

Dimere polyhalogenierter Benzocyclobutadiene

Alfred Roedig*, Gerhard Bonse und Rudolf Helm

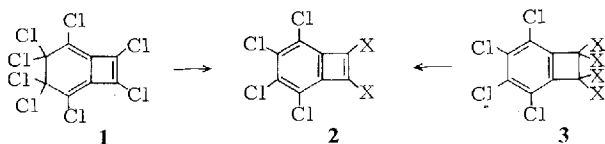
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr
Eingegangen am 7. Mai 1973

Die Dimerisation der per- und polyhalogenierten Benzocyclobutadiene **2** und **10**, die durch Dehalogenierung bzw. Dehydrohalogenierung aus den Vorstufen **1** und **3** bzw. **9** erzeugt werden, verläuft insofern ungewöhnlich, als sie nur „lineare“ Dimere ergibt. In Gegenwart von 1,3-Diphenylisobenzofuran läßt sich **10a** in dem Diels-Alder Addukt **14** abfangen. Die Dimeren **4** und **12** lagern sich in siedendem Toluol in die entsprechenden Dibenzo[*a,e*]cyclooctene **6** und **13** um. Das Perchlorderivat **6a** spaltet bei 400°C Chlor ab zum Dibenzo-pentalen **7**.

Dimers of Polyhalogenated Benzocyclobutadienes

The dimerization of per- and polyhalogenated benzocyclobutadienes **2** and **10**, prepared by dehalogenation of **1** and **3** or dehydrohalogenation of **9**, proceeds unusually to give only „linear“ dimers. When **10a** is generated in the presence of 1,3-diphenylisobenzofuran the Diels-Alder addukt **14** is obtained. In boiling toluene the dimers **4** and **12** are isomerized to dibenzo[*a,e*]cyclooctenes **6** and **13**. The perchlorinated derivative **6a** splits off chlorine at 400°C to form a dibenzopentalene **7**.

Die durch Cyclodimerisierung von Perchlorbutenin erhältlichen perchlorsubstituierten Bicyclo[4.2.0]octatriene **1** (α -C₈Cl₈) und **3a** (β -C₈Cl₈)¹⁾ eignen sich hervorragend, um das Perchlorbenzocyclobutadien **2a** im Reaktionsmedium zu erzeugen und über dessen Dimerisierung eine Reihe von neuen tri- und tetracyclischen Polychlorverbindungen zu synthetisieren. Als Ausgangsmaterial für das entsprechende chlor-brom-substituierte Benzocyclobutadien **2b** dient das aus **3a** und AlBr₃ leicht zugängliche Benzocyclobuten**3b**²⁾.



a: X = Cl; b: X = Br

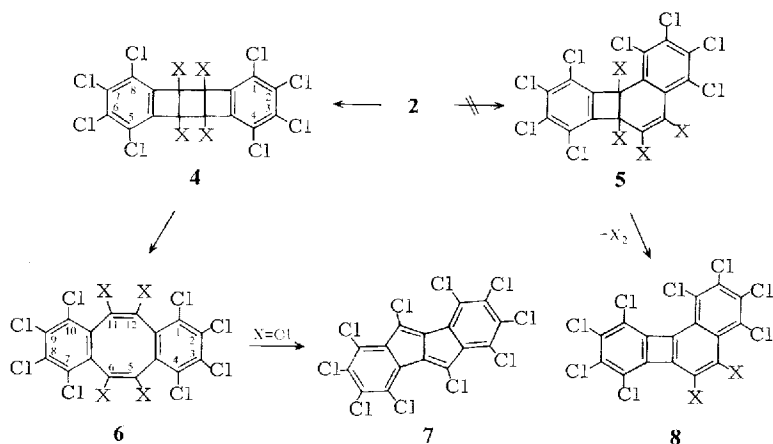
Die Dechlorierung von **1** wird durch die Aromatisierung des Sechsrings begünstigt. Sie tritt daher unter verschiedenen Bedingungen meist schon bei Raumtemperatur sehr leicht ein. Durch katalytische Hydrierung von **1** über dem Pt-Katalysator nach Adams wird das Dimere von **2a** in 76proz. Ausbeute erhalten. Noch bessere Ergebnisse erzielt man bei der Dechlorierung von **1** mit Natriumjodid oder Zinn(II)-

¹⁾ A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlaupt, Chem. Ber. **104**, 3378 (1971).

