_6$  haben Strauss und Mitarbeiter<sup>6</sup> beschrieben. Das gemäß Gl. 3 hergestellte Hexachlorcyclopentadien siedete nach Rektifikation bei 11 mm zwischen 100 und 104° und hinterließ bei der Destillation keinen Rückstand. Aus den niedrig siedenden Anteilen von  $C_5Cl_6$ -Rohprodukten konnten wir durch sorgfältiges Fraktionieren ein Cl-ärmeres Produkt vom Sdp.<sub>11</sub> 90 bis 94° abtrennen: *Pentachlorcyclopentadien*,  $C_5HCl_5$ <sup>7</sup>. Beim Aufbewahren dimerisiert  $C_5HCl_5$  zu  $C_{10}H_2Cl_{10}$  vom Schmp. 214°. *Tetrachlor-difluorcyclopentadien*,  $C_5Cl_4F_2$ , erhielten wir in guter Ausbeute durch Behandlung des aus Oktachlorcyclopenten gewonnenen Hexachlor-difluor-cyclopentens,  $C_5Cl_6F_2$ , mit Zn und Säure (Gl. 4):



$C_5Cl_6F_2$  siedete bei 11 mm zwischen 96 und 99°.  $C_5Cl_4F_2$  ging bei 10 mm zwischen 54 und 58° über. Als Destillationsrückstand hinterblieb ein fester Stoff, der nach Umkristallisierung aus Methyläthylketon bei zirka 274° schmolz und das Dimere  $C_{10}Cl_8F_4$  darstellen dürfte.

*Dichlor-tetrafluor-cyclopentadien*,  $C_5Cl_2F_4$ , ließ sich in entsprechender Weise aus einem höher fluorierten  $C_5Cl_8$  erhalten (Gl. 5):

<sup>6</sup> F. Strauss, L. Kollek und W. Heyn, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1868 (1930).

<sup>7</sup> Über Hexachlor- und Pentachlorcyclopentadien hat Verfasser inzwischen ausführlicher in Mitt. V, VII und VIII dieser Reihe<sup>1</sup> berichtet.



Herstellung von M 410-Analogen (Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien und Tetrachlor-difluor-cyclopentadien mit ungesättigten Verbindungen).

Bei der Variation der Versuchsbedingungen, unter denen das für die M 410-Synthese wichtige Addukt  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_6$  (Gl. 1) entsteht, machten wir die Beobachtung, daß  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_6$  in der Hitze nochmals ein Mol  $\text{C}_5\text{Cl}_8$  addiert unter Bildung von  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Cl}_{12}$ ; Schmp. zirka  $300^{\circ}\text{S}$  (Gl. 6):

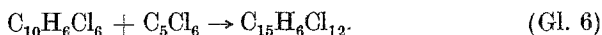
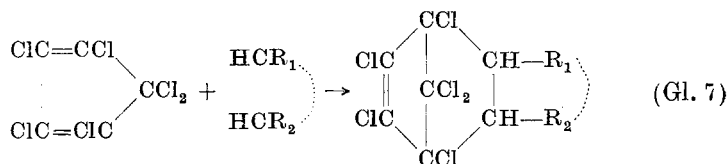


Tabelle I. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien und Tetrachlor-difluor-cyclopentadien mit ungesättigten Verbindungen.

Lfd. Nr.	Summenformel	Ausb. %	Sdp. ° C (mm)	Schmp. ° C	% Cl		
					Ber.	Gef.	
Addukt aus Hexachlorcyclopentadien und							
1	Cyclopentadien . . . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_6$	94	—	ab $155^{\circ}\text{S}$	62,8	62,9
2	Methylcyclopentadien . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_6$	74	120—122 (0,3)	—	60,3	60,0
3	Maleinsäureanhydrid . . . . .	$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_6$	85	—	$232^{\circ}\text{S}$	54,7	54,4
4	Cyclopenten . . . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_6$	84	—	ab $160$	62,5	62,3
5	Cyclohexen . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_6$	93	—	78	59,9	60,1
6	4-Methyl-cyclohexen-(1) . . . . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_6$	75	145—147 (0,5)	—	57,7	57,6
7	4-Äthyl-cyclohexen-(1) . . . . .	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_6$	82	160—163 (0,8)	—	55,6	55,9
8	Hexen-(1) . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_6$	60	145—148 (1,8)	—	59,6	59,8
9	Hepten-(1) . . . . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_6$	50	150—152 (0,7)	—	57,4	57,0
10	Okten-(1) . . . . .	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$	35	148—151 (0,1)	—	55,5	55,0
11	Hexachlordicyclopentadien	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Cl}_{12}$	11	—	zirka $300^{\circ}\text{S}$	69,6	69,3
12	Naphthalin . . . . .	$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Cl}_{12}$	20	—	216	63,2	63,0
13		$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_6$	< 1	—	160	53,1	53,4
14	Anthracen . . . . .	$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Cl}_{12}$	11	—	240	58,8	59,1
15		$\text{C}_{34}\text{H}_{10}\text{Cl}_{24}$	< 1	—	über 300	67,3	67,5
Addukt aus Tetrachlor-difluor-cyclopentadien und							
16	Cyclopentadien . . . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{F}_2$	80	103—108 (1)	ab 37	46,4	46,1
17	Methylcyclopentadien . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{F}_2$	75	109—114 (0,3)	—	44,3	44,0
18	Maleinsäureanhydrid . . . . .	$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_4\text{F}_2$	55	—	182	39,7	39,6
19	Benzochinon . . . . .	$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	40	—	123—124	40,8	40,3

