

99. Jacques Bernimolin: Synthese eines Benzolanalogen eines Chlordan-Bestandteils

[Aus der Abteilung für organische Chemie an der Universität Lüttich (Belgien)]

(Eingegangen am 30. November 1953)

Die beiden Diastereoisomeren des 1.2.4.5.6.7-Hexachlor-hydrindens wurden dargestellt und die insecticide Wirksamkeit des einen untersucht. Es besitzt nur eine unbedeutende Aktivität.

Nachdem S. Dormal, E. L. Delvaux, L. E. Dills und D. E. H. Frear¹⁾ die insecticide Wirksamkeit des 1.2-Dichlor-hydrindens (V)²⁾ festgestellt hatten, schien es uns von Interesse zu sein, das 1.2.4.5.6.7-Hexachlor-hydrinden (VII bzw. VIII) darzustellen, eine Verbindung, von der wir hofften, daß sie weniger flüchtig und gegen Pflanzen weniger giftig sei, und die man als Benzolanaloges eines der aktiven Bestandteile des Chlordans, nämlich des 1.2.4.5.6.7.10.10-Oktachlor-4.7-methylen-4.7.8.9.-tetrahydro-hydrindens (VI)³⁾ auffassen kann.

Das gesuchte Hexachlor-hydrinden erhielten wir auf folgendem Wege: I → II → III → VII oder VIII. Die Reduktion von II nach Clemmensen (unseres Wissens wurde hiermit eines der ersten Diketone dieses Strukturtyps dieser Operation unterworfen)⁴⁾ lieferte in genügender und reproduzierbarer Ausbeute ein leicht zu reinigendes Produkt, dem auf Grund von Analyse und Mol.-Gew.-Best. die Formel III zugeschrieben wird; diese wurde durch die qualitative Untersuchung bestätigt (s. Versuchsteil).

Die Chlorierung mit Sulfurylchlorid ergab das gesuchte α -Hexachlor-hydrinden (VII oder VIII); die Schwierigkeiten der Reinigung veranlaßten uns jedoch, diese Methode zu variieren oder andere Methoden zu versuchen (z. B. Behandlung mit Chlor in Nitrobenzol oder Kohlenstofftetrachlorid). Nachdem es uns so gelungen war, eine für die biologischen Versuche ausreichende Menge zu gewinnen, ergab eine eingehende Untersuchung der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate die gleichzeitige Anwesenheit einer Verbindung, die nach der Analyse ein Tetrachlor-hydrinden (IV) darstellt. Das veranlaßte uns, das der Chlorierung unterworfenene Produkt als eine Additionsverbindung aus III und IV im Verhältnis 1:1 anzusehen; eine Bestätigung fand diese Annahme durch die chromatographische Trennung beider Komponenten und durch die katalytische Hydrierung, bei der durch Absorption von $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff (berechnet auf das einfache Mol.-Gew. der Verb. III) das selbe Tetrachlor-hydrinden (IV) entsteht.

Außerdem konnten wir bei manchen dieser Chlorierungen andere Produkte isolieren, so bei der Chlorierung in Nitrobenzol ausschließlich das Diastereo-

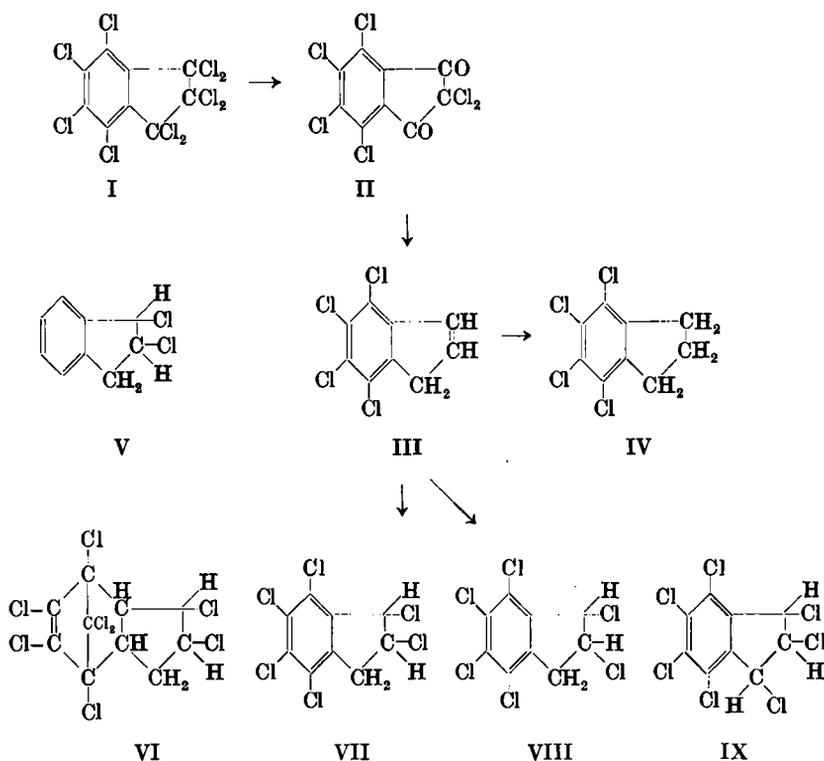
¹⁾ J. econ. Entomol. **43**, 915 [1950].

