

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 24. Mitt.:¹

Alkalistabile hochchlorierte nichtaromatische
Carbonsäuren, III²

Von

R. Riemschneider und **D. Kirstein**³

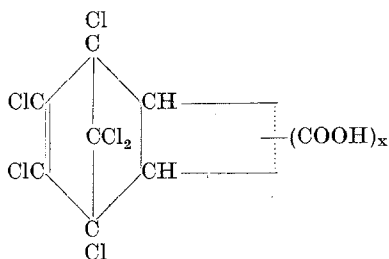
Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juli 1960)

Es wird über cis- und trans-Hexachlor-bis-endomethylen-naphthalin-dicarbonsäure sowie die Herstellung einiger anderer, das Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-System enthaltender Carbonsäuren berichtet.

Alkalistabile hochchlorierte Carbonsäuren vom Typ I



interessieren uns als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen. Sie können nicht nur auf oxydativem Wege⁴ aus Verbindungen, die das Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-system vorgebildet enthalten, gewonnen werden,

¹ 23. Mitt.: Dtsch. Bundes-Patentanm. R 23 306 IV b/12 o vom 10. Mai 1958.

² II ist die vorhergehende Mitteilung, l. c. Fußnote 1; I = l. c. Fußnote 4.

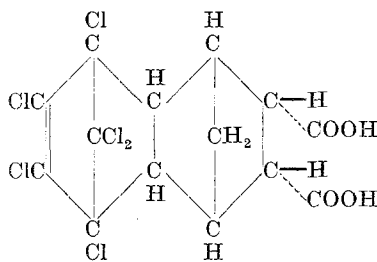
³ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴ R. Riemschneider, Chem. Ber. **89**, 2697 (1956). Vgl. auch im Exper. Teil dieser Arbeit.

sondern auch durch Synthese aus Hexachloreycyclopentadien und geeigneten ungesättigten Komponenten. Da sich ungesättigte Verbindungen mit freien Carboxylgruppen nicht als Philodiene mit Hexachloreycyclopentadien umsetzen lassen⁵, verwendeten wir entsprechende Säureanhydride oder Ester als Komponenten, deren Addukte meist leicht zu den zugehörigen Carbonsäuren vom Typ I hydrolysiert werden können. Versuche, die so erhaltenen Säuren oxydativ abzubauen, führten im Falle der im folgenden beschriebener Säure II a zu einer Isomerisierung: cis \rightarrow trans.

Hexachlor-bis-endomethylen-naphthalin-dicarbonsäuren (II)

Durch 170stdg. Erhitzen von Hexachloreycyclopentadien und 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (III, aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid) auf 120° im Rohr und entsprechende Aufarbeitung erhielten wir eine Dicarbonsäure vom Schmp. 279—280° (II a).



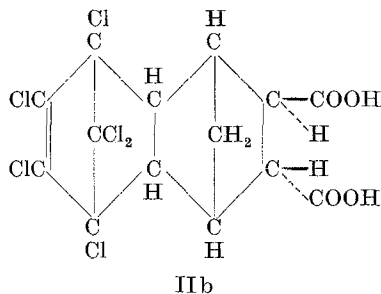
II a

Um das bei 281—282° schmelzende Anhydrid von II a vollständig in die freie Dicarbonsäure überzuführen, muß es ca. 1 Stde. mit Sodalösung gekocht werden. Das II a-Anhydrid ist also wesentlich schwerer aufzuhydrolysieren als z. B. III. II a ist sehr alkalistabil und wird auch bei längerem Kochen mit Alkali nicht unter Cl-Abspaltung angegriffen, ebenso bleibt II a gegenüber der Einwirkung von Zn-Staub in Alkohol weitgehend unverändert.