²⁾ A. Roedig, G. Bonse, R. Ganns und V. Kimmel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

chlorid-Dihydrat in Aceton bzw. Kupfer(I)-chlorid in Methanol. Die Benzocyclobutene **3a** und **b** sind naturgemäß schwerer enthalogenierbar. Längeres Erhitzen unter Rückfluß mit Al-Spänen in Äther, Zn-Pulver in Äthanol oder Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in Aceton liefert die Dimeren von **2a** und **b** in 54–64proz. Ausbeute.

Benzocyclobutadien und seine Substitutionsprodukte können in zweierlei Weise dimerisieren. Entweder entstehen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion „angulare“ Dimere, die sich sofort in 6a,10b-Dihydrobenzo[*a*]biphenylene vom Typ **5** umlagern, oder es werden durch 2 + 2-Cycloaddition „lineare“ Dimere mit dem Grundringssystem des Dibenzo[*c,c'*]cyclobuta[1,2-*a*:3,4-*a'*]dicyclobutens (3,4;7,8-Dibenzotricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-diens) (Typ **4**) gebildet³⁾. Die Dimerisationsrichtung hängt von den Substituenten und von der Art der Darstellung des Benzocyclobutadiens ab. Benzocyclobutadiene, die durch Dechlorierung oder Dehydrochlorierung erzeugt werden, geben im allgemeinen angulare Dimere⁴⁾. Lineare Dimere entstehen in der Regel nur bei Dehalogenierungen mit Tetracarbonylnickel, wahrscheinlich über instabile Nickel-Komplexe⁵⁾. Insofern ist das Verhalten der Benzocyclobutadiene **2**, die ausschließlich lineare Dimere vom Typus **4** bilden, ungewöhnlich.



a: X = Cl; b: X = Br

Bei angularer Dimerisation von **2a** oder **b** müßten durch Valenzisomerisierung der primär gebildeten Dien-Addukte zunächst die Dihydrobenzobiphenylene **5a** und **b** entstehen. Die am Vierring dibromsubstituierten Verbindungen dieses Typs sind

³⁾ M. P. Cava und M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, S. 194–200, Academic Press, New York und London 1967.

⁴⁾ S. a. M. Avram, D. Constantinescu, J. G. Dinulescu und C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5215; E. Müller, H. Fettel und M. Sauerbier, *Synthesis* **1970**, 82; M. P. Cava und An-Fei C. Hsu, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6441 (1972).

⁵⁾ Eine Ausnahme ist die Debromierung von 1,2-Dibrom-1-methyl-2-phenylbenzocyclobuten mit Zinkstaub, bei der offenbar über das nicht faßbare lineare Dimere direkt das Dibenzo[*a,e*]cyclooctenderivat entsteht. A. T. Blomquist und C. G. Bottomley, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* [2] **24**, 823 (1962).

instabil und aromatisieren sofort durch Bromabspaltung zu den entsprechenden Benzobiphenylenen⁶⁾. Unter den angewandten dehalogenierenden Bedingungen sollten daher als Endprodukte **8a** und **b** auftreten. Der Elementaranalyse zufolge handelt es sich aber in beiden Fällen um „echte“ Dimere und nicht um Enthalogenisierungsprodukte von Dimeren. Ausschlaggebend für den linearen Verlauf der Dimerisierung dürfte die sterische Hinderung der angularen Reaktion durch die großen Chloratome sein.

Die Konstitution **4a** bzw. **b** der Dimeren geht einwandfrei aus ihren weiteren thermischen Umlagerungen hervor. Leichter noch als bei dem entsprechenden Kohlenwasserstoff⁷⁾ erfolgt die Valenzisomerisierung zu den Dibenzocyclooctenen **6a** und **b** bereits in siedendem Toluol.

Die IR-Spektren (in KBr) zeigen für **6a** im C=C-Bereich zwei Banden bei 1618 und 1534 cm^{-1} (Aufspaltung 1517 cm^{-1}). **6b** unterscheidet sich durch die Bandenlagen 1619 und 1534 cm^{-1} (Aufspaltung 1520 cm^{-1}) nur wenig davon. Die für die chloresubstituierten Benzolkerne typische starke Bande (1372 cm^{-1} bei **4a** und 1374 cm^{-1} bei **4b**) tritt ebenfalls auf (1339 cm^{-1} bei **6a** und 1351 cm^{-1} bei **6b**). Im NQR-Spektrum von **6a** liegen alle Resonanzen in dem für Vinylchloratome charakteristischen engen Bereich von 36.26–37.85 MHz⁸⁾.