²⁾ Im Original irrtümlich 1.2-Dichlor-inden genannt.

³⁾ C. Vogelbach, Angew. Chem. **63**, 378 [1951]; R. B. Marsh, J. econ. Entomol. **45**, 452 [1952].

⁴⁾ E. L. Martin in R. Adams, Organic Reactions I, S. 155–209 [1942].

isomere des bereits erhaltenen Hexachlor-hydrindens, das wir β -Hexachlor-hydrinden (VII oder VIII) nennen und bei einer Chlorierung mit überschüssigem Sulfurylchlorid ein Heptachlor-hydrinden (vielleicht IX).



Die biologischen Versuche, ausgeführt durch Prof. E. E. Dills am Pennsylvania State College, mit Oktachlor-naphthalin, mit Hexachlor-hydrindendion (II), mit der Molekülverbindung aus Tetrachlor-inden-Tetrachlor-hydrinden (III + IV), mit Perchlor-hydrinden (I) und mit α -Hexachlor-hydrinden (VII oder VIII) zeigten, daß diese Verbindungen entweder vollkommen ungiftig (die ersten drei)⁶⁾ oder nur schwach giftig (die zwei übrigen) sind.

Wir geben hier die Resultate eines Versuchs mit *Tribolium confusum* Duval wieder; die Zahlen bedeuten die Mortalität in Prozenten nach 27 Tagen bei einer Konz. von 2%:

α -VII: 29; I: 8; III + IV: 0; Kontrollversuch: 0.

Es ließ sich eine Erscheinung feststellen, wie sie ziemlich ähnlich bei anderen vor kurzem untersuchten Reihen beobachtet wurde, und zwar bei den chlorierten *p*-Chlor-äthyl-benzolen⁶⁾, bei den chlorierten *p*-Chlorisopropyl-benzolen⁷⁾ und auch schon vor

⁵⁾ Vergl. jedoch die Angaben über Oktachlor-naphthalin bei E. Stern, Dtsch. Reichs-Pat. 411314, März 1925; C. 1925 II, 234; R. Frézal, C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France **34**, 656 [1948].

⁶⁾ D. Woodcock, J. chem. Soc. [London] **1949**, 203; A. Stringer, Ann. appl. Biol. **36**, 206 [1949].

⁷⁾ C. Gränacher, E. Usteri u. M. Geiger, Helv. chim. Acta **32**, 703 [1949].

längerer Zeit bei den chlorierten α,α -Bis-4-chlorphenyl-äthanen⁸), nämlich Ungiftigkeit der in der Seitenkette nicht oder völlig chlorierten Produkte; im Gegensatz dazu befinden sich unter den teilweise chlorierten Verbindungen diejenigen mit optimaler Aktivität. Trotzdem kann, da das β -Hexachlor-hydrinden aus Mangel an Substanz nicht untersucht werden konnte, und da die Bedeutung der sterischen Faktoren auf diesem Gebiete bekannt ist, z. Zt. noch kein endgültiger Schluß gezogen werden.

