

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, 17. Mitt.:¹

Über die Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit ungesättigten Verbindungen

Von

R. Riemschneider und B. E. Grabitz²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 13. August 1959)

An Hand von 35 Beispielen (Tab. 1) wird gezeigt, wie bei der Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) mit ungesättigten Verbindungen, insbesondere cyclischen, zu verfahren ist (Handhabung von I). I eignet sich zur Charakterisierung vieler ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ester, Säureanhydride, u. zw. auch solcher, die keine ausgesprochenen Philodiene sind. Nicht in Betracht kommen ungesättigte Verbindungen, welche mit I reagierende Gruppen (z. B. NH_2 , COOH) enthalten oder in unkontrollierbarer Weise der Adduktbildung mit I ausweichen.

Die Tatsache, daß hochsubstituierte Cyclopentadiene, wie z. B. Hexachlor-, Pentachlor-, Tetrachlor- und Hexabromcyclopentadien, als Komponenten für Dien-Synthesen verwendet werden können³⁻⁶, war auf

¹ 16. Mitt., Z. Naturforsch. (im Druck); 15. Mitt., Z. Naturforsch. **14b**, 820 (1959); 14. Mitt., R. Riemschneider und J.-C. Hilscher, Z. analyt. Chem. **165**, 278 (1959). — Vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der 1. und 6. Mitt. dieser Reihe [Mh. Chem. **86**, 879 (1955); **83**, 802 (1952)] sowie der Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11 und R 18, l. c. Fußnoten ³, ¹¹.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8 (Deutschland).

³ 1. Mitt., R. Riemschneider und A. Kühnl, Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11, Okt. 1947; C. A. **49**, 8216. Nochmals veröffentlicht in: Mh. Chem. **86**, 879 (1955). Begründung für die erneute Veröffentlichung auf S. 23 („Wiederentdeckungen“).

⁴ E. A. Prill, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 62 (1947).

⁵ Velsicol Corp., Brit. P. 614 931 (Dez. 1948).

⁶ R. Riemschneider, Chim. et Ind. [Paris] **64**, 695 (1950); Addendum ebenda **65**, 60 (1951).

Grund gewisser Regeln, nach denen Art und Grad der Substitution an den addierenden Gruppen bei Dienen und auch Philodienen nachhaltig die Additionsgeschwindigkeit beeinflussen können, nicht ohne weiteres selbstverständlich.

Z. B. reagieren die Diene 1,2,3,4-Tetramethyl-butadien und 1,4-Dimethyl-2,3-diäthyl-butadien noch mit Philodienen⁷, 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien kann jedoch nicht mehr zur Reaktion gebracht werden⁸. Ferner ist bekannt, daß sperrige Substituenten, wie z. B. der tert. Butylrest, in 2,3-Stellung am Butadien jede Adduktbildung, auch mit den wirksamsten Philodienen, hemmen⁹. Die Untersuchung der chloresubstituierten Butadiene ergab, daß 2-Chlor-butadien schlecht mit Philodienen reagiert, 1-Chlor-butadien und 2,3-Dichlor-butadien dagegen zu keiner Dien-Synthese mehr fähig sind¹⁰. Hexachlorbutadien läßt sich ebenfalls nicht mit Philodienen zur Reaktion bringen. Allerdings zeigt gerade das Beispiel der oben genannten hochhalogenierten Cyclopentadiene, wie vorsichtig man mit der Aufstellung von Regeln und mit Voraussagen hinsichtlich der Verwendbarkeit von Verbindungen als Partner für Dien-Synthesen sein muß. Daß gerade das Hexachlorcyclopentadien (I) eine für Dien-Synthesen so geeignete Komponente ist, hängt, in Analogie zum Cyclopentadien selbst, mit der sterisch günstigen Lage der Doppelbindungen zusammen, ferner spielt seine außerordentliche Thermostabilität eine Rolle. Wichtig ist außerdem die Tatsache, daß I nicht mit sich selbst unter Di- oder Polymerisation reagiert, es sei denn, man arbeitet unter Bedingungen, die für Dien-Synthesen ausschneiden, z. B. unter Zusatz von Aluminiumchlorid. Die Nicht-dimerisierbarkeit von I ermöglicht sogar eine Umsetzung mit vielen ungesättigten Verbindungen, die normalerweise keine Dien-Synthesen eingehen, z. B. mit einfachen Olefinen³ und aromatischen Verbindungen³.

Diese Feststellungen über das reaktive Verhalten von hochchlorierten Cyclopentadienen sind in unserem Laboratorium im Zuge der Entwicklungen des Insektizids M 410⁶ (amerikanische Entwicklung: Chlordan) in den Jahren 1944—1946 gemacht worden. Auf den frühen Beginn unserer Untersuchungen^{3, 11} sei hingewiesen, da es Parallelen (*J. Hyman*⁵, *E. A. Prill*⁴) und „Wiederentdeckungen“¹² gibt. Vgl. in diesem Zusammenhang auch den Aufsatz „L'évolution du „1068“, ou „M 410“, ou „chlordane“⁶.

⁷ *H. J. Backer und J. Strating*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **53**, 525 (1934); *J. Strating und L. H. H. Huisman* **58**, 761 (1939); *L. H. H. Huisman* **60**, 557 (1941).

⁸ *E. Bergmann*, *D. Winter und W. Schreiber*, Ann. Chem. **500**, 122 (1933); *F. Bergmann und E. Bergmann*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1699 (1940); *Ch. Weizmann, E. Bergmann und L. Haskelberg*, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 391.

⁹ *H. J. Backer und H. Bos*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 643 (1932).

¹⁰ *D. D. Coffman und W. H. Carothers*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2040 (1933).

¹¹ *R. Riemschneider und A. Kühnl*, Pharmaz. **3**, 115 (1948), Chem. Zbl. **1948** II, 344; Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 3, März 1947 (Chem. Abstr. **48**, 2973g); Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 12, Dez. 1947 (Chem. Abstr. **48**, 2973i, Chemiker-Ztg. **74**, 443); Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 18, Juni 1948.

¹² Vgl. Mh. Chem. **86**, 883 (1955), Fußnote 9. Ferner z. B. Dtsch. Bundes-Patentanmeldung Z. 4377 IVc/120; Brit. P. 730430 u. a.

Tabelle 1: Addukte aus Hexachlorcyclopenten

Lfd. Nr.	ungesättigte Verbindung
1	Cyclopentadien, Sdp. 41°
2	Methylcyclopentadien**, Sdp. 70—73°
3	Dimethylcyclopentadien, Sdp. 96—102°
4	Äthylcyclopentadien, Sdp. 98—101°
5	Diäthylcyclopentadien, Sdp. 140—160°
6	n-Propylcyclopentadien, Sdp. 125—128°
7	n-Butylcyclopentadien, Sdp. 164—167°
8	Hexylcyclopentadien, Sdp. 201—203°
9	Cyclopropyl-cyclopentadien, Sdp. 104°
10	Cyclohexadien-(1,3), Sdp. 80—82°
11	Cyclopenten, Sdp. 45°
12	3-(p-Methoxyphenyl)-cyclopenten, Sdp. _{1,1} 98—99°
13	3-(5'-Methyl-2'-methoxy-phenyl)-cyclopenten, Sdp. ₁₁ 135°
14	3-(3',4'-Bis-methoxy-phenyl)-cyclopenten, Sdp. _{1,2} 129°
15	Cyclohexen, Sdp. 83—84°
16	4-Methyl-cyclohexen-(1), Sdp. 103—104°
17	4-Äthyl-cyclohexen-(1), Sdp. 130—132°
18	4,5-Dichlor-cyclohexen-(1), Schmp. 44°
19	3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1), Schmp. 31°
20	Dioxen, Sdp. 93—95°
21	Cyclohepten, Sdp. 113—115°
22	cis-Cycloocten, Sdp. 143—145°
23	cis-Cyclononen, Sdp. 167—169°
24	cis-Cyclodecen, Sdp. 193—195°
25	Inden, Sdp. 182°
26	Dicyclopentadien, Schmp. 32°
27	Dihydro-dicyclopentadien, Schmp. 55—56,5°
28	5-Chlor-dihydro-dicyclopentadien, Sdp. ₁₁ 102—104°
29	4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Hexachlordicyclopentadien), Schmp. ab 155°

* A: im offenen Gefäß. B: im Einschlußrohr.