Während das UV-Spektrum des Dibenzo[*a,e*]cyclooctens lediglich ein Maximum bei 239 nm ($\log \epsilon$ 4.46) aufweist⁹⁾, sind die seiner perhalogenierten Derivate mit λ_{max_1} 224 nm ($\log \epsilon$ 4.80), einer Schulter bei 239 nm ($\log \epsilon$ 4.71) und λ_{max_2} 306 nm ($\log \epsilon$ 3.64) für **6a** bzw. λ_{max_1} 227 nm ($\log \epsilon$ 4.81), einer Schulter bei 247 nm ($\log \epsilon$ 4.67) und λ_{max_2} 313 nm ($\log \epsilon$ 3.69) für **6b** in *n*-Heptan wesentlich differenzierter.

Erhitzt man **6a** weiter auf 400°C, so lagert es sich unter Chlorabspaltung in das rotbraune Perchlorindeno[2,1-*a*]inden **7** um. Die Ausbeute ist allerdings wegen gleichzeitiger Zersetzung gering (8–10%). Eine analog bereits bei 200°C unter Bromabspaltung verlaufende Reaktion ist vom 1,2,7,8-Tetrabromdibenzo[*a,e*]cycloocten bekannt¹⁰⁾.

Das Elektronenspektrum von **7** (in *n*-Heptan) stimmt gut mit dem des roten 5,10-Dichlorindeno[2,1-*a*]indens überein. Die vier Absorptionsmaxima dieser Verbindung¹⁰⁾ finden sich mit nahezu gleichen Extinktionen und den zu erwartenden bathochromen Verschiebungen sämtlich bei **7** wieder: 305 nm ($\log \epsilon$ 4.71), 424 (3.86), 449 (4.14) und 480 (4.18).

Neben den perhalogenierten Benzocyclobutadienen **2a** und **b** wurden auch die Pentahalogenderivate **10a** und **b** näher untersucht, die ebenfalls nur lineare Dimere ergaben.

Die Ausgangsverbindung **9a** ist durch Lithiumalanat-Reduktion von **1** leicht zugänglich¹¹⁾. Mit wasserfreiem Aluminiumbromid in CS₂-Lösung bei Raumtemperatur lassen sich die Chloratome am Vierring glatt unter Konfigurationserhalt gegen

6) M. P. Cava und K. Muth, J. Org. Chem. **27**, 1561 (1962).

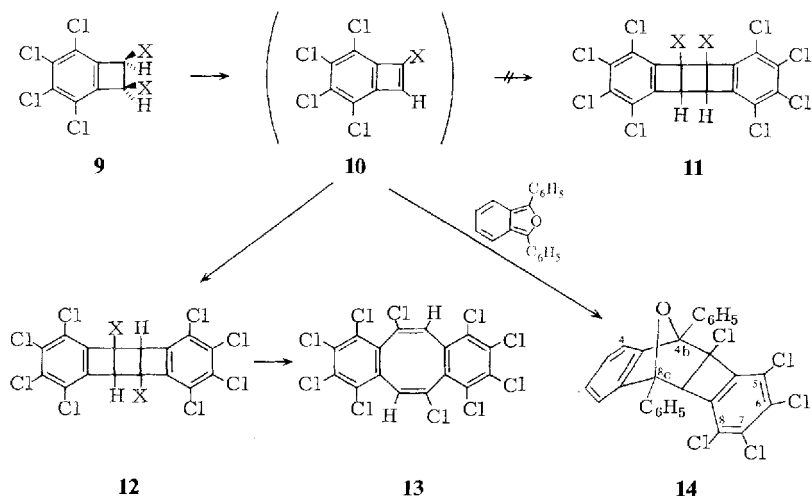
7) M. Avram, D. Dinu, G. Matescu und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. **93**, 1789 (1960).

8) Für die Aufnahme und Interpretation des NQR-Spektrums danken wir Herrn Prof. Dr. R. West, Madison (Wisconsin).

9) C. E. Griffin und J. A. Peters, J. Org. Chem. **28**, 1861 (1963).

10) M. P. Cava, R. Pohlke und M. J. Mitchell, J. Org. Chem. **28**, 1861 (1963).