Beschreibung der Versuche⁹)

Perchlor-hydrinden (I): Dargestellt aus α -Chlor-naphthalin ohne Isolierung des Zwischenproduktes Oktachlor-naphthalin^{10, 11}) und gereinigt durch Erhitzung einer Lösung in Kohlenstofftetrachlorid mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure im Verhältnis 3:5 und Kristallisation aus Aceton + Kohlenstofftetrachlorid (9:1). Die Verbindung I schmilzt bei 129.0 bis 129.2°, 132.0–132.2°, 135.0–135.2° und 138.0–138.5° (Lit. 135°^{11, 12}), 138–139°¹⁰)).

2.2.4.5.6.7-Hexachlor-hydrinden-dion-(1.3) (II): 162 g rohes Perchlor-hydrinden liefern bei 28stdg. Kochen mit 400 ccm wasserfreier Salpetersäure¹³) 114.8 g Diketon (93% d.Th.) vom Schmp. 154–156° und 2.4 g Tetrachlor-phthalsäure; bei anderen Darstellungen erhält man als Nebenprodukt nur wenig 2.3.4.5-Tetrachlor-6-dichloracetyl-benzoesäure. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus Kohlenstofftetrachlorid oder Aceton; Schmp. 157.0–157.5°, 159.0–159.5°, 160.0–160.5°, 161.5 bis 162.0°, 163.5–163.7° (Lit. 155–156°¹⁴), 158.5–159°¹¹)).

Molekülverb. 1:1 aus 4.5.6.7-Tetrachlor-inden und 4.5.6.7-Tetrachlor-hydrinden (III u. IV): 200 g nach der Methode von Martin⁴) mit 10-proz. Quecksilber(II)-chlorid amalgamiertes Zink werden in 600 ccm Eisessig 7 Stdn. gekocht, und es werden hinzugefügt: 1. während der 3 ersten Stunden 9 g Hexachlor-hydrindendion, und zwar 1 g alle 20 Min., das letzte nach 40 Min.; 2. während der 4 ersten Stunden 320 ccm konz. Salzsäure nacheinander und während der 3 letzten Stunden 6mal 10 ccm konz. Salzsäure in $\frac{1}{2}$ stdg. Abständen. Man dekantiert in der Hitze und läßt erkalten, filtriert nach 12 Stdn. und erhält so eine Fraktion A; das mit 500 ccm Wasser versetzte Filtrat gibt auf gleiche Weise eine Fraktion B, die im allgemeinen ziemlich gummiartig ist, endlich, nach Extraktion des Zinks mit Benzol, erhält man eine ebenfalls ziemlich harzartige Fraktion C. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt (A, B u. C) beträgt 4.8 g (74.2% d.Th.) im Mittel aus 6 Darstellungen. Abwandlungen der Bedingungen wie Änderung der Erhitzungsdauer oder des Zusatzes der Reagenzien ergaben nur geringere Ausbeuten.

Reinigung. 1. Fraktion A: Ausziehen mit kaltem Aceton und Umkristallisieren aus Benzol + Äthanol (1:1) und dann, wenn nötig, aus Essigester oder Essigester + Methanol (1:1), aus Aceton oder aus Aceton + Methanol (3:1).

2. Fraktion B: Ausziehen mit Aceton + Methanol (1:1) und Behandeln wie A.

3. Fraktion C: Kristallisieren aus Aceton + Methanol (3:5) und Behandeln wie B.

Das so erhaltene Produkt kristallisiert aus allen Lösungsmitteln in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 176.5°–176.7° und 179.0–179.5°; es sublimiert in Prismen oder Nadeln,

⁸) Vergl. u.a. P. Läger, H. Martin u. P. Müller, *Helv. chim. Acta* **27**, 892 [1944]; A. Mylius u. H. Koechlin, ebenda **29**, 405 [1946]; H. Martin u. R. L. Wain, *Ann. u. Rep. agric. horticult. Res. Stat. Long Ashton, Bristol* **1944**, 121; J. R. Busvine, *J. Soc. chem. Ind.* **65**, 356 [1946]; K. A. Lord, *Ann. applied Biol.* **35**, 505 [1948]; C. C. Deonier und Mitarbb., *Soap Sanit. Chemicals* **22**, No. 11, 118, 139 [1946]; H. L. Haller, *Ind. Engng. Chem.* **39**, 467 [1947]; M. D. Proverbs u. F. O. Morrison, *Canad. J. Res., Sect. D* **25**, 12 [1947]; G. T. Barry u. R. Boyer, ebenda, *Sect. B* **26**, 511 [1948]; H. C. Browning und Mitarbb., ebenda, *Sect. D* **26**, 282 [1948].