** Die nach Mh. Chem. 89, 749 (1958) hergestellten Alkylcyclopentadiene der Nr. 2—8 sind sämtlich Isomerengemische. Die Monoverbindungen Nr. 2, 4, 6 u. 7 enthalten 1- und 2-Isomeres (5-Iso-

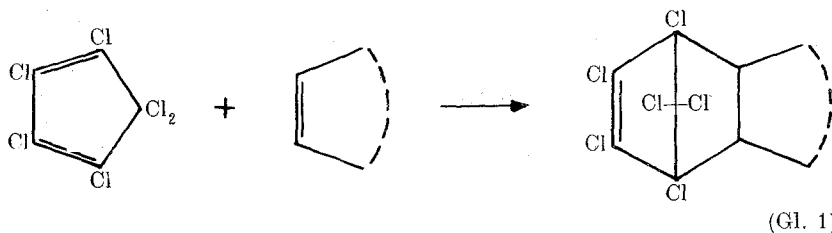
tadien und ungesättigten Verbindungen

Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Sdp. (mm)
Meth.*	Zeit Std.	Temp. °C				
A	($<$) 1	ab 20°	C ₁₀ H ₆ Cl ₆	94	ab 155	
A	3	80	C ₁₁ H ₈ Cl ₆	74	38—42	120—121 (0,35)
A	1	150	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆	63	ab 76	129—130 (0,5)
A	3	80	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆	82		134—136 (0,3)
A	1	150	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₆	59		126—127 (0,2)
A	3	80	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₆	84		146—148 (0,6)
A	3	80	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₆	80		151—153 (0,4)
A	3	90	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₆	64		162—165 (0,3)
A	3	80	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	60	89—90	132—134 (0,5)
B	20	150	C ₁₁ H ₈ Cl ₆	47	94—96	
			C ₁₆ H ₈ Cl ₁₂	34	217—219	
B	10	130	C ₁₀ H ₈ Cl ₆	87	ab 172	
A	120	70	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₆ O	41	100	
	65	120				
A	60	120	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₆ O	43	131—132	
A	65	120	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₆ O ₂	36	112—113,5	
A	20			40,5	78—79	152—154
B	20	145	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₆	75	78—79	(1,1)
B	20	140	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₆	75		145—147 (0,5)
B	20	140	C ₁₃ H ₁₄ Cl ₆	82		160—163 (0,8)
B	60	150	C ₁₁ H ₈ Cl ₈	59	111—112	
B	200	200	C ₁₁ H ₆ Cl ₁₀	6	171—172	
B	18	140	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₂		118—120	
A	7	100	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₆	71	81—82	
A	7	90	C ₁₃ H ₁₄ Cl ₆	81	84—86	
A	7	90	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₆	85	41—43	
A	15	140	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₆	75	22	
B	3	150	C ₁₄ H ₈ Cl ₆	90	152—154	
A	6	150	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₆	35	154—156	
A	5	120	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₆	90	100—101	
A	20	150	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₇	87,5	116—120	
B	20	135	C ₁₅ H ₆ Cl ₁₂	42,5	298—304	

meres — wenn überhaupt — nur in sehr geringer Menge). Vgl. 5. und 6. Mitt. der Reihe "Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens" und Exper. Teil, Fußnote 25 u. 26.

Lfd. Nr.	ungesättigte Verbindung
30	4,5,6,7,10,10-Hexabrom-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Hexabromdicyclopentadien), Schmp. ab 145°
31	Methyl-hexachlor-dicyclopentadien, Sdp. _{0,35} 120—121°
32	Äthyl-hexachlordicyclopentadien, Sdp. _{0,3} 134—136°
33	n-Propyl-hexachlordicyclopentadien, Sdp. _{0,6} 146—148°
34	n-Butyl-hexachlordicyclopentadien, Sdp. _{0,4} 151—153°
35	5,6,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-3,4,5,8,9,10-hexahydro-naphthalin, Schmp. 94—96°

Im folgenden soll über einige Erfahrungen berichtet werden, die wir bei der Umsetzung von I mit ungesättigten Verbindungen (Gl. 1) gemacht



haben. Allgemeinere Ausführungen über die Handhabung von I mit ungesättigten Verbindungen liegen in der Literatur nicht vor. Man findet zwar einige unverbunden nebeneinanderstehende Veröffentlichungen, in denen Beispiele für die Umsetzung von I mit ungesättigten Verbindungen, vor allem vom Vinyltyp, gegeben werden. Es läßt sich jedoch aus solchen Arbeiten nicht entnehmen, ob und welche ungesättigten Verbindungen mit I zur Reaktion zu bringen sind, oder ob sich I als Reagens auf Doppelbindungen eignet. Derartige Angaben dürften heute, nach weiteren 15 Jahren, Interesse verdienen, zumal I inzwischen Handelspräparat und damit jedem Chemiker zugänglich geworden ist.

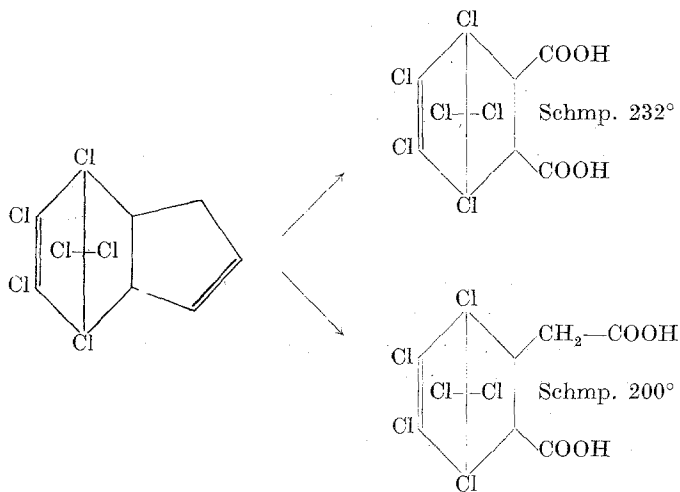
Für I lassen sich der Literatur¹³ recht unterschiedliche physikalische Daten entnehmen. Verbindliche Daten sind: Schmp. 10,5°, Sdp.₁₅ 115—116°, n_D^{20} 1,5647 und d_4^{25} 1,7015.

I fungiert gegenüber den in der Tab. 1 aufgeführten cyclischen Dienen (lfd. Nr. 1—10) ausschließlich als Dien-Komponente, wie wir in einigen

¹³ H. W. Fox und W. A. Zisman, J. Colloid Sci. **5**, 514 (1950); H. Gerding H. J. Prins und H. van Brederode, Rec. trav. chim. Pays-Bas **65**, 168 (1946); J. A. Krynitsky und R. W. Bost, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1918 (1947); J. A. Krynitsky und H. W. Carhart **71**, 816 (1949) und N. R. L. Report C-3468 (1949); E. T. McBee und C. F. Baranauckas, Ind. Engng. Chem. **41**, 806 (1949); H. J. Prins, Rec. trav. chim. Pays-Bas **65**, 455 (1946); R. Riemschneider, Chim. e Ind. [Milano] **34**, 266 (1952); Z. Naturforsch. **6 b**, 463 (1951); F. Straus, L. Kollek und W. Heyn, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1868 (1930).

Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukt	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Sdp. (mm)
Meth.*	Zeit Std.	Temp. °C				
B	20	135	$C_{15}H_6Br_6Cl_6$	41	> 330 (Z.)	
B	120	150	$C_{16}H_8Cl_{12}$	7,5	308—312	
B	120	150	$C_{15}H_6Cl_{12}$	9,5	298—304	
B	120	150	$C_{15}H_6Cl_{12}$	6,5	298—304	
B	120	150	$C_{16}H_8Cl_{12}$	3	308—312	
B	120	150	$C_{16}H_8Cl_{12}$	34	217—219	

Fällen durch oxydativen Abbau (Gl. 2) und andere Umsetzungen¹⁴ zeigen konnten. Auch alle anderen von uns herangezogenen Diene, wie Butadien, Isopren, Furan, Thiophen u. a., verhalten sich I gegenüber als philodiene Komponenten. Falls sich eine Reihenfolge über die Stärke der verschiedenen Diene untereinander bei Dien-Synthesen aufstellen läßt, steht I — wenigstens zur Zeit — an der Spitze. Das Verhalten von cyclischen Dienen mit mehr als zwei Substituenten gegenüber I und anderen Dienen wird untersucht.