Diese nochmalige Addition eines Mols  $C_5Cl_6$  lässt sich nur mit einer Reaktion der nicht im Bicyclohepten-System von  $C_{10}H_6Cl_6$  liegenden Doppelbindung erklären. Daß die Doppelbindung des hexachlorsubstituierten Bicyclohepten-Systems kein  $C_5Cl_6$  addiert, konnten wir durch das Nichtreagieren von M 410 und anderen Addukten bei 8stdg. Erhitzen mit  $C_5Cl_6$  auf  $140^\circ$  im Rohr feststellen.

$C_5Cl_6$  zeichnet sich durch bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit aus: Es bildet sogar Addukte mit ungesättigten Verbindungen, die keine ausgesprochenen Philodiene oder Diene sind<sup>8, 9</sup>. Diese Beobachtung verfolgten wir im Zuge der Synthese von M 410-Analogen weiter, indem wir außer Cyclopentadien, Methylcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid die in Tabelle 1 genannten ungesättigten Verbindungen (*Olefine* und *Aromaten*) mit  $C_5Cl_6$  zur Reaktion brachten<sup>8, 9</sup> (Gl. 7).  $C_5Cl_4F_2$  reagierte mit den in Tabelle 1 angegebenen Dienen und Philodienen unter Adduktbildung.



### Experimenteller Teil.

#### Herstellung von M 410.

15 g Hexachlorcyclopentadien,  $C_5Cl_6$ , Sdp.<sub>11</sub> 100 bis  $104^\circ$ , und 3,8 g Cyclopentadien,  $C_5H_6$ , Sdp. 40 bis  $42^\circ$ , wurden miteinander vermischt, wobei meist unter Selbsterwärmung Reaktion eintrat. Beim Abkühlen erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer Gallerte, die aus 85- bis 90%igem Äthanol umkristallisiert wurde: Hexachlordicyclopentadien,  $C_6H_6Cl_6$ , schmelzend ab zirka  $155^\circ$ . Ausbeute 94% (Tabelle 1, lfd. Nr. 1).

$C_{10}H_6Cl_6$  (339). Ber. C 35,4, H 1,8, Cl 62,8. Gef. C 35,6, H 2,0, Cl 62,9.

Durch Chlorierung des in  $CCl_4$  gelösten Adduktes  $C_{10}H_6Cl_6$  in der Wärme (mit und ohne Zusatz von  $AlCl_3$  und ähnl.) erhielten wir Rohprodukte, aus denen zwischen  $160$  und  $185^\circ$  bei 1 mm techn. M 410 ( $C_{10}H_6Cl_8$ ) herausdestilliert werden konnte. Das bei 1 mm zwischen  $165$  und  $175^\circ$  übergehende Redestillat zerlegten wir an einer Kolonne in die Fraktionen 165 bis 167 und 172 bis  $175^\circ$ . Durch chromat. Absorption konnten wir aus diesen Fraktionen in kleiner Menge M 410-Isomere vom Schmp.  $102$  bis  $104^\circ$  und 93 bis  $100^\circ$  erhalten.

<sup>8</sup> Vgl. Mitt. III und VI dieser Reihe<sup>1</sup>.

<sup>9</sup> Diese Beobachtung ist inzwischen von verschiedenen Autoren bestätigt bzw. zum Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen genommen worden, z. B.: C. Berger und O. Becher, Z. Naturforsch. 9 b, 684 (1954). — K. Ziegler und H. Froitzheim-Kühlhorn, Ann. Chem. 589, 157 (1954). — E. K. Fields, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2709 (1954). In den beiden zuletzt genannten Publikationen wird allerdings kein Bezug auf Mitteilungen dieser Reihe<sup>1</sup> genommen.