⁹) korr. Mikroschmelzpunkte nach Kofler.

¹⁰) W. I. Schwemberger, *Chem. J. allg. Chem. (russ.)* **8** (70), 1353 [1938]; *C.* **1939** II, 3690.

¹¹) R. Roedig, *Chem. Ber.* **80**, 206 [1947].

¹²) T. Zincke u. K. H. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **367**, 1 [1909].

¹³) P. Liang, N. L. Drake u. R. Mazingo, *Org. Syntheses* **21**, 105 [1941].

¹⁴) T. Zincke u. H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **272**, 243 [1893].

die sich dann in Schuppen umwandeln, welche zwischen 180° und 184° schmelzen und wieder kristallisieren, wobei sie sich in charakteristischer Weise vergrößern.

$C_9H_4Cl_4$ (253.9)	Ber. C 42.56 H 1.58 Cl 55.84	H-Absorpt. (für 1 Mol.): 0.79
$C_9H_8Cl_4$ (255.9)	„ C 42.22 H 2.36 Cl 55.40	„ 0.00
$C_{18}H_{10}Cl_8$ (509.9)	„ C 42.39 H 1.97 Cl 55.62	„ (für 1/2 Mol.): 0.39
	Gef. C 42.58 H 1.69 Cl 55.25	„ 0.40
	„ C 42.37 H 1.86 Cl 54.13	„ 0.41
	Mol.-Gew. (Rast) Gef. 260.	

Die Substanz reagierte mit Permanganat in Aceton, mit Chlor in Nitrobenzol, nicht oder wenig in Kohlenstofftetrachlorid, mit Aluminiumchlorid (violette Färbung) mit Antimonpentachlorid in Kohlenstofftetrachlorid (dunkelblauer Niederschlag)¹⁵⁾, jedoch nicht mit konz. Schwefelsäure.

Die Reaktion von C. Scagliarini und E. Lucchi¹⁶⁾ war positiv, die von E. Montignie¹⁷⁾ negativ. Folgende Reaktion ist charakteristisch: Lösungen in Aceton oder Äthanol geben mit einigen Tropfen alkohol. Kalilauge eine grüne, in Braun übergehende Färbung.

Endlich wurde ein teilweise gereinigtes Produkt in Petroläther vom Sdp. 60–80° über Norit chromatographiert: die Petroläther-Benzol-Eluate lieferten ein wenig Öl, aus dem sich ein sekundäres Reduktionsprodukt vom Schmp. 54–56° und unbekannter Konstitution isolieren ließ.

Die Benzol-Eluate lieferten Tetrachlor-hydrinden (IV), die Benzol-Äther-Eluate außerdem in unreinem Zustand geringe Mengen derselben Verbindung, die Permanganat in Aceton reduzierte, die Äther-Eluate ein dickes rotes Öl, das die gleichen Eigenschaften zeigte, das jedoch nicht weiter untersucht werden konnte.

4.5.6.7-Tetrachlor-hydrinden IV: Dargestellt durch Hydrierung von III + IV in Essigester + Methanol (1:1) in Gegenwart von Raney-Nickel. Schöne Nadeln, ähnlich denen der Mol.-Verb. III+IV, jedoch ohne Reduktionswirkung auf Permanganat in Aceton. Schmp. 138.0–138.5°, 140.0–140.5°, 141.0–141.5° und 142.5–143.0°. (Das Sublimat verhält sich ebenso wie das der Mol.-Verb. III+IV und schmilzt zwischen 138.5° und 157°.)

$C_9H_8Cl_4$ (255.9) Ber. C 42.22 H 2.36 Cl 55.40 Gef. C 42.50 H 2.56 Cl 54.88

Die Verbindung konnte auch aus den Produkten, die durch Einwirkung von Sulfurylchlorid oder von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid auf III+IV entstehen, durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden, in diesem Fall offensichtlich in einer anderen Form vom Schmp. 156°–156.5° (Sublimat 156°–156.5°).