(Gl. 2)

Ebenso wie Hexachlor-dicyclopentadien (Tab. 1), zeigen auch die aus I und den genannten Alkylcyclopentadienen synthetisierten Addukte (Tab. 1, lfd. Nr. 2—9) beim Kochen mit äthanol. KOH keine Cl-Abspaltung (völlige Stabilität bei mehrstdg. Kochen von 0,5 g Addukt in 35 ccm 0,5 n alkohol. KOH)¹⁵. Dieses für das Vorliegen eines halogenierten Bicyclohepten-(1,2,2)-

¹⁴ R. Riemschneider, 4. Mitt. dieser Reihe, Chem. Ber. **89**, 2697 (1956) und Proc. X. Internat. Congr. Entomol. [Montreal] **2**, 229 (1956).

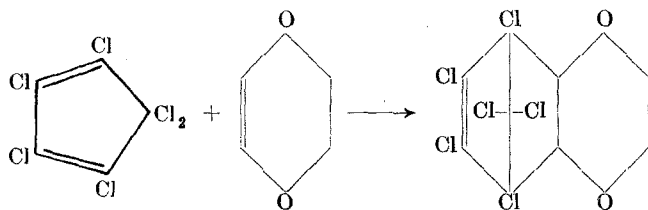
¹⁵ 3. Mitt. dieser Reihe, Z. Naturforsch. **6 b**, 395 (1951).

Systems charakteristische Verhalten¹⁵ bestätigt ebenfalls, daß I als Dienkomponente fungiert hat.

I kann mit Cyclopentadienen, besonders wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wird, sehr heftig reagieren, so daß bei größeren Ansätzen entsprechende Vorsichtsmaßregeln zu beachten sind. Die Reaktionsfähigkeit von Cyclohexadien-(1,3) gegenüber I ist geringer als die des Cyclopentadiens und seiner untersuchten Alkylsubstitutionsprodukte. Ähnliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber I finden wir auch bei den von uns geprüften Cycloolefinen. Vgl. unten.

Beispiele für die Umsetzung von I mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen, die keine ausgesprochenen Philodiene sind, lassen sich aus Tab. 1, lfd. Nr. 11—35, entnehmen. Die in Tab. 1 aufgeführten „philodienen“ Komponenten sind im Grunde genommen recht indifferente Verbindungen, die keine störenden, reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, wie z. B. COOH, NH₂, enthalten und die nicht in einer unkontrollierbaren Weise der Adduktbildung mit I ausweichen. Z. B. war keine der nachstehend genannten ungesättigten Carbonsäuren mit I zur Reaktion zu bringen: Ölsäure, Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, cis-Aconitsäure u. a. α -Pinen, Camphen, Limonen, 1-Chlor-cyclohexen-(1), Acetessigester u. a., weichen unter erheblicher Verharzung einer Adduktbildung mit I aus. Beim Dichloracetylen ist die Tendenz zur Bildung von Hexachlorbenzol und anderen Verbindungen größer als zur Adduktbildung mit I.

Die von uns 1952 untersuchten unsubstituierten Cycloolefine (und Cyclo diene, vgl. oben) unterscheiden sich beträchtlich hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber I¹⁶: Zum Beispiel stellten wir bei 7stdg. Erhitzen auf 90° fest, daß Cyclohexen noch kein Addukt liefert, während cis-Cycloocten praktisch quantitativ reagiert. Cyclopenten und Cyclohepten setzen sich unter den genannten Bedingungen zu ca. 50% um. Cyclohexen, cis-Cyclodecen bzw. Cycloundecen reagieren erst ab 125° bei einer Reaktionsdauer von 12 bis 20 Stdn. mit I. Um die Addukte aus Cyclopenten und Cyclohexen und I in guter Ausbeute zu gewinnen, haben wir die Umsetzungen im geschlossenen Rohr vorgenommen (das besser reagierende Cyclopenten wurde wegen seiner Flüchtigkeit im Rohr



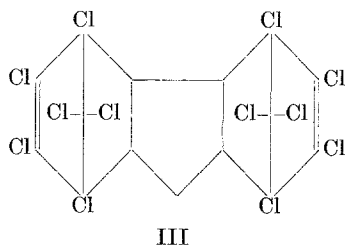
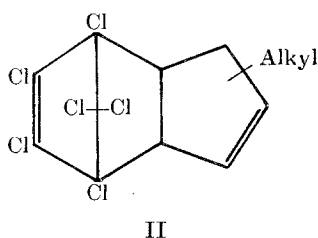
(Gl. 3)

¹⁶ Vorgetragen vom Verf. (R. R.) am 9. Nov. 1953 im chem. Kolloqu. der Österr. Stickstoffwerke A. G. in Linz, Österreich.

umgesetzt): Tab. 1, lfd. Nr. 11 und 15. — Als Beispiel für die Umsetzung einer heterocyclischen ungesättigten Verbindung mit I sei Gl. 3 angeführt Tab. 1, lfd. Nr. 20).

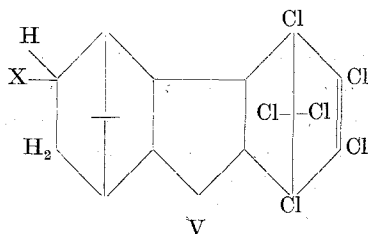
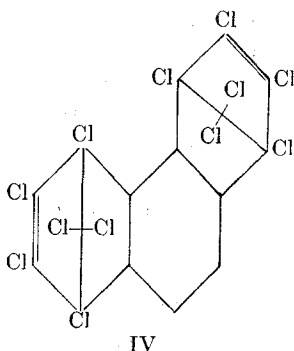
Für das Gelingen der Dien-Synthesen von I mit ungesättigten Verbindungen ist natürlich auch die Stellung der Substituenten in bezug auf das Additionszentrum der „philodienen“ Komponente wichtig, wie am Beispiel von zehn chlosubstituierten Cyclohexenen gezeigt sei: Die Reaktionsfähigkeit der chlosubstituierten Cyclohexene gegenüber I nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad ab: Tab. 1, lfd. Nr. 15, 18, 19. 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere lassen sich nur noch unter äußerst energischen Reaktionsbedingungen — wie 200stdg. Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr — zur Reaktion bringen. Eine Adduktbildung von I mit 1,3,4,5,6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-, mit 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-Isomeren oder mit Dekachloreyclohexen¹⁷ war trotz Anwendung energischer Reaktionsbedingungen nicht möglich. 1-Chlor-cyclohexen-(1) bildete wegen seiner verhältnismäßig großen Instabilität kein Addukt, sondern verharzte.

Nicht immer liegen die Verhältnisse so klar wie beim Beispiel der Chlorcyclohexene. So zeigten die weiteren Umsetzungen der alkylsubstituierten Hexachlor-dicyclopentadiene (II; Tab. 1, lfd. Nr. 31—34) mit I, daß der Alkylsubstituent unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen (Einschlußrohr, 150°, 120 Stdn.) zumeist ganz oder teilweise abgesprengt wurde, wenn I an die nichtchlorierte Doppelbindung von II



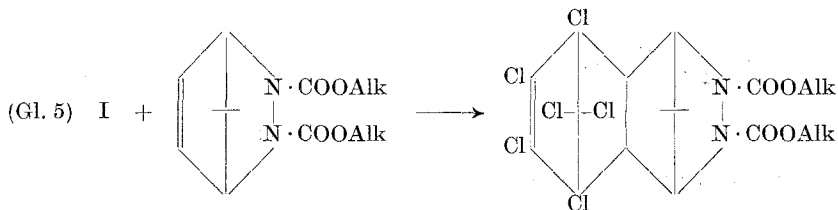
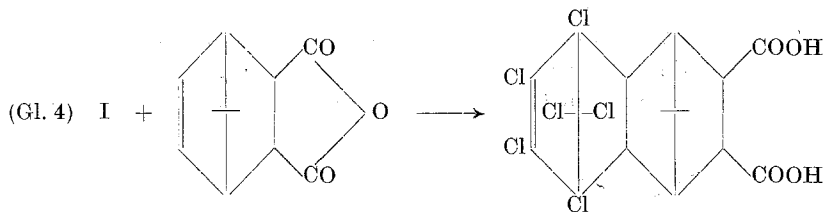
addiert wird (Ausbeuten unter 10% d. Th.). Hexachlor-dicyclopentadien addiert I unter den oben genannten Bedingungen bereits bei einer Reaktionszeit von ca. 20 Stdn. unter Bildung von III, und zwar in einer präparativ brauchbaren Ausbeute (Tab. 1, lfd. Nr. 29). Entsprechendes gilt für das Mono-addukt aus I und Cyclohexadien-(1,3), das ein weiteres Mol I unter Bildung von IV addiert (Tab. 1, lfd. Nr. 35). Reaktionsfähiger ist die Doppelbindung der untersuchten unsubstituierten und in 5- bzw. 6-Stellung substituierten Dihydro-dicyclopentadiene: Entstehung der III-Analogen V in Ausbeuten um 90% d. Th.