Kochen von II a mit Salpetersäure führt zu einer *Isomerisierung*. Die erhaltene isomere Dicarbonsäure (II b) schmilzt bei 275—276°. Die beiden Säuren zeigen im Verlaufe des Erhitzens ein unterschiedliches Verhalten: II a bleibt bis zum Schmelzpunkt unverändert, bei II b tritt bei ca. 240° eine Kristallumwandlung ein. Mischschmelzpunkt von II a und II b ergab eine Depression des Schmp. von 10—12°. II a löst sich leicht in warmem Xylol und auch Toluol, II b ist in den genannten Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Bei Verwendung von Aceton oder Alkohol lagen die Verhältnisse umgekehrt, wenn auch mit wesentlich geringerem Unterschied.

⁵ 17. Mitt., Mh. Chem. **91**, 28 (1960).

Die beiden Säuren stehen im Verhältnis einer cis-trans-Isomerie zu einander: II a läßt sich durch Behandlung mit Acetanhydrid in das in Benzol leicht lösliche II a-Anhydrid überführen, während II b als trans-Isomeres nicht mehr zur Anhydridbildung befähigt ist. Entstehung der Säuren und Verlauf der Titrationskurven (Abb. 1 u. 2) sprechen dafür, daß II a die cis- und II b die trans-Verbindung ist: Während, wie Abb. 1 zeigt, bei der cis-Verbindung II a zwei pH-Sprünge entsprechend einer ersten und zweiten Neutralisationsstufe auftreten, fallen diese bei der trans-Verbindung II b zu einem einzigen Umschlagspunkt zusammen: Abb. 2. Nach Ostwald⁶ unterscheiden sich die Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren um so mehr, je geringer die Entfernung ihrer Carboxylgruppen voneinander ist.



Die Veresterung der II-Säuren durch dreimalige Behandlung mit Methanol-HCl oder -Schwefelsäure führt im Falle II a zu einem Dimethylester vom Schmp. 139,5—140,5°, im Falle II b zu einem Dimethylester vom Schmp. 125—127°. Der Mischschmp. ergab eine Depression von mehr als 10°.

Die Tatsache, daß die Dien-Synthese zwischen 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (III) und Hexachlorcyclopentadien unter Bedingungen erfolgt, bei denen ein Retrodienzerfall von III noch nicht eintritt, dürfte für die Konstitutionsaufklärung substituierter III-Verbindungen⁷, wie sie sich z. B. aus Alkylcyclopentadienen und Maleinsäureanhydrid erhalten lassen, von Bedeutung sein.

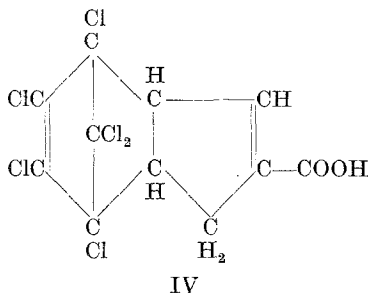
4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-endomethylen-4,7,8,9-tetrahydroinden-carbonsäure-(2) (IV):

Durch 20stdg. Einwirkung von Hexachlorcyclopentadien auf den monomeren Cyclopentadiencarbonsäuremethylester im Molverhältnis 1:1 bei 130° gelangten wir zum IV-Methylester vom Schmp. 146—147°; bei

⁶ Vgl. Eucken-Wicke, Grundriß der physikalischen Chemie, 8. Aufl., 218 (1956).

⁷ R. Riemschneider, A. Reisch, H. Horak, E. Reichelt und E.-B. Grabitz, Mh. Chem. 91, 805, 812 (1960).

der Umsetzung des dimeren Esters vom Schmp. 85° mit Hexachlorcyclopentadien entstand ebenfalls der IV-Methylester, der bei der Verseifung die Carbonsäure IV vom Schmp. $233\text{--}235^\circ$ lieferte.