Gef. C 42.19 H 2.42 Cl 55.05

α -1.2.4.5.6.7-Hexachlor-hydrinden (VII oder VIII): Dargestellt durch Chlorierung von III+IV mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd¹⁸⁾. Die Operationen wurden ausgeführt mit 2.53 g III+IV in 6 ccm siedendem Kohlenstofftetrachlorid, auf die man 2.5 Moll. entsprechende Menge Sulfurylchlorid einwirken ließ und pro Mol. Sulfurylchlorid 0.005 Moll. Peroxyd.

Das angewandte Kohlenstofftetrachlorid wurde 3mal mit Chromschwefelsäure und 3mal mit Natronlauge gewaschen, getrocknet, über Phosphorsäureanhydrid destilliert, über eine Norit-Säule geführt und wieder über P_2O_5 destilliert; mit einem nicht auf diese Weise behandelten Lösungsmittel können Hemmungen auftreten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aceton + Methanol (2:1) bei –20° ausgezogen und das unlösliche Produkt aus Benzol + Methanol (1:1) fraktioniert umkristallisiert. Man erhält so 3 Fraktionen, die man 2mal einer Behandlung mit Aceton + Methanol (1:1) nach bekanntem Schema unterwirft: die erste Fraktion wird aus diesem Gemisch umkristallisiert, aus dem Filtrat wird dann die zweite Fraktion umkristallisiert usw.

¹⁵⁾ S. Hilpert u. L. Wolff, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2215 [1913].

¹⁶⁾ Boll. sci. Fac. Chim. Ind. Bologna 1940, 58; C. 1940 I, 2788.

¹⁷⁾ Bull. Soc. Chim. France [4] 51, 690 [1932].

¹⁸⁾ M. S. Kharasch u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 61, 2142, 3432 [1939].

Man erhält so 3 neue Fraktionen, die man vereinigt und 2 mal aus Benzol + Methanol (5:4) und 1 mal aus Benzol umkristallisiert. Kleine Tafeln oder Prismen vom Schmp. 125°.



β -1.2.4.5.6.7-Hexachlor-hydrinden (VII oder VIII): 2.53 g III+IV wurden mit einer 2 Moll. entspr. 2-proz. Lösung von Chlor in Nitrobenzol behandelt und das Gemisch 24 Stdn. bei 20° stehengelassen. Das Lösungsmittel wurde bei ca. 40° unter 0.3 Torr abdestilliert und der Rückstand durch kaltes Aceton in 3 Fraktionen getrennt, die weiterhin aus Essigester + Methanol (1:1) fraktioniert wurden.

So wurden erhalten:

1. Nadeln der Verb. IV, die sich durch Chromatographie über Norit (Elution mit Benzol) und durch Kristallisation aus Essigester reinigen ließen;

2. Blättchen (247 mg) vom Schmp. 111–126°, die in 25 ccm Petroläther (Sdp. 60–80°) über 4 g Norit wie folgt chromatographiert wurden:

Fraktion	Vol. in ccm	Lösungsmittel	erhalt. Stoff	Schmp.
1–3	25	Petroläther	nichts	
4	25	Benzol	Stäbchen	135–45°
5	25	„	„	110–124°
6	25	„	Nadeln	116–125°
7	25	Benzol + Äther (4:1)	„	132–138°
8	25	„ „ (4:1)	„	100–120°
9–10	10	„ „ (1:1)	Nadeln (Spuren)	
11	20	Äther	nichts	

Die Fraktionen 6–10 wurden vereinigt und aus Aceton + Methanol (1:1) umkristallisiert; dabei wurde von neuem IV erhalten; die vereinigten und 2 mal aus demselben Gemisch umkristallisierten Fraktionen 4 und 5 (Schmp. 138–147°) mußten wieder über Norit chromatographiert werden; die Elution mit Petroläther + Benzol (4:1) gab ein gereinigtes Produkt (Schmp. 145–149°) und nach 3maliger Kristallisation aus Isopropanol + Aceton (4:1) matte Stäbchen von reinem β -Hexachlor-hydrinden vom Schmp. 152–152.5°.



Eine eingehende Untersuchung des Reaktionsgemisches mit Hilfe von abwechselnden Kristallisationen und Chromatographien ergab, daß dies Gemisch fast nur aus β -Hexachlor-hydrinden und Tetrachlor-hydrinden besteht; die besten Bedingungen zur chromatographischen Trennung beider Verbindungen zeigt folgende Tabelle:

85 mg vom Schmp. 128–138° in 10 ccm Petroläther (Sdp. 60–80°) über 1 g Norit.