¹⁷ Über chlosubstituierte Cyclohexene vgl. Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 135 (1956). Weitere Literatur ebenda.

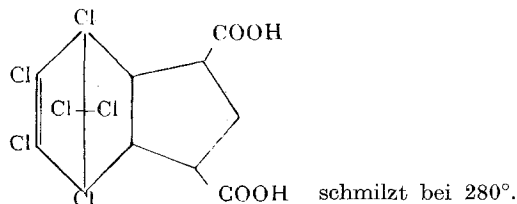


X = H, Cl (Tab. 1, lfd. Nr. 27 u. 28),
Br, J, OH, OR u. a.

Die Umsetzung von I mit Di-cyclopentadienen zeigt, daß nur eine der beiden Doppelbindungen durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist, und zwar, wie zu erwarten, die im Bicyclohepten-System liegende. Experimentelle Bestätigung durch oxydativen Abbau¹⁸ analog Gl. 2. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit dem sonst üblichen Verhalten dieser Doppelbindung des Dicyclopentadiens. Weitere Beispiele für die Umsetzung einer im Bicyclohepten-System liegenden Doppel-



¹⁸ R. Riemschneider und D. Kirstein, unveröffentlicht; die aus der Verbindung $C_{15}H_{12}Cl_6$ vom Versuch 26 (Tab. 1) entstehende Dicarbonsäure



bindung mit I sind¹⁹: Bemerkenswert an diesen Reaktionen ist, daß die Adduktbildung einer Spaltung der „philodienen“ Partner in ihre Komponenten (Retrosynthese) den Rang abläuft, wenn die geeigneten Bedingungen gewählt werden: Die Dicarbonsäure vom Schmp. 279—280° (Gl. 4) wird durch 170stdg. Erhitzen der Komponenten auf 120° im geschlossenen Rohr erhalten, die in Gl. 5 wiedergegebenen Addukte (Alkyle: CH₃, Schmp. 147°; C₂H₅, Schmp. 108°) entstehen bei 120°, wenn eine Reaktionszeit von 24 Stdn. gewählt wird (offenes Gefäß)¹⁶.

Außer Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und diesen konstitutionell nahestehenden Verbindungen (z. B. Tab. 1, lfd. Nr. 20, „Philodiene“ gemäß Gl. 4 und 5) lassen sich auch viele ungesättigte Alkohole, Äther, Ätheralkohole und Ester mit I zur Reaktion bringen, ohne daß bei Temperaturen zwischen 100 und 150° durch Einwirkung von I bzw. I-Zersetzungsprodukten andere Reaktionen als die Adduktbildung zur Hauptreaktion werden. Es lassen sich zumeist Versuchsbedingungen finden, unter denen die auf Anwesenheit funktioneller Gruppen zurückführenden Nebenreaktionen mehr oder weniger weitgehend vermieden werden. Dies haben wir in unserem Laboratorium an mehr als 25 ungesättigten Mono- und Diallyläthern von Äthylen-glykolen²⁰ sowie vielen Äthern bzw. Estern des Buten-(2)-diols-(1,4)²¹ zeigen können. Ester ungesättigter Carbonsäuren haben wir in Zusammenarbeit mit D. Kirstein mit I umsetzen und durch Verseifen in die entsprechenden Carbonsäuren überführen können¹⁸. Ungesättigte Säuren lassen sich, wie bereits einleitend erwähnt, nicht direkt mit I zur Reaktion bringen, wohl aber ihre Ester. Die nachfolgende Verseifung der gebildeten Addukte kann allerdings Schwierigkeiten bereiten, wenn das entstehende Addukt nicht besonders stabil ist. Im allgemeinen jedoch zeichnen sich Verbindungen mit dem Hexachlor-bicycloheptensystem durch bemerkenswerte Alkali¹⁵ und Säurestabilität¹⁴ aus.

Wenn es sich um die Aufgabe handelt, eine noch nicht herangezogene ungesättigte Verbindung mit I umzusetzen oder den ungesättigten Charakter einer Verbindung durch Adduktbildung mit I zu beweisen, wird man — unter Berücksichtigung der hier angegebenen Faktoren — nach den im Experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Beispielen verfahren.

Hinsichtlich der Umsetzung von I mit Olefinen und Aromaten sind bereits in der 1. Mitt.³ dieser Reihe allgemeinere Ausführungen gemacht worden. Weitere Beispiele am Schluß des Experimentellen Teils dieser Arbeit. Über Allylverbindungen vgl. besonders Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 18¹⁹ und 18. Mitt.²⁰ dieser Reihe.

¹⁹ R. Riemschneider, Dtsch. Bundes-Patentam. R 23 306 IV b/12o vom 10. 5. 1958 und Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 18, Juni 1948, sowie l. c. Fußnote 18.

²⁰ 18. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **90**, 41 (1959).

²¹ R. Riemschneider und Ch. Patel, unveröffentlicht.

Experimenteller Teil

Für sämtliche Versuche wurde ein Hexachloreycyclopentadien (I) verwendet, das bei 115—116°/15 mm rückstandsfrei überdestillierte. I-Siedepunkte: Sdp._{0,8} 60—62°, Sdp.₄ 83—84° und Sdp.₇₆₀ 236—238°; n_D^{20} 1,5647; d_4^{25} 1,7015. Eine Vorschrift zur Herstellung von I aus Cyclopentadien und Hypochlorit im Laboratoriumsmaßstab ist in der 7. Mitt.²² dieser Reihe beschrieben worden.

Herstellung von kristallisiertem I: 25 g I (n_D^{20} 1,5647) werden in 60 ccm absol. Äthanol gelöst und auf —45° abgekühlt. Durch Animpfen fällt I in Form farbloser Blättchen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol bei —45° einen Schmp. von 10,5° zeigen. Impfkristalle werden durch längeres Stehenlassen von I bei —45° erhalten.

4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 1) läßt sich aus I und frisch destill. Cyclopentadien in nahezu quantitativer Ausbeute ohne Lösungsmittelzusatz herstellen, wie im Vers. 1b der 6. Mitt.²³ dieser Reihe beschrieben worden ist.

Zur Charakterisierung dieses Adduktes eignet sich sein ClJ-Additionsprodukt (vgl. auch 15. Mitt.¹ dieser Reihe), das folgendermaßen erhalten werden kann: Zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Lösung von 5 g (0,0148 Mol) Hexachlor-dicyclopentadien (Schmp. ab 155°) in 10 ccm CHCl₃ wird die Lösung von 2,4 g (0,0148 Mol) Chlorjod²⁴ in 15 ccm CHCl₃ in einer Zeit von 20 Min. zugetropft. Die Chlorjodlösung wird dabei entfärbt, doch bleibt die Mischung zum Schluß violettbraun. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der feste, stark violett gefärbte Rückstand zur Vertreibung des freien Jods auf dem Wasserbad in einer Schale erhitzt, bis er fast farblos ist. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus je 20 ccm Methanol werden 3 g farblose Kristalle vom Schmp. 132° erhalten. Aus den Methanol-Mutterlaugen konnten weitere 2,5 g eines weniger scharf schmelzenden Produktes gewonnen werden (Schmp. 126—131°). Ausb. 5,5 g (74% d. Th.).

C₁₀H₆Cl₇J (501,4). Ber. J 25,3, Gef. J 25,2.