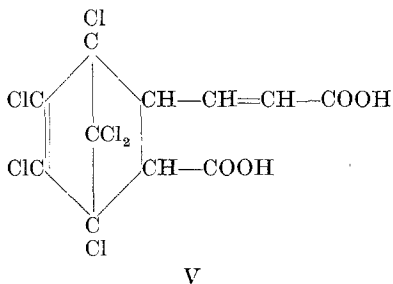


IV ist sehr alkalistabil und schmilzt nicht unter Zersetzung. Bromanlagerung in Eisessig findet nicht statt, KMnO_4 -Lösung wird rasch entfärbt. Der IV-Ester lagert kein zweites Mol Hexachlorcyclopentadien an.

IV stellt einen sehr interessanten Ausgangsstoff zur Synthese weiterer sowie auch optisch aktiver Substitutionsprodukte des Hexachlordicyclopentadiens dar. Im Zusammenhang mit den z. Zt in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über die Abwandlung und den Ersatz der COOH -Gruppe seien im Exper. Teil der Arbeit einige Versuche erwähnt, die wir ausgehend von der Dicyclopentadiendicarbonsäure vom Schmp. $209\text{--}210^\circ$ auch im Rahmen der Versuche über Cyclopentadien-Substitutionsprodukte⁷ durchgeführt haben.

2-(β -Carboxyvinyl)-3-carboxy-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (V):

Die Addition von Hexachlorcyclopentadien an den trans-trans-Muconsäuredimethylester vom Schmp. 164° führte in 70—120 Stdn. bei 150 bis 155° zu dem bei $127\text{--}128^\circ$ schmelzenden V-Addukttester, der sich zur Dicarbonsäure V vom Schmp. $209\text{--}210^\circ$ verseifen läßt. 8stdg. Erhitzen von V bzw. V-Diester mit 10proz. methanol. KOH bewirkt keine Cl-Abspaltung. KMnO_4 -Lösung wird schnell entfärbt.

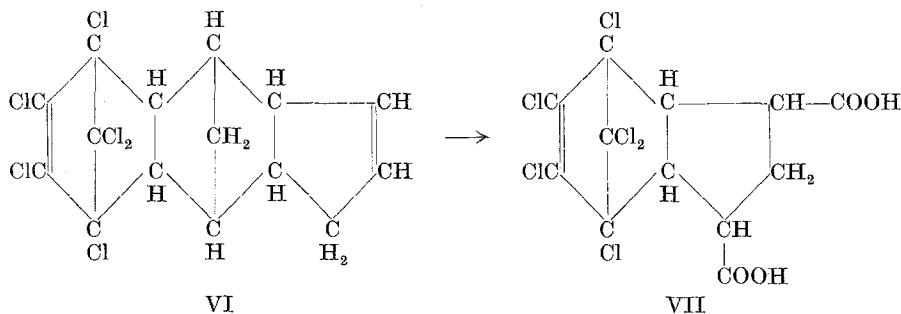


Bei der Herstellung des oben erwähnten trans-trans-Muconsäureesters fiel eine weitere Säure an, bei der es sich möglicherweise um eine „Dihydrochlormuconsäure“ handelt. Sie reagiert mit Hexachlorcyclopentadien in 100 Stdn. bei 150—160° (Molverhältnis 2:1) zu einem bei 93° schmelzenden Addukt mit dem C:Cl-Verhältnis von 13:7.

In analoger Weise lassen sich mittels Diensynthese von Tetra-, Penta- und Hexachloreycyclopentadienen mit ungesättigten Estern geeigneter C-Zahl und Konstitution sowie ungesättigten Säureanhydriden Reaktionsprodukte isolieren, die leicht zu den freien Säuren hydrolysiert werden können.