		$C_{10}H_6Cl_8$ (410). Ber. C 29,4, H 1,46, Cl 69,3.
Für $C_{10}H_6Cl_8$ ,	Sdp. <sub>-1</sub> 160 bis 185°:	Gef. C 29,0, H 1,8, Cl 68,5.
„ „	Sdp. <sub>-1</sub> 165 bis 175°:	Gef. C 29,8, H 1,3, Cl 68,5.
„ „	Sdp. <sub>-1</sub> 165 bis 167°:	Gef. C 29,8, H 1,5, Cl 68,6.
„ „	Sdp. <sub>-1</sub> 172 bis 175°:	Gef. C 29,7, H 1,3, Cl 69,1.
„ „	Schmp. 102 bis 104°:	Gef. C 29,5, H 1,7, Cl 69,0.
„ „	Schmp. 93 bis 100°:	Gef. C 29,7, H 1,5, Cl 69,8.

Die Untersuchung der Vor- und Nachläufe des dest. techn. M 410 ergab, daß es Chlorierungsprodukte mit niedrigerem und höherem Cl-Gehalt enthält. Die oben angegebene Chlorierungsvorschrift soll nicht zeigen, unter welchen Bedingungen das wirksamste M 410-Präparat entsteht.

Das zur Synthese von  $C_{10}H_6Cl_6$  benötigte  $C_5Cl_6$  stellten wir durch Einwirkung von alkalischer NaOCl-Lösung (0,8 m an OCl<sup>-</sup> und 1,6 m an OH<sup>-</sup>) auf Cyclopentadien bei -5 bis +5° her. Das Molverhältnis von NaOCl zu  $C_5H_6$  betrug 10,8 zu 1,0. Ausbeute an Chlorierungsprodukten 60%<sup>7, 10</sup>.

$C_5Cl_6$  (273). Ber. C 22,0, Cl 78,0. Gef. C 21,6, Cl 78,3.

Aus den niedrig siedenden Anteilen der  $C_5Cl_6$ -Rohprodukte konnten wir  $C_5HCl_5$ , Sdp.<sub>-11</sub> 90 bis 94°, abtrennen<sup>7</sup>.

$C_5HCl_5$  (238,5). Ber. C 25,2, Cl 74,4. Gef. C 25,0, Cl 73,9.

Das beim Aufbewahren von  $C_5HCl_5$  entstehende Dimere schmolz bei 214°.

$C_{10}H_2Cl_{10}$  (477). Ber. C 25,2, Cl 74,4. Gef. C 24,8, Cl 74,0.

#### Herstellung von M 377.

18 g Tetrachlor-difluor-cyclopentadien,  $C_5Cl_4F_2$ , Sdp.<sub>-10</sub> 54 bis 58°, und 5 g Cyclopentadien,  $C_5H_6$ , Sdp. 40 bis 42°, wurden miteinander vermischt und auf 35° erwärmt. Nach einigen Stdn. wurde das Reaktionsprodukt im Vak. destilliert. Die bei 1 mm zwischen 103 und 108° übergehenden Anteile hatten nach Elementaranalyse die Zusammensetzung des erwarteten Tetrachlor-difluor-dicyclopentadiens,  $C_{10}H_6Cl_4F_2$ ; sie schmolzen nach Umkristallisieren aus wäbr. Alkohol ab 37° (Tabelle 1, lfd. Nr. 16). Der Destillationsrückstand enthält in kleiner Menge das Dimere  $C_{10}Cl_8F_4$ , das nach Umkristallisieren aus Methyläthylketon bei 274° schmolz (vgl. auch unten).

$C_{10}H_6Cl_4F_2$  (306). Ber. C 39,3, H 1,98, Cl 46,4, F 12,4.  
Gef. C 39,0, H 2,09, Cl 46,1, F 12,0.

Das durch Chlorierung des in  $CCl_4$  gelösten Adduktes  $C_{10}H_6Cl_4F_2$  erhaltene Reaktionsprodukt, das nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 3 mm zwischen 140 und 150° übergang, hatte die Zusammensetzung  $C_{10}H_6Cl_6F_2$ . Das redestillierte M 377 zeigte bei 0,8 mm einen Sdp. von 135 bis 139°.