*x-Methyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden*²⁵ (Tabelle 1, lfd. Nr. 2): Zu einer Lösung von 20,0 g (0,25 Mol) Methylcyclopentadien in 150 ccm Benzol werden unter Rückflußkühlung 68,2 g (0,25 Mol) I in Anteilen von 10 g langsam hinzugegeben. Die Reaktion setzt meistens etwas verzögert ein und läuft unter starker Wärmeentwicklung ab. Dann wird zur Vervollständigung der Reaktion 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei 0,35 mm geht das Hauptprodukt (65,6 g = 74% d. Th.) zwischen 118 und 125° über; es wird noch zweimal fraktioniert destilliert und gibt ein völlig farbloses Öl vom Sdp._{0,35} 120—121° und n_D^{20} = 1,5593, das nach dem Anreiben mit Methanol erstarrt und einen Schmp. von 38—42° zeigt.

C₁₁H₈Cl₆ (352,92). Ber. Cl 60,27, Gef. Cl 60,13.

²² Chim. e Ind. [Milano] **34**, 266 (1952).

²³ Mh. Chem. **83**, 810 (1952).

²⁴ Herstellungsvorschrift in Chem. Ber. **90**, 2717 (1957).

²⁵ Dieses und die im folgenden beschriebenen Addukte aus I und Alkylcyclopentadienen sind Isomerengemische. Für die monoalkylierten Verbindungen ist x im wesentlichen 1 und 2. Vgl. Fußnote ** der Tab. 1.

x,x'-Dimethyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 3): 18,8 g (0,2 Mol) Dimethylcyclopentadien werden mit 54,6 g (0,2 Mol) I gut vermischt (Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches bis zu 140°). Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend 1 Stde. im Ölbad auf 150° erhitzt. Das so erhaltene dunkle Reaktionsprodukt gab eine Hauptfraktion (125—132°/0,5 mm, 42,5 g = 63% d. Th.), die bei nochmaliger Fraktionierung Sdp._{0,5} 129—130° und $n_D^{20} = 1,5585$ besaß; sie erstarrt langsam zu wachsartigen Kristallen, die, auf Filtrierpapier abgepreßt und mit wenig Petroläther behandelt, anschließend aus Methanol umkristallisiert wurden. Beginn des Feuchtwerdens 76°, Schmp. 116—121°.

$C_{12}H_{10}Cl_6$ (366,94). Ber. Cl 57,98. Gef. Cl 57,83.

x-Äthyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden und Homologe werden in entsprechender Weise hergestellt (Tab. 1, lfd. Nr. 4): Das aus 23,5 g (0,25 Mol) Äthylcyclopentadien und 68,2 g I erhaltene ölige Reaktionsprodukt liefert bei der Destillation bei 0,35 mm 74,3 g eines zwischen 130—140° übergehenden Destillates, das nach zweimaligem Fraktionieren einen Sdp._{0,3} 134—136° zeigt; $n_D^{20} = 1,5569$.

$C_{12}H_{10}Cl_6$ (366,94). Ber. Cl 57,98. Gef. Cl 58,03.

x,x'-Diäthyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 5): 24,8 g (0,2 Mol) Diäthylcyclopentadien vom Sdp. 140 bis 160° werden unter Umschütteln zu 54,6 g I gegeben. Hierbei erwärmt sich die Reaktionsmischung auf etwa 100° unter Dunkelfärbung. Diese Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stde. im Ölbad auf 150° erhitzt und dann bei 0,7 mm fraktioniert destilliert. Es gehen über: 13 g bis 143°, 7,5 g von 143 bis 146°, 41,2 g (59% d. Th.) von 146—149°; 8,6 g teeriger Rückstand. Die Hauptfraktion liefert bei nochmaliger fraktionierter Destillation ein schwach gelbliches Öl, Sdp._{0,2} 126—127°, $n_D^{20} = 1,5524$.

$C_{14}H_{14}Cl_6$ (394,99). Ber. Cl 53,85. Gef. Cl 54,06.

x-n-Propyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 6) ist ebenfalls ein völlig farbloses Öl; $n_D^{20} = 1,5512$.

$C_{13}H_{12}Cl_6$ (380,97). Ber. Cl 55,83. Gef. Cl 55,83.

x-n-Butyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tabelle 1, lfd. Nr. 7): $n_D^{20} = 1,5457$.

$C_{14}H_{14}Cl_6$ (395,00). Ber. Cl 53,85. Gef. Cl 53,72.

Über das Addukt aus *tert*-Butyl-cyclopentadien und I ist an anderer Stelle berichtet worden.²⁶

x-Hexyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Tabelle 1, lfd. Nr. 8) wird analog aus Hexylcyclopentadien und I hergestellt.

$C_{16}H_{18}Cl_6$ (423,04). Ber. Cl 50,29. Gef. Cl 50,18.

Aus dem in analoger Weise umgesetzten Cyclopropyl-cyclopentadien (Tab. 1, lfd. Nr. 9) konnte ein Addukt der Summenformel $C_{12}H_8Cl_6$ isoliert werden. Vgl. auch 15. Mitt.¹ dieser Reihe.

$C_{12}H_8Cl_6$ (364,92). Ber. Cl 58,32. Gef. Cl 58,30.

Das aus Phenylcyclopentadien und I hergestellte Addukt schmilzt bei 100°.

²⁶ Mh. Chem. **90**, 569 (1959): x hier ebenfalls 1 und 2. Vgl. auch 5. Mitt. der Reihe „Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens: 1- und 2-*tert*. Butyl-cyclopentadien“.

5,6,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-3,4,5,8,9,10-hexahydro-naphthalin und 1,2,3,4,5,6,7,8,15,15,16,16-Dodecachlor-1,4;5,8-bismethylen-1,4,5,8,9,10,11,12,13,14-decahydro-phenanthren (Tab. 1, lfd. Nr. 10 bzw. 35): 4 g (0,05 Mol) Cyclohexadien-(1,3) und 13,7 g (0,05 Mol) I werden in einem Einschlußrohr 20 Stdn. auf 150° erhitzt. Das nach Öffnen des Rohres erhaltene dunkle, zähflüssige Reaktionsprodukt wird fraktioniert destilliert. Bei 0,4 mm gehen über: Bis 80° 2,0 g Ausgangsstoffe, 1,2 g Zwischenlauf zwischen 80—130°, 8,0 g (entsprechend 47,3%) Hauptdestillat bei 130—132°. Rückstand: 5,7 g (entsprechend 33,7%). Das Hauptdestillat kann durch Anreiben mit Methanol zum Erstarren gebracht werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man eine in farblosen Blättchen kristallisierende Substanz, die einen Schmp. von 94—96° zeigt. Die Elementaranalyse ergibt, daß hier das Mono-Addukt von I an Cyclohexadien-(1,3) vorliegt.

$C_{11}H_8Cl_6$ (352,92). Ber. Cl 60,28. Gef. Cl 60,78.

Der Destillationsrückstand wird in 20 ccm siedendem Xylol am Rückfluß gelöst. Nach einem Tage haben sich derbe Kristalldrusen gebildet, die abgesaugt und mehrmals aus Xylol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert werden. Die in groben Stücken kristallisierende Substanz vom Schmp. 217 bis 219° ist nach Elementaranalyse das Addukt von 2 Mol I mit 1 Mol Cyclohexadien-(1,3).

$C_{16}H_8Cl_{12}$ (625,71). Ber. Cl 68,00. Gef. Cl 68,32.

4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-1,2,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 11): 17,0 g (0,25 Mol) Cyclopenten und (0,25 Mol) I wurden im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Abkühlen des Rohres war der Inhalt zu einer gallertigen Kristallmasse erstarrt. Im Wasserstrahlvakuum bei 130° Heizbadtemp. lassen sich 11,2 g Ausgangsstoffe abdestillieren. Aus dem mehrmals aus 85proz. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisierten Rückstand erhielten wir Camphen-ähnlich aussehende farblose Kristalle, die einen Schmelzbeginn von 172° zeigten.

$C_{10}H_8Cl_6$ (340,91). Ber. C 35,23, H 2,36, Cl 62,40.
Gef. C 35,37, H 2,75, Cl 62,31.

1-(4'-Methoxyphenyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-2,3,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 12): 4 g (0,023 Mol) 3-(p-Methoxyphenyl)-cyclopenten ($n_D^{20} = 1,5443$)²⁷, 7 g (0,026 Mol) frisch destilliertes I und 30 ccm Toluol werden 120 Stdn. bei 70° gehalten. Nach dem Abkühlen wird erst das Toluol und dann die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe im Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 1 mm zwischen 220—230° als viskoses gelbes Öl übergetrieben. Nach dem Umlösen und Umkristallisieren aus Methanol werden weiße Kristallnadeln vom Schmp. 100° erhalten. Ausb.: 2,1 g. Neuerliche Umsetzung der Vorläufe lieferte kein weiteres Produkt.