Hexachlor-endomethylen-tetrahydroinden-dicarbonsäure-(1,3) (VII):

Zur Darstellung von Carbonsäuren des Typs I durch Oxydation von Verbindungen, die das Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-system vorgebildet enthalten⁴, erhitzen wir Hexachlortricyclopentadien⁸ (VI) 6 Stdn. mit konz. HNO₃ unter Rückfluß und erhielten mit 40% Ausbeute eine Dicarbonsäure vom Schmp. 268—270° (VII), die mit Methanol-HCl den Dimethylester vom Schmp. 148—149° lieferte. VII erwies sich gegen weitere Salpetersäurebehandlung sowie gegenüber der Einwirkung von 10proz. methanol. KOH beständig. Sowohl die Analyse als auch das genannte Verhalten sprechen für die Konstitution einer 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-endomethylen-2,3,4,7,8,9-hexahydroinden-dicarbonsäure-(1,3) (VII)



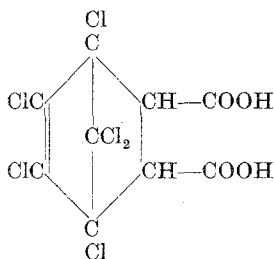
Salpetersäureoxydation von Aldrin führt ebenfalls zu VII.

Durch analoge Salpetersäurebehandlung der beiden Hexachloreycyclopentadien-Naphthalin-Addukte⁹ vom Schmp. 163—164° (Molverhältnis 1:1) und vom Schmp. 210—211° (Molverhältnis 2:1) konnten keine Carbonsäuren erhalten werden.

⁸ 6. Mitt., Mh. Chem. **83**, 802 (1952).

⁹ 1. Mitt., Mh. Chem. **86**, 879 (1955) und Mitt. Physiolog.-chem. Inst. Bln., R 11, Okt. 1947. Vgl. auch Z. angew. Entomol. **38**, 117 (1955) sowie E. A. Prill, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 62 (1947).

Versuche, zu Carbonsäuren des Typs I durch direkte Chlorierung entsprechender halogenfreier Vorstufen zu gelangen, führten im Falle des 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrids (III) nicht zu alkalistabilen Produkten, sondern lieferten unter den verschiedensten Bedingungen nur instabile Reaktionsprodukte. Die III entsprechende Hexachlorverbindung VIII kann aber durch Synthese aus den Komponenten⁹ sowie auch auf oxydativem Wege⁴ erhalten werden.



VIII

Experimenteller Teil^{10, 11}

*cis-5,6,7,8-Tetrachlor-5,8-dichlormethylen-1,4-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydronaphthalin-dicarbonsäure-(2,3) (II a)*¹: 10 g (0,061 Mol) 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthal-säureanhydrid (III) vom Schmp. 164—165°¹² wurden mit 16,6 g (0,061 Mol) Hexachloreyclopentadien 170 Stdn. auf 120° im Rohr erhitzt, das erhaltene kristalline Reaktionsprodukt mit ca. 30 ccm Petroläther gewaschen und nachfolgend mit einer kalt gesättigten Soda-lösung so lange gekocht, bis sich nahezu alles gelöst hatte. Die nach Zusatz von A-Kohle filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten mit verd. H₂SO₄ kongosauer gemacht und die ausgeschiedene Dicarbonsäure nach dem Stehen über Nacht abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das getrocknete Rohprodukt aus Xylol umkristallisiert. II a bildet farblose Prismen und schmilzt bei 279—280°. Ausb. 22,5 g (88% d. Th.). II a ist leicht lösl. in Alkohol, Essigester, Aceton und Äther, schwer lösl. in Wasser, Chloroform und Benzol.

C₁₄H₁₀Cl₆O₄ (454,95). Ber. Cl 46,76. Gef. Cl 46,81.

Anhydrid: 3,5 g II a vom Schmp. 279—280° wurden unter Feuchtigkeits-ausschluß mit 50 ccm Acetanhydrid 10 Stdn. im Ölbad zum gelinden Sieden erhitzt, anschließend das Acetanhydrid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und das hinterbleibende Produkt nach 12stdg. Stehen über KOH aus 25 ccm Benzol umkristallisiert. Ausb.: 3 g (89% d. Th.), Schmp. 280—281°.