11) A. Roedig, H. H. Bauer, G. Bonse und R. Ganns, Chem. Ber., in Vorbereitung.



a: X = Cl; b: X = Br;

Bromatome austauschen. Der *cis*-Konfiguration entsprechend läßt sich **9b** mit Natriumjodid oder Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in Aceton nicht debromieren, wohl aber ist es ebenso wie **9a** der Dehydrohalogenierung mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol sehr leicht zugänglich. **10a** und **b** dimerisieren sofort. Bei der Dehydrohalogenierung von **9a** in Gegenwart von 1,3-Diphenylisobenzofuran läßt sich **10a** in guter Ausbeute als Dienaddukt **14** abfangen.

Die Dimerisation der Pentahalocyclobutadiene **10** verläuft zumindest stark bevorzugt unter *trans*-Orientierung der Partner. Die in 84 bzw. 69proz. Ausbeute isolierten kristallisierten Dimeren besitzen die Konstitution **12a** bzw. **b**. Das ^1H -NMR-Spektrum kann zur Unterscheidung von den *cis*-Produkten **11** wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen nicht herangezogen werden. Die Frage wurde ^1H -NMR-spektroskopisch an dem Dibenzocycloocten **13** geklärt, das sich quantitativ beim Erhitzen von **12a** in siedendem Toluol bildet.

Im ^1H -NMR-Spektrum (in CCl_4/TMS extern) von **13** erscheint ein Singulett olefinischer Protonen bei δ 6.93 ppm. Die Alternative (Umlagerungsprodukt von **11a**) mit benachbarten H-Atomen im Achtring läßt ein Singulett bei höherem Feld etwa wie in Dibenzo[*a,e*]cycloocten (δ 6.71 ppm)¹²⁾ erwarten. Andererseits besitzt das in der Stellung der H-Atome mit **13** vergleichbare 4,5,6,7-Tetrachlorbenzocycloocten ein ^1H -NMR-Signal bei δ 6.90 ppm¹³⁾.

Die IR- und UV-Spektren von **13** sind gut vergleichbar mit denen der perhalogenierten Derivate **6a** und **b**. Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt zwei C=C-Banden bei 1642 und 1536 cm^{-1} (Aufspaltung 1520 cm^{-1}) und die den chlosubstituierten Benzolkernen zukommende Bande bei 1333 cm^{-1} , die in **12a** bei 1374 cm^{-1} und in **12b** bei 1366 cm^{-1} auftritt. Das UV-Spektrum (in *n*-Heptan) von **13** mit λ_{max} 220 nm

¹²⁾ Th. J. Katz, M. Yoshida und L. C. Siew, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4516 (1965).

¹³⁾ A. J. Boulton und J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc. **1965**, 2549.

(log ϵ 4.72) und einer Schulter bei 239 nm (log ϵ 4.63) unterscheidet sich von dem der Perchloranalogen **6a** und **b** nur dadurch, daß deren langwelliges Maximum nur noch in einer weiteren Schulter bei 301 nm (log ϵ 3.26) zur Geltung kommt.

Nach Cava und Hwang¹⁴⁾ wird 3,8-Diphenylcyclobuta[*b*]naphthalin (3,8-Diphenyl-naphtho[*b*]cyclobutadien) durch Bromsubstituenten im Vierring so stabilisiert, daß es selbst unter den Bedingungen einer Debromierung mit Zink in siedendem Benzol monomer in Substanz faßbar wird. Andererseits hatten Maier, Fritsch und Hoppe¹⁵⁾ in dem Bemühen, Perchlorcyclobutadien in einer Matrix bei -196°C wenigstens spektroskopisch nachzuweisen, keinen Erfolg. Wir halten die perhalogenierten Benzocyclobutadiene **2a** und **b** für wesentlich stabiler. Ihre Isolierung scheitert bisher wahrscheinlich nur daran, daß es keine Methode gibt, um sie bei genügend tiefer Temperatur zu erzeugen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

*Perchlor(4b,4c,8b,8c-tetrahydrodibenzo[*c,c'*]cyclobuta[1,2-*a*:3,4-*a'*]dicyclobuten) (4a)*

a) *Aus 1 durch katalytische Hydrierung:* 0.5 g (1.3 mmol) **1** werden in 40 ml absol. Essigester mit dem PtO₂-Katalysator nach Adams hydriert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Essigester ausgewaschen. Ausb. 0.31 g (76%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 370°C .