$C_{11}H_{14}Cl_6O$ (447,02). Ber. C 45,67, H 3,14. Gef. C 45,60, H 3,20.

1-(5'-Methyl-2'-methoxy-phenyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-2,3,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 13): 17,9 g (0,095 Mol) 3-(5'-Methyl-2'-methoxy-phenyl)-cyclopenten ($n_D^{20} = 1,5456$)²⁷ und 28,5 g (0,105 Mol) I in 50 ccm Toluol werden 60 Stdn. im Ölbad bei 120° gehalten. Der nach Abziehen des Toluols verbleibende Rückstand wird im Vak. fraktioniert. Der

²⁷ R. Riemschneider und G. Langecker, unveröffentlicht.

bei 1 mm zwischen 215—225° übergehende Anteil liefert nach Umlösen und Umkristallisieren aus Methanol und Äthanol-Benzol 19,8 g Addukt.

$C_{18}H_{16}Cl_6O$ (461,05). Ber. Cl 46,14. Gef. Cl 46,20.

1-(3',4'-Bis-methoxy-phenyl)-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-2,3,4,7,8,9-hexahydro-inden (Tab. 1, lfd. Nr. 14): 7 g (0,034 Mol) 3-(3',4'-Bis-methoxy-phenyl)-cyclopenten ($n_D^{20} = 1,5502$)²⁷, 11 g (0,04 Mol) I und 50 ccm trockenes Toluol werden 65 Stdn. bei 120° im Ölbad gehalten und wie im vorstehenden Versuch beschrieben aufgearbeitet: Das bei 0,6 mm zwischen 240° und 260° übergehende Öl kristallisiert nach einigen Tagen. Umlösen aus Methanol liefert 3,9 g Addukt vom Schmp. 113,5°.

$C_{18}H_{16}Cl_6O_2$ (477,05). Ber. Cl 44,60. Gef. Cl 44,70.

5,5,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-naphthalin und Homologe (Tab. 1, lfd. Nr. 15, 21—24):

a) Im geschlossenen Rohr.

50 g (0,183 Mol) I und 15 g (0,183 Mol) Cyclohexen werden in einem Rohr bei — 50° eingeschmolzen, dann im Bombenofen 20 Stdn. auf 145° erwärmt. Der Rohrinhalt wird bei 1,3 mm destilliert. Es gehen über: 15,6 g bis 100°, 3,1 g zwischen 100 und 155°, 6,8 g zwischen 155 und 156°, 30,4 g zwischen 156 und 158°. Rückstand: 5,7 g. Aus der 2. Fraktion erhielten wir nach Animpfen 1,9 g festes Reaktionsprodukt, das nach zweimaligem Umkristallisieren mit Äthanol bei 78—79° schmolz. Die 3. und 4. Fraktion bestand aus sehr reinem Reaktionsprodukt. Beide Fraktionen begannen schon während der Destillation zu erstarren. Sie wurden zur weiteren Reinigung zweimal mit Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb.: 75%. Das Reaktionsprodukt ist eine aus Äthanol in farblosen, groben Nadeln kristallisierende Substanz. Die äthanol. Lösungen neigen leicht zur Übersättigung und zur Bildung von Skelettkristallen. Hierauf ist bei der Reinigung der Substanz besonders zu achten.

$C_{11}H_{10}Cl_6$ (354,93). Ber. C 37,22, H 2,84. Gef. C 37,33, H 2,83.

b) Im offenen Gefäß.

50 g (0,183 Mol) I und 0,183 Mol Cyclohexen werden im Ölbad 20 Stdn. bei Siedetemperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt (65 g) wird bei 1,1 mm destilliert. Zurückgewonnene Ausgangsstoffe: 37,6 g. Ausb. an Rohprodukt 25,7 g. Hinsichtlich Kristallisation wird wie unter a) verfahren.

Bei 40stgd. *Oxydation* von 5 g $C_{11}H_{10}Cl_6$ vom Schmp. 79° mit 50 ccm HNO_3 ($d = 1,40$) unter Rückfluß entsteht ein Reaktionsprodukt, aus dem ca. 1 g einer Dicarbonsäure vom Schmp. 247—249° abgetrennt werden konnte. — Das Addukt $C_{10}H_8Cl_6$ (Tab. 1, lfd. Nr. 11) wird unter diesen Versuchsbedingungen nicht angegriffen.

c) In analoger Weise wurden im offenen Gefäß mit I umgesetzt: Cyclohepten, cis-Cycloocten, cis-Cyclononen, cis-Cyclodecen und Cycloundecen. Nähere Angaben: Tab. 1, lfd. Nr. 21—24.

$C_{12}H_{12}Cl_6$ (368,97). Ber. Cl 57,66. Gef. Cl 57,05.

$C_{13}H_{14}Cl_6$ (382,99). Ber. Cl 55,55. Gef. Cl 55,80.

$C_{14}H_{16}Cl_6$ (397,02). Ber. Cl 53,58. Gef. Cl 53,65.

$C_{15}H_{18}Cl_6$ (411,05). Ber. Cl 51,75. Gef. Cl 51,51.

$C_{16}H_{20}Cl_6$ (425,08). Ber. Cl 50,05. Gef. Cl 50,09.

2-Methyl-5,6,7,8,11,11-hexachlor-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydro-naphthalin (Tabelle 1, lfd. Nr. 16) wird analog aus 4-Methylcyclohexen-(1) und I hergestellt.

$C_{12}H_{19}Cl_6$ (368,96). Ber. Cl 57,66. Gef. Cl 57,61.

2-Äthyl-5,6,7,8,11,11-hexachlor-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydro-naphthalin (Tabelle 1, lfd. Nr. 17).

$C_{13}H_{14}Cl_6$ (383,01). Ber. Cl 55,54. Gef. Cl 55,90.

2,3,5,6,7,8,11,11-Octachlor-5,8-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-naphthalin (Tab. 1, lfd. Nr. 18): 4,5 g (0,03 Mol) 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1)¹⁷ und 8,2 g (0,03 Mol) I werden 60 Stdn. auf 150° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation. Die Hauptfraktion (164—166° bei 0,4 mm) erstarrt durch Anreiben mit Methanol und wird mehrmals aus Methanol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert.

$C_{11}H_8Cl_8$ (423,83). Ber. Cl 66,93. Gef. Cl 67,30.

1,2,3,4,5,6,7,8,11,11-Decachlor-5,8-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-naphthalin (Tab. 1, lfd. Nr. 19): 22 g (0,1 Mol) 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 31°¹⁷ und 54,6 g (0,2 Mol) I werden in einem Einschlußrohr 200 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Abdestillieren von 67,5 g Ausgangsstoffe erhielten wir 7,4 g eines dunklen, zähen Öls, aus dem sich durch Zusatz von 8 g Petroläther (Sdp. 40—60°) und längeres Stehen 2,8 g einer kristallisierten Verbindung abschied; sie wurde mehrmals aus Äthanol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert.

$C_{11}H_6Cl_{10}$ (492,73). Ber. C 26,82, H 1,23. Gef. C 27,02, H 2,10.

In analoger Weise haben wir auch *3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere* mit I umgesetzt. Über diese Untersuchungen wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

5,6,7,8,11,11-Hexachlor-5,8-methylen-5,8,9,10-tetrahydro-benzdioxan-(1,4) (Tab. 1, lfd. Nr. 20): 10 g (0,116 Mol) Dioxen [aus 2,3-Dichlor-dioxan-(1,4)] und 36 g (0,132 Mol) I werden 18 Stdn. im Rohr auf 140° gehalten. Aus dem braun-schwarz gefärbten viskosen, aber klaren Produkt wurde überschüssiges I durch Vakuum- und Wasserdampfdestillation fast restlos entfernt. Der Rückstand wird getrocknet und bei 1 mm destilliert: Das bei 82—83° übergehende Produkt (12,5 g) erstarrt bereits im Aufsatz; nach zweimaligem Umkristallisieren unter Aktivkohlezusatz resultierten farb- und geruchlose Kristalle, die im Polarisator schönen Dichroismus zeigten, der aber bei 71° verschwand. Aus dem Destillationsrückstand lassen sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus 80proz. Methanol noch 2,8 g weniger reinen Produkts isolieren.