C₁₄H₈Cl₆O₃ (436,95). Ber. Cl 48,69. Gef. Cl 48,10.

Dimethylester: In einem Dreihalskolben wurden 5 g II a in 150 ccm absol. Methanol gelöst und für die Dauer von 20 Min. mäßig trockenes HCl-Gas eingeleitet. Anschließend wurde der Alkohol im Vak. abdestilliert und die gesamte Operation noch zweimal wiederholt. Zur Aufarbeitung wurde das

¹⁰ Vgl. auch l. c. Fußnote 1.

¹¹ Sämtliche Schmelzpunktsbestimmungen erfolgten unterm Kofler-Apparat.

¹² O. Diels und K. Alder, Ann. Chem. **460**, 113 (1928).

Reaktionsprodukt in 200 ccm Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus Ligroin 4 g (76% d. Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 139,5—140,5°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{O}_4$ (483,01). Ber. C 39,78, H 2,92, Cl 44,04.

Gef. C 39,48, H 3,01, Cl 43,89.

*trans-5,6,7,8-Tetrachlor-5,8-dichlormethylen-1,4-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydronaphthalin-dicarbonsäure-(2,3) (II b)*¹: 5 g der Dicarbonsäure II a vom Schmp. 279—280° wurden mit 50 ccm HNO_3 (d 1,40) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Säure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und wie üblich weiter aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprod. wurde zunächst mit siedendem Xylol behandelt, dann aus wäßrigem Methanol umkristallisiert: II b vom Schmp. 275—276° (Kristallumwandlung bei ca. 240°¹³). Ausb. 95% d. Th. Leicht lösl. in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer lösl. in siedendem Xylol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{O}_4$ (454,95). Ber. C 36,96, H 2,21, Cl 46,76.

Gef. C 37,28, H 2,48, Cl 46,43.

Dimethylester: 4 g II b vom Schmp. 275—276° wurden analog II a mit Methanol-HCl verestert. Farblose Kristalle aus Ligroin vom Schmp. 125 bis 127°. Ausb. 3,0 g (90% d. Th.). Mischschmp. mit dem II a-Dimethylester: 116—121°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{O}_4$ (483,01). Ber. C 39,78, H 2,92, Cl 44,04.

Gef. C 39,42, H 3,35, Cl 44,02.

Elektrometrische Titration der Dicarbonsäuren II a und II b

Die elektrometrische Titration von 67,7 mg II a und 49,1 mg II b erfolgte in 40 ccm Aceton-Wasser (1:1) mit 0,1 n-NaOH unter Verwendung einer Glaselektrode mit einem Philips-pH-Meßgerät GM 4491.

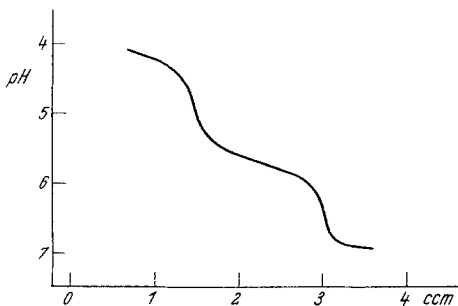


Abb. 1. Titrationskurve der Säure II a

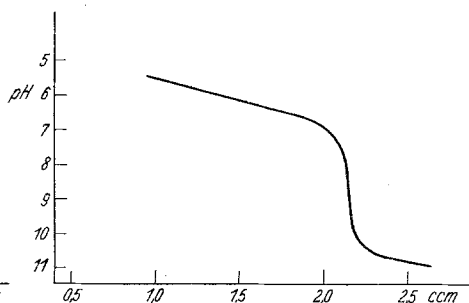


Abb. 2. Titrationskurve der Säure II b

Die in Abb. 1 und 2 angegebenen pH-Werte stellen keine absoluten, sondern nur relative Meßgrößen dar.