C₁₆Cl₁₂ (617.6) Ber. C 31.11 H 0.00 Cl 68.89

Gef. C 30.87 H 0.19 Cl 68.79

Mol.-Masse 612 (Massenspektrum, bezogen auf ³⁵Cl)

b) *Aus 1 mit Natriumjodid:* 1.0 g (2.6 mmol) **1** und 2.0 g (13.3 mmol) Natriumjodid werden in 20 ml Aceton 14 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird mit 5proz. Natriumthiosulfatlösung, Wasser und Äthanol ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 0.73 g (89%).

c) *Aus 1 mit Zinn(II)-chlorid-Dihydrat:* 1.0 g (2.6 mmol) **1** und 2.0 g (8.8 mmol) Zinn(II)-chlorid-Dihydrat werden in 20 ml Aceton 4 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird mit verd. Salzsäure, Wasser und Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.77 g (94%).

d) *Aus 1 mit Kupfer(I)-chlorid:* 1.0 g (2.6 mmol) **1** und 1.0 g (20.2 mmol) Kupfer(I)-chlorid werden, in 50 ml Methanol suspendiert, 14 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie bei c), Ausb. 0.74 g (91%).

e) *Aus 3a mit Al-Spänen:* 0.5 g (1.3 mmol) **3a** und 0.5 g (18.5 mmol) Al-Späne werden mit einer Spatelspitze wasserfreiem Aluminiumchlorid in 50 ml absol. Äther 48 h zum Sieden erhitzt. Der in Äther suspendierte Niederschlag wird von den Al-Spänen dekantiert und wie bei c) aufgearbeitet. Ausb. 0.2–0.3 g (49–74%).

f) *Aus 3a mit Zn-Pulver:* 4.0 g (10.4 mmol) **3a** und 2.0 g (30.6 mmol) Zn-Pulver werden in 50 ml Äthanol 6 h zum Sieden erhitzt. Man saugt ab und löst das überschüss. Zink mit verd. Salzsäure heraus. Der Rückstand wird mit Wasser und Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.76 g (54%).

¹⁴⁾ M. P. Cava und B. Hwang, Tetrahedron Lett. **1965**, 2297.

¹⁵⁾ G. Maier, G. Fritsch und B. Hoppe, Tetrahedron Lett. **1971**, 1463.

*4b,4c,8b,8c-Tetrabromoctachlor(4b,4c,8b,8c-tetrahydrodibenzo[*c,c'*]cyclobuta[1,2-*a*:3,4-*a'*]-dicyclobuten) (4b)*: 4.0 g (7.2 mmol) **3b** und 4.0 g (17.7 mmol) Zinn(II)-chlorid-Dihydrat werden in 50 ml Aceton 6 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit verd. Salzsäure, Wasser und Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.8 g (64%) gelbliches Pulver vom Zers.-P. 340°C.

$C_{16}Br_4Cl_8$ (795.4) Ber. C 24.16 H 0.00 Br 40.18 Cl 35.66

Gef. C 24.14 H 0.47 Br 40.10 Cl 35.37

*Perchlor(dibenzo[*a,e*]cycloocten) (6a)*: 1.0 g (1.62 mmol) **4a** werden, in 10 ml Toluol suspendiert, 2 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 1.0 g farblose Kristalle vom Zers.-P. 360°C ab. Ausb. quantitativ.

$C_{16}Cl_{12}$ (617.6) Ber. C 31.11 H 0.00 Cl 68.89 Gef. C 31.23 H 0.00 Cl 68.77

*5,6,11,12-Tetrabromoctachlor(dibenzo[*a,e*]cycloocten) (6b)*: 1.0 g (1.3 mmol) **4b** werden, in 10 ml Toluol suspendiert, 2 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 1.0 g bräunliche Kristalle ab. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 335°C aus Toluol unter Zusatz von A-Kohle.

$C_{16}Br_4Cl_8$ (795.4) Ber. C 24.16 H 0.00 Br 40.18 Cl 35.66

Gef. C 24.00 H 0.12 Br 40.05 Cl 35.76

Mol.-Masse 792 (Massenspektrum, bezogen auf ^{35}Cl)

*Perchlor(indeno[2,1-*a*]inden) (7)*: 2.0 g (3.2 mmol) **6a** werden in einem Metallbad 5 min auf 400°C erhitzt, wobei sich Chlorgas entwickelt. Nach dem Abkühlen erhält man ein schwarzes gesintertes Produkt, das pulverisiert und aus Toluol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert wird. Ausb. 0.18 g (10%) rotbraune Nadeln vom Schmp. 380°C.