$C_{10}H_6Cl_6F_2$  (377). Ber. C 31,9, H 1,6, Cl 56,4, F 10,1.  
Gef. C 32,3, H 2,0, Cl 55,9, F 10,0.

Das zur Synthese von  $C_{10}H_6Cl_4F_2$  verwendete  $C_5Cl_4F_2$  wurde wie folgt hergestellt: Durch Istünd. Erhitzen von 83 g Oktachlorcyclopenten, Schmp. 40°, mit 50 g  $SbF_3$  und  $SbF_5$ -Zusatz auf 155° gewannen wir 40 g Hexachlor-difluor-cyclopenten,  $C_5Cl_6F_2$ , Sdp.<sub>-11</sub> 96 bis 99° (neben nieder und höher

<sup>10</sup> Über eine verbesserte Vorschrift zur Herstellung von  $C_5Cl_6$  aus Cyclopentadien vgl. Mitt. VII dieser Reihe<sup>1</sup>.

fluorierten Chlorcyclopenten). Eine Suspension dieser 40 g  $C_5Cl_6F_2$  in 20 ccm 30%iger Schwefelsäure wurde sodann bei 60 bis 70° unter intensivem Rühren (KPG-Rührer) mit 16 g aktiviertem Zn-Staub versetzt. Reaktionszeit  $\frac{1}{2}$  Std. Nach Filtrieren, Waschen, Trocknen mit Natriumsulfat wurde im Vak. fraktioniert. Bei 10 mm gingen zwischen 54 und 58° 18 g  $C_5Cl_4F_2$  über. Der Destillationsrückstand (2,5 g) ergab beim Umkristallisieren aus Methyläthylketon Kristalle vom Schmp. 274° =  $C_5Cl_4F_2$ -Dimeres.

$C_5Cl_6F_2$  (311). Ber. C 19,4, Cl 68,5, F 12,2.

Gef. C 19,2, Cl 68,1, F 12,0.

$C_5Cl_4F_2$  (240). Ber. C 25,0, Cl 59,1, F 15,9.

Gef. C 25,3, Cl 58,7, F 16,1.

$C_{10}Cl_8F_4$  (480). Ber. C 25,0, Cl 59,1, F 15,9.

Gef. C 24,3, Cl 58,5, F 15,7.

In Parallelversuchen erhielten wir aus 83 g Oktachlorcyclopenten 11 g bzw. 12,5 g  $C_5Cl_4F_2$ .

#### Herstellung von M 344.

Das aus  $C_5Cl_2F_4$  und  $C_5H_6$  synthetisierte Addukt  $C_{10}H_6Cl_2F_4$  wurde chloriert, bis nach Gewicht 2 Atome Cl aufgenommen waren. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir M 344 vom Sdp.<sub>2,5</sub> 98 bis 104°.

$C_{10}H_6Cl_4F_4$  (344). Ber. C 34,9, H 1,8, Cl 41,2, F 22,2.

Gef. C 35,2, H 2,3, Cl 40,5, F 21,3.

$C_5Cl_2F_4$  war zugänglich durch Einwirkung von Zn-Staub und Säure auf  $C_5Cl_4F_4$ , Sdp.<sub>11</sub> 66 bis 70°, das wir durch 4stünd. Einwirkung von  $SbF_3$  und  $SbF_5$  auf Oktachlorcyclopenten bei 160° erhalten haben.

$C_5Cl_2F_4$  (217). Ber. C 29,0, Cl 34,3, F 36,7.

Gef. C 28,6, Cl 34,8, F 35,7.

$C_5Cl_4F_4$  (278). Ber. C 21,6, Cl 51,0, F 27,3.

Gef. C 21,9, Cl 51,6, F 26,7.

#### Erläuterungen zur Tabelle 1.

$C_5Cl_6$  und Olefine (lfd. Nr. 4 bis 10): Zur Umsetzung von  $C_5Cl_6$  mit Olefinen, die über 75° sieden, haben wir äquimolare Mengen der Komponenten 5 bis 8 Stdn. im Ölbad am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich je nach Siedepunkt der olefinischen Komponente eine Reaktionstemp. von 100 bis 155° einstellte. Niedriger siedende Olefine setzten wir im geschlossenen Rohr um, z. B. Cyclopenten, Hexen-(1). Die erhaltenen Reaktionsprodukte haben wir im Vak. fraktioniert, destilliert bzw. aus Alkohol umkristallisiert, nachdem unumgesetztes Ausgangsmaterial im Vak. abdestilliert worden war. Beispiel: 27,3 g  $C_5Cl_6$  und 8 g Cyclohexen wurden am Rückfluß 8 Stdn. im Ölbad bis zirka 140° erhitzt. Das aus Äthanol umkristallisierte Produkt schmolz bei 78° scharf. Ausbeute 85%. Bei einem entsprechenden Versuch im Einschlußrohr (130°) erhielten wir das Addukt in 93%iger Ausbeute.