4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-endomethylen-4,7,8,9-tetrahydroinden-carbonsäure-(2) (IV): 2 g (0,008 Mol) Dicyclopentadien-dicarbonsäuredimethyl-

¹³ Durch 8stdg. Erhitzen von II a mit HNO_3 (d 1,40) im Ölbad auf 86° und analoge Aufarbeitung wurde eine Dicarbonsäure vom Schmp. 244 bis 247° erhalten.

ester vom Schmp. $85^{\circ 14}$ wurden mit 6,6 g (0,024 Mol) Hexachlorcyclopentadien im Rohr 24 Stdn. auf 115° erwärmt, anschließend nicht umgesetztes Hexachlorcyclopentadien im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 10 ccm Petroläther versetzt. Der kristalline Adduktester zeigte nach dem Umkristallisieren aus Ligroin und Methanol den Schmp. $146\text{--}147^{\circ}$. Ausb. 3,5 g (54,7% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}_2$ (396,92). Ber. C 36,31, H 2,55, Cl 53,60.

Gef. C 36,17, H 2,47, Cl 53,77.

Verseifung: 1 g des IV-Methylesters vom Schmp. $146\text{--}147^{\circ}$ wurden in 15 ccm 10proz. methanol. KOH gelöst und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Zur Aufarbeitung wurde überschüssiges KOH durch Einleiten von CO_2 neutralisiert und nach dem Filtrieren des ausgefallenen Kaliumcarbonates der Alkohol im Vak. abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit verd. H_2SO_4 die Carbonsäure IV ausgefällt, die in Äther gelöst und weiter wie üblich gereinigt wurde. Kristalle aus Benzol-Ligroin vom Schmp. $233\text{--}235^{\circ}$. Ausb. 0,7 g (73% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ (382,89). Ber. C 34,42, H 1,58, Cl 55,56.

Gef. C 34,31, H 2,18, Cl 55,06.

Umsetzungen, ausgehend von der Dicyclopentadien-dicarbonsäure (IX) vom Schmp. $209\text{--}210^{\circ 14}$: 10 g des aus IX und SOCl_2 in Gegenwart von Pyridin in Äther bei -5° erhaltenen IX-Dichlorids vom Schmp. $61\text{--}62^{\circ}$ wurden mit 20 ccm Ammoniak in der Wärme behandelt. Das nach einigem Stehen im Kühlschrank ausgefallene IX-Diamid vom Schmp. 200° (6 g) wurde zur Überführung ins IX-Dinitril mit 10 g Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad 90 Min. unter Rühren erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das IX-Dinitril schmolz nach Umkristallisieren bei $63^{\circ 1}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (182,1). Ber. N 15,6. Gef. N 15,4.

Durch Vakuumdestillation des IX-Dinitrils in eine stark gekühlte Vorlage erhielten wir das Monomere¹, das Maleinsäureanhydrid addierte.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ (189,1). Ber. N 7,41. Gef. N 7,38.

trans-trans-Muconsäuredimethylester (XI) und „Dihydrochlormuconsäuredimethylester“ vom Schmp. 75° : Dichloradipinsäuredimethylester (X): In das aus 200 g (1,37 Mol) Adipinsäure mit Thionylchlorid erhaltene Adipinsäuredichlorid wurde bei $80\text{--}100^{\circ 15}$ unter UV-Bestrahlung und Zusatz von 1,2 g Jod ein kräftiger Strom trockenen Chlors bis zur Gewichtszunahme von 2 Grammatomen Chlor je Mol Säurechlorid unter Rühren eingeleitet. Die Zeit des Einleitens betrug 8 Stdn. Zur Veresterung des erhaltenen Chlorierungsproduktes wurde das doppelte Volumen absol. Methanol hinzugetroffen, die alkohol. Lösung anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Darauf wurde der Alkohol im Vak. abdestilliert und das hinterbleibende Estergemisch nach Zusatz

¹⁴ V. Grignard und Ch. Courtot, C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. **158**, 123, (1914). Vgl. auch K. Alder, F. H. Flock, A. Hausweiler und R. Reeber, Chem. Ber. **87**, 1752 (1956).

