zen ist eine offensichtliche Parallele zu der bei Licht und Dunkelheit ebenfalls auffälligen ^{14}C -Aufnahme in verschiedene Verbindungen (Calvin und Mit-arbb.; Calvin ^{16, 6}).

Wurde die ^{32}P -Aufnahme in *Gegenwart* von Glucose bei unseren Algen untersucht, so ergab sich der bemerkenswerte Befund, daß nunmehr *keine* zusätzliche lichtabhängige Phosphorylierung gemessen werden konnte. Es muß also sehr genau zwischen *vorherigen* Glucosegaben und mit der ^{32}P -Aufnahme *gleichzeitigen* Glucosegaben unterschieden werden. Nun ist durch Kandler ¹¹ festgestellt worden, daß bei Algen in schwachem Licht eine *erhöhte* Glucoseaufnahme in phosphathaltiger Nährlösung stattfindet. Diese Ergebnisse konnten wir durchaus bestätigen; bei hoher Lichtintensität ist die Glucoseaufnahme bei *Ankistrodesmus* sogar sehr *erheblich* gesteigert ¹⁰. Auf Grund unserer mitgeteilten Befunde ist es jedoch nicht möglich, aus einer derart gesteigerten Glucoseaufnahme ohne weiteres auf eine *zusätzliche* Photosynthese-Phosphorylierung bzw. *vermehrte* lichtabhängige Phosphorylierung zu schließen, wie es Kandler für möglich hält und zum Ausgangspunkt seiner weiteren Überlegungen macht. Da wir festgestellt haben, daß bei der Verarbeitung der *vor* der ^{32}P -Aufnahme gegebenen Glucose eine meßbare Verstärkung der lichtabhängigen Phosphorylierung eintritt, diese aber dann fehlt, wenn die Glucose auch noch in die Zelle aufgenommen werden muß, liegt es nahe, diesen Effekt mit der Glucoseaufnahme als solcher in Beziehung zu setzen. Da die Glucoseaufnahme (z. B. nach Rothstein ¹²) einen an Zellgrenzschichten verlaufenden, Energie bedürftigen

¹⁶ M. Calvin, J. A. Bassham, A. A. Benson, V. H. Lynch, C. Ouellet, L. Schou, W. Stepka u. N. E. Tolbert. Symp. Soc. Exp. Biol. 5, 284 [1951].

und wohl sicher energiereiches Phosphat verbrauchenden Prozeß darstellt, fragt es sich, woher die zur vermehrten Glucoseaufnahme im Licht erforderliche Energie stammt. Sie könnte aus einem im Licht zusätzlich stattfindenden Abbau der bereits aufgenommenen Glucose oder aus erhöhter endogener Atmung, die nach Pirson ¹⁷ bei Glucosegaben weiterläuft, stammen, dann aber müßte solch einem Vorgang eine vermehrte Phosphorylierung entsprechen. Da diese aber nicht meßbar ist, bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß entweder doch eine vermehrte Phosphorylierung vorhanden ist, die aber infolge von Grenzflächenvorgängen bei unserer Analyse, wie oben schon erwähnt, nicht in der Zelle selbst gemessen werden kann — auf die Möglichkeit solcher Prozesse weist u. a. Rothstein ¹² hin —, oder die Phosphorylierungs-Energie wird doch der Photosynthese entnommen. Das würde aber bedeuten, daß dann die Phosphorylierungs-Energie nicht mehr der CO_2 -Assimilation zur Verfügung steht. Es wäre also zu erwarten, daß die CO_2 -Assimilation durch Glucoseaufnahme im Licht gehemmt werden kann. Dieses würde bedeuten, daß die bei der Photosynthese gewonnene Energie zu anderen Aufgaben als nur zur CO_2 -Assimilation verwendet werden kann, eine schon verschiedentlich geäußerte Vermutung (vgl. z. B. Kandler ⁸). In der folgenden Mitteilung werden wir zeigen, daß die CO_2 -Abgabe bei Belichtung unserer *Ankistrodesmus*-Kulturen und bei gleichzeitiger Glucosegabe in der Tat sehr stark gehemmt werden kann.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch eine wertvolle Beihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der wir hierfür sehr zu Dank verpflichtet sind, ermöglicht.