Fraktion	Vol. in ccm	Lösungsmittel	erhalt. Stoff	Schmp.
1–3	10	Petroläther	nichts	
4	10	Petroläther + Benzol (1:1)	Öl (Spuren)	
5	10	„ „ (1:1)	Stäbchen	147–150°
6	10	„ „ (1:1)	„	149–151.5°
7	10	„ „ (1:1)	„	127–135°
8	10	„ „ (1:1)	„	109–123°
9	10	Benzol	Nadeln	111–118°
10	10	„	„	108–115°
11	20	„	„	103–114°

1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-hydrinden (IX): Diese Verbindung wurde bei einer mit einem reichlichen Überschuß von Sulfurylchlorid (4 Moll. auf 1 Mol. III + IV) durchgeführten Chlorierung isoliert; im Verlauf der Reinigung entdeckte man ein zugleich mit α -Hexachlor-hydrinden, und zwar ebenfalls in Tafeln und Prismen auskristallisierendes Produkt.

Die Unterscheidung gelang durch Waschen mit Aceton, wobei die unreinen Kristalle der Heptachlorverbindung ihre Transparenz verloren, während die der Hexachlorverbindung unverändert blieben. Die neue Verbindung wurde mechanisch ausgelesen und schmolz nach 4 Kristallisationen aus Aceton + Methanol (1:1) bei 149.5–150°.

$C_7H_3Cl_7$ (359.3) Ber. C 30.08 H 0.84 Cl 69.07 Gef. C 30.19 H 0.65 Cl 67.61

Löslichkeiten der untersuchten Verbindungen bei 20–25° (in g 10⁻⁴ pro ccm der Lösg.).

	Aceton	Äthanol	Andere Lösungsmittel
Oktachlornaphthalin	40	4	Chloroform 220
I	205	28	Kohlenstofftetrachlorid 183
II	975	67*	Aceton + Kohlenstofftetrachlorid (9:1) 325
III + IV	292	47	Kohlenstofftetrachlorid 575
α -VII	278	35	Aceton + Methanol (3:1) 180
			Essigester + Methanol (1:1) 246
			Aceton + Methanol (1:1) 125
			Benzol + Methanol (5:3) 1250
			Benzol + Methanol (5:4) 622

*) Teilweise Zersetzung.

100. Hans Zimmer*) und Heinz-Werner Sparmann: Organo-Zinn-Verbindungen des Fluorens und Indens

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 25. Januar 1954)

Es wurden erstmalig zinnorganische Inden- und Fluoren-Verbindungen des Typus $(C_6H_5)_3SnR$, $(C_6H_5)_2SnR_2$, $(C_6H_5)SnR_3$ und R_4Sn ($R =$ Indenyl bzw. Fluorenyl) hergestellt und ihre chemischen Eigenschaften, insbesondere die Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Agenzien und Chlorwasserstoff untersucht. Es zeigte sich, daß die Indenyl- bzw. Fluorenylgruppe aus den phenylsubstituierten Organozinn-Verbindungen relativ leicht hydrolytisch abgespalten werden kann. Gegenüber Chlorwasserstoff verhalten sich die Verbindungen beider Reihen unterschiedlich; in der Indenreihe wird der Indenylrest und in der Fluorenreihe der Phenylrest zuerst abgespalten. Sowohl Tetra-[indenyl-(1)]-zinn als auch Tetra-[fluorenyl-(9)]-zinn sind gegen Chlorwasserstoff beständig.

Im Laufe unserer Untersuchungen über Organometallverbindungen wurden erstmalig zinnorganische Inden- und Fluoren-Verbindungen hergestellt**), über deren Synthese und Eigenschaften in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden soll.

*) Anschrift des Verfassers: The Illinois State University, The William Albert Noyes Laboratory, Urbana/Illinois, U.S.A.

**) Nach Beendigung dieser Arbeit wurde uns das Amer. Patent 2640483 vom 22. 7. 1952 bekannt, in dem ein nicht näher charakterisiertes Tributyl-zinn-inden beschrieben worden ist (für den Hinweis sind wir Herrn Dr. A. Heymons, Riedel de Haën A. G., Berlin, dankbar).