¹⁵ W. Treibs, O. Holbe und H. Walther, Chem. Ber. **85**, 608 (1952); **88**, 396 (1955).

von Wasser wie üblich aufgearbeitet und destilliert: 245 g (74% d. Th.) Dichlorester X vom Sdp._{2,5} 132—146°.

trans-trans-Muconsäuredimethylester (XI): 245 g des zuvor auf 100° erwärmten X-Präparates wurden allmählich unter Rühren zu einer Lösung von 900 g KOH in 1,5 l Methanol hinzugefügt und nach anschließendem 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad über Nacht stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde sodann in Eis abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen in 2 l Wasser gelöst. Nach dem Erkalten im Eis-Kochsalzbad wurden die Carbonsäuren durch Zusatz eines großen Überschusses verd. H₂SO₄ ausgefällt, nach 12 Stdn. Stehen bei 0° abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 35 g.

30 g des erhaltenen Säuregemisches wurden mit 100 g SOCl₂ (Molverh. 1 : 3,9) unter Ausschluß von Feuchtigkeit bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbad erhitzt. Das überschüssige SOCl₂ wurde anschließend im Vak. abdestilliert und die hinterbliebenen Säurechloride zu 800 ccm absol. Methanol gegeben. Im Verlaufe von 12 Stdn. fiel der größte Teil des in kaltem Methanol schwer lösl. XI aus. Ein weiterer Anteil XI wurde nach dem Einengen der alkohol. Lösung erhalten. Aus Methanol: Kristalle vom Schmp. 164°. Ausb. 14 g.

Die Mutterlauge von XI wurde im Vak. vollständig eingedampft und der hinterbliebene „Dihydrochlormuconsäure-dimethylester“ wie üblich aufgearbeitet. Aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 75°; Ausb. 17 g.

C₈H₁₁ClO₄ (206,61). Ber. C 46,50, H 5,31, Cl 17,16.

Gef. C 46,65, H 4,59, Cl 16,30.

2-(β-Carboxyvinyl)-3-carboxy-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (V). *Dimethylester*: 16,4 g (0,06 Mol) Hexachlorcyclopentadien und 5,1 g (0,03 Mol) *trans-trans-Muconsäuredimethylester* vom Schmp. 164° wurden 113 Stdn. im Rohr auf 150—155° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde nicht umgesetztes Hexachlorcyclopentadien im Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, dieser mit 10proz. Sodälösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in wenig Methanol gelöst und begann alsbald auszukristallisieren. 3,8 g farblose Kristalle vom Schmp. 127—128° (29% d. Th.).

C₁₃H₁₀Cl₆O₄ (442,95). Ber. C 35,25, H 2,25, Cl 48,03.

Gef. C 35,13, H 2,39, Cl 48,79.

Verseifung: 5 g des V-Dimethylesters vom Schmp. 127—128° wurden in 15 ccm 10proz. methanol. KOH gelöst und zwei Tage bei Raumtemp. stehengelassen oder 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde analog der Darstellung von IV vorgegangen. V-Kristalle vom Schmp. 209—210° aus CHCl₃ und Xylol. V ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, unlöslich in Ligroin.

C₁₁H₆Cl₆O₄ (414,89). Ber. Cl 51,28. Gef. Cl 51,25.

C₁₃H₁₁Cl₇O₄: 3 g einer von uns z. Zt. als „Dihydrochlormuconsäure-ester“ angesprochenen Verbindung vom Schmp. 75° wurden im Rohr mit 10 g Hexachlorcyclopentadien 113 Stdn. auf 150—155° erwärmt und anschließend wie der V-Dimethylester aufgearbeitet. Aus Petroläther und Methanol Kristalle vom Schmp. 93°. Ausb. 5,5 g (79% d. Th.).