¹⁷ A. Pirson, A. L. Daniel u. E. W. Becker. Arch. Mikrobiol. 22, 214 [1955].

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen

Mitt. XII: Tetrahalocyclopentadiene

Von R. RIEMSCHEIDER, G. ENGELMANN und K. ROSSWITZ

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 11 b, 172—174 [1956]; eingegangen am 11. Februar 1955)

Herstellung und Reaktionen einiger 1.2.3.4-Tetrahalo-cyclopentadiene-(1.3) werden beschrieben.

Hexabromcyclopentadien (I) und Hexachlorcyclopentadien (II) verhalten sich gegenüber Reduktionsmitteln nicht völlig analog. Dies zeigte sich, als wir versuchten, das Br-Analoge des Pentachlorcyclo-

pentadiens ¹ (III) aus I herzustellen. 2-stdg. Einwirkung von nasz. Wasserstoff aus Zn und HCl auf I in Petroläther bei 40° führte nur zu *einem* der drei aus

¹ Mitt. V, Z. Naturforschg. 6 b, 463 [1951].

II erhaltenen Reaktionsprodukte, und zwar zum Tetrabromcyclopentadien (IV = $C_5H_2Br_4$). Aus II hatten wir unter bestimmten Bedingungen nicht nur $C_5H_2Cl_4$ (V), sondern auch III und $C_{10}H_6Cl_8$ erhalten, von denen III ebenfalls zu V reduziert werden konnte. Dieser Versuch stützt die bereits früher¹ für III angenommene 1.2.3.4.5-Stellung der Cl-Atome. Gegenüber Zn in siedendem Methanol verhielten sich die genannten fünf Polyhalocyclopentadiene insofern analog, als in jedem Falle bis zu 15% Cyclopentadien aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden konnte, das durch Umsetzung mit II zu $C_{10}H_6Cl_6$ ² charakterisiert wurde.

$C_5H_2Br_4$ (IV) haben wir auf Grund seines Verhaltens gegenüber Halogenen, Aldehyden und ungesättigten Verbindungen als 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclopentadien-(1.3) identifizieren können: IV addiert Chlor unter Bildung von Tetrabromdichlorcyclopenten (VI). Entsprechende Umsetzungen von Chlor bzw. Brom und V führten zum $C_5H_2Cl_6$ (VII) bzw. $C_5H_2Cl_4Br_2$ (VIII), während bei der Behandlung von IV, V, III und I mit flüssigem Chlor im Einschlußrohr in jedem Falle Oktachlorcyclopenten (IX) entstand. Mit Chlorbenzaldehyden vereinigt sich IV unter Wasserabspaltung zu den erwarteten Fulvenen (X). Aus den bei der Umsetzung von IV bzw. V mit Cyclopentadien und Alkylcyclopentadienen resultierenden Reaktionsprodukten ließen sich die Addukte $C_{10}H_7RX_4$ ($X = Cl, Br$; $R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ u. a.) abtrennen. Zur Identifizierung wurde das Addukt $C_{10}H_8Cl_4$ mit II im Rohr auf 150° erhitzt, wobei — in Analogie zur Umsetzung von II mit $C_{10}H_6Cl_6$ ² — das Addukt $C_{15}H_8Cl_{10}$ entstand. Mit der Prüfung der Frage, ob V gegenüber Cyclopentadien und Substitutionsprodukten als Dien oder Philodien fungiert, sind wir noch beschäftigt. Bei der Umsetzung von V mit ausgesprochenen Philodienen ist V das Dien; z. B. entsteht aus V und *p*-Benzochinon das Addukt $C_{11}H_6O_2Cl_4$ (XV).

XV

Da V — im Gegensatz zu II — beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung mit sich selbst reagiert (Dimeres vom Schmp. 193°), addiert es sich nicht so allgemein an Doppelbindungen wie II².