$C_9H_6Cl_6O_2$ (358,88). Ber. Cl 59,28. Gef. Cl 59,03.

1,2,3,4,14,14-Hexachlor-1,4-methylen-1,4,10,11-tetrahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 25): 27,3 g (0,1 Mol) I und 38,9 g (0,1 Mol) frisch destilliertes Inden werden 3 Stdn. bei einer Temperatur von 150° unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gehalten. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals aus Ligroin (Sdp. 90—100°) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

$C_{14}H_8Cl_6$ (388,95). Ber. Cl 54,70. Gef. Cl 54,52.

Charakterisierung als Monobromderivat: Zur siedenden Lösung von 3,9 g (0,01 Mol) Addukt aus I und Inden in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden im Verlauf einer halben Stde. 1,8 g (0,022 Mol) Brom portionsweise hinzu-

gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch anschließend noch 20 Min. im Sieden gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Monobromderivat (farblose kleine Nadeln) mehrmals aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 102—103°.

$C_{14}H_7BrCl_6$ (467,86). Ber. C 35,93, H 1,51. Gef. C 35,76, H 1,84.

5,6,7,8,11,11-Hexachlor-1,4;5,8-bis-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-octahydro-[cyclopentadieno-(1',3')-1',2':2,3-naphthalin] (Tab. 1, lfd. Nr. 26): 27,3 g (0,1 Mol) I und 13,3 g (0,1 Mol) Dicyclopentadien vom Schmp. 32° werden im Ölbad 6 Stdn. auf 147—150° erhitzt. Hierbei ist es zur Erzielung einer besseren Ausbeute vorteilhaft, die Temperatur nicht über 150° steigen zu lassen (da andernfalls eine heftige Reaktion einsetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 185° erwärmt, zu sieden beginnt und sogleich in ein teerartiges Öl übergeht). Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung angeimpft; die nach zwei Tagen festgewordenen Anteile werden abgesaugt, mit einigen Tropfen Petroläther gewaschen und mehrmals aus 90proz. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

$C_{15}H_{12}Cl_6$ (404,98). Ber. C 44,48, H 2,99, Cl 52,53.
Gef. C 44,40, H 3,07, Cl 52,34.

1,2,3,4,14,14-Hexachlor-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,6,7,8,10,11,12,13-decahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 27): 3 g (0,022 Mol) Dihydro-dicyclopentadien vom Schmp. 55—56,5° und 6,1 g (0,022 Mol) I werden 5 Stdn. im Ölbad von 120° am Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe erhaltene Rückstand wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. von 100—101°.

$C_{15}H_{14}Cl_6$ (407,01). Ber. C 44,26, H 3,47, Cl 52,27.
Gef. C 44,23, H 3,59, Cl 51,84.

3 g (0,022 Mol) Dihydro-dicyclopentadien vom Sdp.₁₁ 82—84° und 6,1 g (0,022 Mol) I werden 5 Stdn. im Ölbad von 120° erhitzt. Der nach Abdestillieren von etwa 0,5 g nicht umgesetzter Ausgangsverbindung im Wasserstrahlvak. erhaltene Rückstand wird in Äthanol gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Nun wird die äthanol. Lösung in der Siedehitze mit so viel Wasser versetzt, daß gerade eine Trübung auftritt, die heiß abfiltriert wird. Nach mehreren Tagen haben sich aus dieser Lösung derbe weiße Kristalle abgeschieden, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol bei 96° schmelzen.

$C_{15}H_{14}Cl_6$ (407,01). Ber. Cl 52,27. Gef. Cl 52,31.

Das zuletzt genannte Dihydro-dicyclopentadien haben wir durch Einwirkung von Alkalimetall in fl. NH_3 auf 5-Brom-4,7-methylen-4,5,6,7,8,9-hexahydro-inden hergestellt.

1,2,3,4,6,14,14-Heptachlor-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-octahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 28): 27,3 g (0,1 Mol) I und 16,9 g (0,1 Mol) 5-Chlor-4,7-methylen-4,5,6,7,8,9-hexahydro-inden werden 20 Stdn. bei 150° unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gehalten. Die Ausgangsstoffe werden bei 16 mm abdestilliert. Es bleiben 38,6 g (87% d. Th.) eines dunklen, zähen Öls zurück, das in Äthanol gelöst und in der Siedehitze mit Aktivkohle behandelt wird. Die noch warme, filtrierte Lösung wird nun mit soviel Wasser versetzt, daß beim weiteren Abkühlen eine geringe Menge Öl ausfällt. Nach Abtrennen des Öls wird die so erhaltene Lösung noch einmal wie oben behandelt. Die nun nur noch schwach gelblich gefärbte Lösung wird in der Siedehitze mit

soviel Wasser versetzt, daß die entstehende Trübung gerade noch in Lösung geht. Durch äußerst langsames Abkühlen wird eine kristalline Verbindung erhalten, die zur weiteren Reinigung wiederholt aus einer Mischung von Äthanol/Wasser (4:1) umkristallisiert wird: Große, weiche Nadeln vom Schmp. von 116—120°.

$C_{15}H_{13}Cl_7$ (441,45). Ber. Cl 56,22. Gef. Cl 56,20.

1,2,3,4,5,6,7,8,14,14,15,15-Dodecachlor-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-octahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 29): 13,7 g (0,05 Mol) I, 17,0 g (0,05 Mol) Hexachlor-dicyclopentadien und 10 ccm Xylol werden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das nach 24stdg. Stehen geöffnete Rohr enthielt in schwarzer Xylollösung 10 g derbe Kristalle vom Schmp. 298—304°. Die Xylollösung wird durch Vakuumdestillation vom Xylol befreit und der Rückstand aus 90proz. Äthanol umkristallisiert, wobei 7 g Hexachlordicyclopentadien zurückerhalten werden. Die in Äthanol unlöslichen Anteile werden aus Xylol umkristallisiert. Hierbei werden noch 3 g des Addukts erhalten. Ausb.: 42,5% d. Th.

$C_{15}H_6Cl_{12}$ (611,68). Ber. C 29,45, H 0,99, Cl 69,56.
Gef. C 29,72, H 1,20, Cl 69,81.

Über die Gewinnung von $C_{15}H_6Cl_{12}$ aus I und Cyclopentadien im Rohr im molaren Verhältnis 2:1 ist in Vers. 2b der 6. Mitt.²³ dieser Reihe berichtet worden.

1,2,3,4,14,14-Hexabrom-5,6,7,8,15,15-hexachlor-1,4;5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-octahydro-fluoren (Tab. 1, lfd. Nr. 30): 2,7 g (0,01 Mol) I, 4,4 g (0,007 Mol) Hexabrom-dicyclopentadien und 3 ccm Xylol werden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird auf Ton abgepreßt und am nächsten Tag aus Xylol umkristallisiert. Wegen der geringen Löslichkeit des entstandenen Adduktes, selbst in heißem Xylol, ist die Anwendung einer beheizten Nutsche notwendig.

$C_{15}H_6Br_6Cl_6$ (878,44). Ber. C 20,6, H 0,7. Gef. C 20,5, H 0,9.

Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit α -Alkyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-indenen (Alkyl-hexachlor-dicyclopentadienen) (Tabelle 1, lfd. Nr. 31—34): 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,5 g (0,01 Mol) Methylhexachlor-dicyclopentadien werden im Einschlußrohr 120 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Rohres wird das Addukt abgesaugt, mit Petroläther (Sdp. 40—60°) gewaschen und aus Xylol umkristallisiert.

$C_{16}H_8Cl_{12}$ (625,70). Ber. Cl 68,00. Gef. Cl 67,53.

Analog wird aus 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,0 g (0,01 Mol) Äthylhexachlor-dicyclopentadien ein Addukt vom Schmp. 298—304° (Ausb.: 0,59 g) erhalten.

$C_{15}H_6Cl_{12}$ (611,68). Ber. Cl 69,56. Gef. Cl 69,11.

Aus 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,8 g (0,01 Mol) n-Propylhexachlor-dicyclopentadien werden analog 0,40 g des gleichen Addukts (Schmp. 298—304°) erhalten.

$C_{15}H_6Cl_{12}$ (611,68). Ber. Cl 69,56. Gef. Cl 69,30.