C₁₃H₁₁Cl₇O₄ (479,40). Ber. C 32,36, H 2,31, Cl 51,77.

Gef. C 32,57, H 2,21, Cl 51,73.

4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-endomethylen-2,3,4,7,8,9-hexahydroinden-dicarbonsäure-(1,3) (VII)

a) 5 g Hexachlor-tri-cyclopentadien(VI) vom Schmp. 155—156°⁸ wurden in 50 ccm HNO₃ (*d* 1,40) suspendiert und 6 Stdn. zum mäßigen Rückfluß erhitzt. HNO₃ wurde anschließend im Vak. auf dem Ölbad abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde sodann einige Male mit H₂O gewaschen und nach dem Trocknen über Na₂SO₄ eingedampft. Das hinterbleibende Öl kristallisierte nach Zusatz von Petroläther innerhalb 12 Stdn. teilweise zu farblosen Kristallen. Eine weitere geringe Menge VII wurde durch Zugabe von Benzol-Petroläther (1 : 13) zur eingeeengten Mutterlauge erhalten. Aus Methanol-Wasser: VII vom Schmp. 268—270°. Ausb. 40% d. Th.

C₁₂H₈Cl₆O₄ (428,91). Ber. C 33,60, H 1,87, Cl 49,60.

Gef. C 33,80, H 2,22, Cl 50,14.

b) Das beim 60stdg. Erhitzen von 12 g Aldrin und 160 ccm konz. HNO₃ unter Rückfluß erhaltene Reaktionsprodukt (9,5 g) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther bei 269—270° und war identisch mit der oben erhaltenen Dicarbonsäure VII.

C₁₂H₈O₄Cl₆ (428,91). Ber. C 33,60, H 1,87, Cl 49,60.

Gef. C 33,50, H 2,12, Cl 49,70.

189,8 mg VII verbrauchten 8,80 ccm 0,1 n NaOH; Äq. Gew. gef.: 215.

Dimethylester: 2 g VII vom Schmp. 268—270° wurden analog II a mit Methanol-HCl verestert. Farblose Kristalle aus Ligroin vom Schmp. 148 bis 149°. Ausb. 2 g (93% d. Th.).

C₁₄H₁₂Cl₆O₄ (456,97). Ber. C 36,79, H 2,64, Cl 46,55.

Gef. C 36,65, H 2,72, Cl 46,45.

Chlorierung von 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (III)

a) *Im offenen Gefäß*: 15 g III¹² wurden in 125 ccm CHCl₃ gelöst und unter UV-Bestrahlung bei Raumtemp. so lange chloriert, bis die Chloraufnahme zum Stillstand kam. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und üblicher Aufarbeitung wurden durch Lösen des erhaltenen öligen Reaktionsproduktes in Toluol-Ligroin Kristalle vom Schmp. 166—170° isoliert. Nach Elementaranalyse liegt das Verhältnis von C:Cl = 9:3,8 vor.

b) *Im Rohr*: 3 g III und 15 ccm flüssiges Chlor wurden im Rohr¹⁶ für die Dauer von 80 Tagen unter Zutritt von Tageslicht aufbewahrt. Das nach dem Verdampfen des Chlors hinterbleibende Chlorierungsprodukt wurde nach mehrmaligem Lösen in CHCl₃ und Einengen im Vak. schließlich in Xylol aufgenommen, woraus nach einiger Zeit Kristalle vom Schmp. ab 283° (Verhältnis von C:Cl = 9:7,8) erhalten wurden.

Die auf diese und ähnliche Weise erhaltenen Produkte spalteten bereits in sodaalkalischer Lösung Chlor ab.

Den Farbwerken Hoechst sei für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen aus den Jahren 1955—1958 bestens gedankt.

¹⁶ Zur Versuchsdurchführung vgl. Mh. Chem. **84**, 515 (1953) und Z. Naturforschg. **6 b**, 417 (1951).