$C_5Cl_6$  und Naphthalin (lfd. Nr. 12, 13): 27 g  $C_5Cl_6$  und 50 g Naphthalin wurden im Einschlußrohr 6 Tage auf 155° erhitzt. Dann wurden vom Reaktionsprodukt bei 10 mm überschüssiges  $C_5Cl_6$  und Naphthalin abdestilliert und der Rückstand mit einem Methyläthylketon-Methanol-Gemisch behandelt. Das abfiltrierte Produkt schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 216°. Ausbeute 20%. Aus der Methyläthylketon-Methanol-

Lösung wurde das bei 160° schmelzende Addukt  $C_{15}H_5Cl_6$  in kleiner Menge gewonnen<sup>11</sup>.

$C_5Cl_6$  und Anthracen (Ifd. Nr. 14, 15): Aus 55 g  $C_5Cl_6$  und 18 g Anthracen wurden bei 2- bzw. 14tägigem Erhitzen im Rohr zwei Addukte erhalten:  $C_{24}H_{10}Cl_{12}$ , Schmp. 240°, und  $C_{34}H_{10}Cl_{24}$ , Schmp. über 300°<sup>11</sup>.

$C_5Cl_4F_2$  und Methylcyclopentadien bzw. Maleinsäureanhydrid (Ifd. Nr. 17 und 18): Die Umsetzung mit dem Cyclopentadienderivat erfolgte wie oben für Cyclopentadien beschrieben. Die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid wurde analog der l. c.<sup>8</sup> beschriebenen durchgeführt. Da  $C_5Cl_4F_2$  im Gegensatz zu  $C_5Cl_6$  dimerisiert, wurde es zur erhitzten Lösung des Anhydrids in Toluol gegeben. Zeit des Eintragens: 4 Stdn.

$C_5Cl_4F_2$  und Benzochinon (Ifd. Nr. 19): Die Komponenten reagierten bereits beim Erhitzen auf 45° miteinander. Das Addukt wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Herstellung eines Adduktes aus Pentachlorcyclopentadien und Cyclopentadien: 6 g  $C_5HCl_5$ , Sdp.<sup>11</sup> 90 bis 94°, und 3,5 g  $C_5H_6$  wurden umgesetzt, wie oben für  $C_5Cl_6$  und  $C_5H_6$  beschrieben worden ist. Es wurden Addukte erhalten, die je nach Erhitzen ab 90° Schmelzpunktsbeginn zeigten. Ein beträchtlicher Teil des Adduktes schmolz bei 145 bis 160°.

$C_{10}H_7Cl_5$  (305). Ber. C 39,5, H 2,3, Cl 58,2. Gef. C 39,0, H 2,6, Cl 58,8.

$C_5HCl_5$  reagiert auch mit Maleinsäureanhydrid. Schmp. des Adduktes über 175°.

Vorliegende Arbeit wurde im September 1947 experimentell abgeschlossen. Sie ist als Manuskript (Umfang 8 Seiten) vervielfältigt und als *Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln R 11, Okt. 1947* verteilt worden (Ref. Chem. Abstr. 49, 8216). Vgl. auch *Chim. et ind.* 64, 697 (1950), besonders Fußnote 8. Der hier veröffentlichte Text ist identisch mit *Mitt. Physiol. chem. Inst. R 11*, mit Ausnahme einiger Kürzungen im Versuchsteil, da einige der in R 11 beschriebenen Versuche inzwischen an anderer Stelle<sup>1</sup> beschrieben worden sind. Sämtliche in den Fußnoten der vorliegenden Arbeit gemachten Angaben sind nachgetragen.

Die hier beschriebenen Versuche sind in den Jahren 1945, 1946 und 1947 im *Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena* und im *Physiologisch-chemischen Institut der Universität Berlin* ausgeführt worden. Herrn Prof. Dr. W. Peyer sind wir für seine Hilfe bei der Herstellung von Tetrachlor-difluor und Dichlor-tetrafluor-cyclopentadien zu Dank verpflichtet.

<sup>11</sup> Vgl. auch *R. Riemschneider, Z. angew. Entomol.* 38, 317 (1955), Vortrag vom 19. Oktober 1953.