Aus 5,5 g (0,02 Mol) I und 3,9 g (0,01 Mol) n-Butylhexachlor-dicyclopentadien werden analog 0,18 g des C_{16} -Addukts (Schmp. 308—312°) isoliert.

$C_{16}H_8Cl_{12}$ (625,70). Ber. Cl 68,00. Gef. Cl 67,62.

Die in diesen vier Versuchen abgetrennten *öligen Reaktionsanteile* (Hauptmenge) addierten bei nochmaligem 120stdg. Erhitzen im Rohr auf 150° kein I mehr, ein Zeichen dafür, daß die Umsetzungen quantitativ verlaufen sind. Möglicherweise sind nur diejenigen Isomeren der Alkyl-hexachlor-dicyclopentadiene zur Reaktion mit I befähigt, die keine Alkylgruppe an der Doppelbindung tragen. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange.

Umsetzung von I mit Safrol: 34,1 g (0,125 Mol) I und 20,3 g (0,125 Mol) Safrol werden im Einschlußrohr 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Das dunkel gefärbte, dickflüssige Reaktionsprodukt wird durch Erhitzen im Ölbad auf 140° im Wasserstrahlvak. von den Ausgangsstoffen befreit. Der Rückstand, 39,9 g (71,5% d. Th.), wird beim Abkühlen durch Animpfen zur Kristallisation gebracht und mehrfach aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 110–111°.

$C_{15}H_{10}O_2Cl_6$ (434,97). Ber. C 41,41, H 2,32. Gef. C 41,50, H 2,44.

Umsetzung von I mit Butadien^{19, 28}: In 54,6 g (0,2 Mol) I werden bei 165° unter Rühren im Verlauf von 70 Min. ca. 35 g Butadien eingeleitet. Nach Abtrennen des beim Abkühlen ausgefallenen Diadduktes wird fraktioniert destilliert. Das Monoaddukt geht bei 2 mm zwischen 120 und 123° über; Ausb. 7%. Das Diaddukt schmilzt nach Umkristallisieren aus Xylol bei 236° (230° nach BP 614931).

$C_9H_6Cl_6$ (327,1). Ber. Cl 65,1. Gef. Cl 64,8; n_D^{24} 1,5519.

$C_{13}H_6Cl_{12}$ (588,2). Ber. Cl 72,4. Gef. Cl 72,7.

$C_9H_6Cl_6$ addiert im UV-Licht bei 30° Cl_2 unter Bildung von $C_9H_6Cl_8$ von Sdp._{0,2} 144–147°, einer Verbindung, die mit dem aus 3,4-Dichlorbuten-(1) und I bei 150° synthetisierten Addukt identisch ist.

$C_9H_6Cl_8$ (398,1). Ber. Cl 71,2. Gef. Cl 71,6; n_D^{23} 1,5769.

Eine weitere Stütze für die Konstitution von $C_9H_6Cl_8$ ist die Abspaltung von 2 HCl aus der Seitenkette unter Ausbildung einer Dreifachbindung beim Behandeln mit alkohol. KOH bei 40°. $C_9H_4Cl_6$ siedet bei 2 mm bei 107–110°. Ausb. 46% d. Th.

$C_9H_4Cl_6$ (325,1). Ber. Cl 65,5. Gef. Cl 65,3.

Umsetzung von I mit Diisobutylene: 54,6 g (0,2 Mol) I und 22,5 g (0,2 Mol) frisch destilliertes Diisobutylene werden im Einschlußrohr 60 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe im Wasserstrahlvak. wird das zähflüssige Reaktionsprodukt fraktioniert destilliert. Bei 1 mm gehen über: Bis 140° 10,0 g Zwischenlauf, 7,2 g Hauptdestillat zwischen 140–150°. Rückstand: 16,2 g. Die weitere Reinigung des Adduktes erfolgt durch wiederholte fraktionierte Destillation: Schwach gelbliches Öl vom Sdp._{0,3} 126–128°; n_D^{15} = 1,5390.

$C_{13}H_{16}Cl_6$ (385,00). Ber. Cl 55,25. Gef. Cl 54,01.

*Umsetzung von I mit Buten-(1)*²⁸: In 54,6 g I wird bei 165° unter Rühren 7 Stdn. Buten-(1) eingeleitet. Das nach üblicher Aufarbeitung isolierte Addukt geht bei 0,2 mm zwischen 80 und 83° über. Ausb. 17%. Es ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt des oben beschriebenen $C_9H_4Cl_6$, dessen Dreifachbindung glatt 4 H aufnimmt.

$C_9H_8Cl_6$ (329,1). Ber. Cl 64,7. Gef. Cl 64,5; n_D^{23} 1,5410.

²⁸ Zusatz während der Drucklegung (30. Dez. 1959).

Über die Umsetzung von I mit Olefinen vgl. besonders Mh. Chem. **86**, 885 (1955)²⁹ sowie Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11 und R 18, 1. c. Fußnote 3, 11.

*1,2,3,4,5,6,7,8,11,12,13,14,15,16,17,18,19,19,20,20,21,21,22,22-Tetrakosachlor-1,4;5,8;11,14;15,18-tetramethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,10b,11,14,14a,14b,15,18,18a,18d-hexadekahydro-tetrabenz(a,c,i,k)phenanthren*²⁸: 54,6 g (0,2 Mol) I und 8,9 g (0,05 Mol) Phenanthren werden in einem Einschlußrohr 100 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach längerem Stehen wurden die gebildeten Kristalle abgetrennt, mit heißem Äthanol mehrmals gewaschen und aus Xylol unter Zusatz von Aktivkohle wiederholt umkristallisiert. Hierbei konnten 0,9 g (1,4% d. Th.) farblose Kristalle (Schmp. über 300°) erhalten werden.

C₃₄H₁₀Cl₂₄ (1269,39). Ber. Cl 67,04. Gef. Cl 67,47.

1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-Dodekachlor-1,4,4a,4b,5,8,8a,12b-oktahydro-1,4;5,8-dimethylen-dibenz[a,c]naphthalin und 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,17,18,18,19,19,20,20-Tetrakosachlor-1,4;5,8;9,12;13,16-tetramethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,8b,9,12,12a,12b,13,16,16a,16b-hexadekahydro-tetrabenz[a,c,f,h]naphthalin^{3, 29}: 54,6 g (0,2 Mol) I und 12,8 g (0,1 Mol) Naphthalin werden in einem Einschlußrohr 144 Stdn. auf 155° erhitzt. Nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe bleiben 13,8 g (20% d. Th.) zurück, aus denen nach Behandeln mit Methanol-Methyläthylketon-Lösung in kleiner Menge das *Mono-addukt* vom Schmp. 160° isoliert werden konnte.

Der Rückstand (*Di-addukt*) wies nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmp. von 216° auf.

C₁₅H₈Cl₆ (400,91). Ber. Cl 53,06. Gef. Cl 53,41.

C₂₀H₈Cl₁₂ (673,75). Ber. Cl 63,15. Gef. Cl 63,05.

1,2,3,4,5,6,7,8,15,15,16,16-Dodekachlor-1,4;5,8-dimethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,14b-oktahydro-dibenz[a,c]anthracen und 1,2,3,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14,15,16,17,19,19,20,20,21,21,22,22-Tetrakosachlor-1,4;5,8;10,13;14,17-tetramethylen-1,4,4a,4b,5,8,8a,9b,10,13,13a,13b,14,17,17a,18b-hexadekahydro-tetrabenz[a,c,h,j]anthracen^{3, 29}: Analog werden aus 54,6 g (0,2 Mol) I und 17,8 g (0,1 Mol) Anthracen in einem Einschlußrohr 144 Stdn. auf 155° erhitzt. Hierbei wird ein *Di-Addukt* vom Schmp. 240° und ein *Tetra-Addukt* vom Schmp. über 300° erhalten.

C₂₄H₁₀Cl₁₂ (723,80). Ber. Cl 58,78. Gef. Cl 59,11.

C₃₄H₁₀Cl₂₄ (1269,39). Ber. Cl 67,04. Gef. Cl 67,50.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung dieser in den Jahren 1944—1955 durchgeführten Untersuchungen bestens gedankt.

²⁹ Z. angew. Entomol. **38**, 117 (1955), Tab. 3, lfd. Nr. 39, 42, 46, 47.