$C_{16}Cl_{10}$ (546.7) Ber. C 35.15 H 0.00 Cl 64.85 Gef. C 35.46 H 0.00 Cl 64.36

cis-7,8-Dibrom-2,3,4,5-tetrachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (9b): 2.0 g (6.4 mmol) **9a**¹¹⁾ werden mit 2.0 g wasserfreiem Aluminiumbromid in 20 ml trockenem Schwefelkohlenstoff 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von verd. Salzsäure wird die organische Phase abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.9 g (74%) bräunliche Kristalle, die aus Methanol unter Zusatz von A-Kohle farblos erhalten werden. Schmp. 119–121°C.

$C_8H_2Br_2Cl_4$ (399.7) Ber. C 24.04 H 0.50 Br 39.98 Cl 35.48

Gef. C 24.04 H 0.90 Br 39.69 Cl 35.16

*4b,8b-Dibrom-1,2,3,4,5,6,7,8-octachlor-4b,4c,8b,8c-tetrahydrodibenzo[*c,c'*]cyclobuta[1,2-*a*:3,4-*a'*]dicyclobuten (12b)*: 1.0 g (2.5 mmol) **9b** in 15 ml absol. *tert*-Butylalkohol werden mit 1.0 g (6.4 mmol) 69proz. Kalium-*tert*-butylat in 15 ml absol. *tert*-Butylalkohol versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und getrocknet. 0.54 g (69%) gelbliches Pulver vom Zers.-P. 240°C.

$C_{16}H_2Br_2Cl_8$ (637.6) Ber. C 30.14 H 0.32 Br 25.06 Cl 44.48

Gef. C 30.36 H 0.40 Br 24.89 Cl 44.59

Mol.-Masse 634 (Massenspektrum, bezogen auf ^{35}Cl)

*1,2,3,4,4b,5,6,7,8,8b-Decachlor-4b,4c,8b,8c-tetrahydrodibenzo[*c,c'*]cyclobuta[1,2-*a*:3,4-*a'*]dicyclobuten (12a)*: 1.0 g (3.2 mmol) **9a** in 15 ml absol. *tert*-Butylalkohol werden mit 1.0 g (6.4 mmol) 69proz. Kalium-*tert*-butylat in 15 ml absol. *tert*-Butylalkohol versetzt. Nach Aufarbeitung wie zuvor erhält man 0.74 g (84%) gelbliches Pulver vom Zers.-P. 210°C.

$C_{16}H_2Cl_{10}$ (548.7) Ber. C 35.02 H 0.37 Cl 64.61

Gef. C 34.35 H 0.80 Cl 64.41

Mol.-Masse 544 (Massenspektrum, bezogen auf ^{35}Cl)

1,2,3,4,5,7,8,9,10,11-Decachlordibenzo[a,e]cycloocten (13): 0.70 g (1.3 mmol) **12a** werden, in 15 ml Toluol suspendiert, 2 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 0.7 g farblose Kristalle vom Zers.-P. 250°C ab. Ausb. quantit.

$C_{16}H_2Cl_{10}$ (548.7) Ber. C 35.02 H 0.37 Cl 64.61

Gef. C 35.21 H 0.57 Cl 64.72

Mol.-Masse 544 (Massenspektrum, bezogen auf ^{35}Cl)

4c,5,6,7,8-Pentachlor-4b,8c-diphenyl-4b,4c,8b,8c-tetrahydro-4b,8c-epoxybenzo[b]biphenylen (14): Zu 25 mg (0.08 mmol) **9a** und 22 mg (0.08 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran in 10 ml absol. *tert*-Butylalkohol tropft man bei Raumtemp. 13 mg (0.08 mmol) 65proz. Kalium-*tert*-butylat in 3 ml absol. *tert*-Butylalkohol. Nach 1 h zieht man das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. ab, nimmt in Äther auf und wäscht mit Wasser. Ausb. 38 mg (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 180–200°C (aus Aceton/Wasser) (wahrscheinlich Gemisch von *endo*- und *exo*-Produkt).

$C_{28}H_{15}Cl_5O$ (544.7) Ber. C 61.74 H 2.77 Cl 32.55 O 2.94

Gef. C 61.77 H 3.16 Cl 31.90 O 2.75

Mol.-Masse 569 (kryoskop. in Benzol)

[180/73]