Beschreibung der Versuche

1.2.3.4-Tetrabrom-cyclopentadien-(1.3) (IV) aus Hexabromcyclopentadien (I)

Eine Lösung von 5 g I vom Schmp. $88-89^\circ$ ³ in 40 ml Petroläther ($40-60^\circ$) wird mit 5 g Zinkstaub (aktiviert) versetzt. Dann werden unter kräftigem Rühren bei 40° im Laufe von 2 bis 3 Stdn. 20 ml 25-proz. HCl hinzugegeben. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des nicht umgesetzten Zinkstaubs mit Petroläther wird die Petrolätherschicht abgetrennt, gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und stark eingeeengt. Die bei Eiskühlung ausfallenden weißen Kristalle werden zur Entfernung des evtl. noch vorhandenen I in heißem $CHCl_3$ gelöst. Beim Abkühlen fällt nur IV aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz IV bei 121° . Ausbeute 1,4 g.

IV = $C_5H_2Br_4$ (382) Ber. C 15,7 H 0,5 Br 83,7.
Gef. C 15,6 H 0,5 Br 83,8.

Gegenüber Alkalien ist IV sehr empfindlich: Mit 0,1-n. alkohol. KOH bildeten sich blaugüne Lösungen, die rasch dunkler werden. Auf Grund dieses Verhaltens von IV ist verständlich, daß IV nicht durch Einwirkung von alkalischer OBr^- -Lösung auf Cyclopentadien hergestellt werden kann⁴.

1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) (V) haben wir in entsprechender Weise aus Hexachlorcyclopentadien (II) hergestellt: Reaktionstemperatur 20° , -zeit 1,5 Stdn. bei einem Ansatz von 16,3 g II vom Sdp. $100-104^\circ$ bei 11 mm³, 30 ml Petroläther, 10 g Zn und 25 ml HCl. V vom Schmp. $63-64^\circ$ wurde in einer Ausbeute von 53% erhalten.

³ Hergestellt nach der in Mitt. VII⁴ dieser Reihe veröffentlichten Vorschrift: Chim. e Ind. [Milano] **34**, 266 [1952]. In Versuch 15 muß es dort 77 ml statt 77 g heißen.

⁴ Vgl. I. c. ³.

² Mitt. VI, Mh. Chem. **83**, 802 [1952]. Vgl. auch Z. Naturforschg. **6 b**, 395 [1951] u. Mitt. Physiolog.-Chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947, C. A. 1955, 8216; Mh. Chem. **86**, 879 [1955].

1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) (V) aus 1.2.3.4.5-Pentachlorcyclopentadien-(1.3) (III)

24 g III vom Sdp. 90—94° bei 11 mm³ in 75 ml Petroläther (40—60°) werden mit 20 g Zinkstaub versetzt und unter kräftigem Rühren bei 50° im Verlauf von 2,5 Stdn. 70 ml 25-proz. HCl hinzugetropf. Während der Umsetzung wird die Lösung rötlich. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des nicht umgesetzten Zn mit Petroläther wird die abgetrennte und gewaschene Petrolätherlösung nach Trocknen auf 15—20 ml eingengt. Beim Abkühlen in Eiskochsalz scheiden sich V-Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 63—64° schmolzen. Ausbeute: 14 g.

V = C₅H₂Cl₄ (204) Ber. C 29,5 H 1,0 Cl 69,6.
Gef. C 29,6 H 0,9 Cl 69,8.

Halogenierungen von Tetrahalocyclopentadienen

a) Addition von Brom an V: Zu einer Lösung von 3 g V in 20 ml Eisessig werden unter Schütteln 3 g Brom gegeben, wobei unter starker Wärmeentwicklung sofortige Entfärbung eintritt. Die in der Kälte ausfallenden glänzenden Kristalle schmelzen nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 70°. Ausbeute: 4,3 g VIII.

VIII = C₅H₂Cl₄Br₂ (364)
Ber. C 16,5 H 0,55 Cl 39,0 Br 43,9.
Gef. C 16,8 H 0,65 Cl 39,1 Br 44,1.

b) Addition von Chlor an V: In eine Lösung von 4 g V in 40 ml CCl₄ wird bei Zimmertemperatur im Verlauf von 1 Stde. ein langsamer Chlorstrom geleitet. Der nach Absaugen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert: 3,4 g VII vom Schmp. 41°.

VII = C₅H₂Cl₆ (275) Ber. C 21,9 H 0,7 Cl 77,5.
Gef. C 21,7 H 0,8 Cl 77,8.

c) Addition von Chlor an IV: Ausführung wie unter b) angegeben

VI = C₅H₂Cl₂Br₄ (453)
Ber. C 13,2 H 0,4 Cl 15,3 Br 70,6.
Gef. C 13,0 H 0,5 Cl 15,7 Br 70,1.

d) Oktachlorcyclopenten (IX) aus IV: 7 g IV und 7 ml flüssiges Chlor werden im Einschlußrohr zehn Tage im Sonnenlicht aufbewahrt. Das ölige Reaktionsprodukt (intensiv rotbraun gefärbt) kristallisiert beim Anreiben mit wenig CHCl₃ und wird aus Äthanol umkristallisiert: 4,1 g IX vom Schmp. 42°.

IX = C₅Cl₈ (344) Ber. C 17,5 Cl 82,5.
Gef. C 17,4 Cl 82,8.

Brom konnte qualitativ nicht mehr im Reaktionsprodukt IX nachgewiesen werden. Bei der Behandlung von 5 g I, V oder III mit 5 ml flüssigem Chlor unter entsprechenden

Bedingungen entstand ebenfalls IX. Ausbeute zwischen 3 und 3,6 g.

Umsetzung von 1.2.3.4-Tetrabromcyclopentadien-(1.3) (IV) mit Cyclopentadien⁵

Zu 38 g IV in 15 ml Toluol werden in der Hitze im Verlauf von 4 Stdn. 7 g frisch hergestelltes Cyclopentadien getropft und noch 5 Stdn. gelinde erhitzt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle mehrmals mit je 50 ml Methanol erhitzt und das Addukt aus Methanol umkristallisiert. Wir erhielten 9 g C₁₀H₈Br₄ schmelzend ab 115° (XI).

XI = C₁₀H₈Br₄ (448) Ber. C 26,8 H 1,8 Br 71,4.
Gef. C 26,9 H 1,5 Br 71,0.

Umsetzung von 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadien-(1.3) (V) mit Cyclopentadien und Alkylcyclopentadienen⁵

Zu 20 g V in 10 ml Toluol werden in der Hitze im Verlauf von 4 Stdn. 7 g frisch hergestelltes Cyclopentadien (bzw. subst. Cyclopentadien in entsprechender Menge) hinzugetropf und wie üblich aufgearbeitet. Das redestillierte Addukt C₁₀H₈Cl₄ (XII) ging bei 1 mm zwischen 95 und 97° über. Ausbeute: 22 g.

XII = C₁₀H₈Cl₄ (270) Ber. C 44,5 H 3,0 Cl 52,5.
Gef. C 44,3 H 3,1 Cl 52,7.

Das aus V und Äthylcyclopentadien erhaltene Addukt C₁₂H₁₂Cl₄ siedete bei 0,6 mm zwischen 110 und 113° (XIII). Das homologe C₁₃H₁₄Cl₄ (XIV) ging bei 0,8 mm zwischen 123 und 127° über.

XIII = C₁₂H₁₂Cl₄ (298) Ber. C 48,4 H 4,1 Cl 47,6.
Gef. C 48,0 H 3,9 Cl 47,8.

XIV = C₁₃H₁₄Cl₄ (312) Ber. C 50,0 H 4,5 Cl 45,4.
Gef. C 50,3 H 4,6 Cl 45,6.

Umsetzung von 1.2.3.4-Tetrachlorcyclopentadien-(1.3) (V) mit *p*-Chinon

5 g V und 2,5 g *p*-Chinon werden in 10 ml Toluol einige Stdn. zum Sieden erhitzt. Nachdem nicht umgesetztes *p*-Chinon durch Wasserdampfdestillation entfernt ist, wird ausgeäthert und das Addukt aus Äthanol umkristallisiert. Das gelbe Addukt C₁₁H₆O₂Cl₄ schmolz bei 171° (XV). Ausbeute: 3,9 g.

XV = C₁₁H₆O₂Cl₄ (312) Ber. C 42,3 H 1,9 Cl 45,5.
Gef. C 42,5 H 2,0 Cl 45,8.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind in den Jahren 1951 und 1952 ausgeführt worden. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

⁵ Analog der Umsetzung von Hexahalocyclopentadienen mit Cyclopentadien, l. c. ².