

Addukt XVII: In 50 ccm Äther werden 2.3 g α -Naphthochinon gelöst und 2.6 g Iso-dicyclopentadien (VII) zugegeben. Man hält die Mischung 5 Std. auf dem Wasserbad im Sieden. Dabei scheiden sich die Kristalle des Adduktes XVII ab. Nach dem Erkalten wird von der Mutterlauge abgesaugt. Die Ausbeute beträgt etwa 80% d. Theorie. Schmp. 144° (aus viel Essigester).

$C_{20}H_{18}O_2$ (278.3) Ber. C 82.81 H 6.26 Gef. C 82.97, 82.71 H 6.29, 6.48

Ozonisation des α -Naphthochinon-Adduktes (XVII): Man leitet durch die Essigester-Lösung von 3 g des Adduktes XVII unter Eiskochsalz-Kühlung einen Ozonstrom bis zur Sättigung. Daraufhin wird die Lösung mit Raney-Nickel in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Dabei werden 280 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels extrahiert man den zähflüssigen Rückstand mit Methanol. Nach einigen Tagen kristallisiert das Tetraketon XVIII aus und kann aus Essigester umkristallisiert werden. Schmp. 255–260°.

Die Aufarbeitung des Ozonids durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessig führt ebenfalls zu dem Chinon XVIII. Dabei gibt man zu dem Ozonisat 5 ccm Perhydrol und 25 ccm Eisessig. Den Essigester läßt man über Nacht abdampfen. Daraufhin wird einige Zeit gelinde erwärmt und i. Vak. eingedampft. Der zähflüssige Rückstand wird, wie oben beschrieben, mit Methanol extrahiert und aufgearbeitet.

$C_{20}H_{16}O_4$ (320.4) Ber. C 74.98 H 5.04 Gef. C 74.85, 74.80 H 5.25, 5.17

394. Randolph Riemschneider: Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, IV. Mitteil.¹⁾: Thermische Spaltung und Oxydation des Adduktes $C_{10}H_6Cl_6$ ²⁾

[Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem³⁾]

(Eingegangen am 25. Januar 1956)

Es wird bewiesen, daß das aus Hexachlorcyclopentadien und Cyclopentadien synthetisierte Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ die Konstitution eines 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-indens (I) besitzt.

Unter den Kontakt-Insektiziden auf Halogenkohlenwasserstoffbasis, die nach der Entdeckung der hervorragenden insektentötenden Eigenschaften des β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthans (*p,p'*-DDT) und des γ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexans (Gammexans) entwickelt worden sind, beanspruchen vor allem die Vertreter der Dien-Gruppe⁴⁾ Interesse, Insektizide, bei deren Herstellung die Dien-Synthese eine Rolle spielt: z. B. $C_{10}H_6Cl_6$ (M 410, „Chlor-

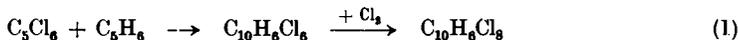
¹⁾ Fortsetzung der III. Mitteil.: R. Riemschneider, Z. Naturforsch. **6b**, 395 [1951].

²⁾ Gleichzeitig XI. Mitteil. der Reihe „Konstitution und Wirkung von Insektiziden“. – X. Mitteil.: Z. angew. Entomol. **38**, 105 [1955].

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

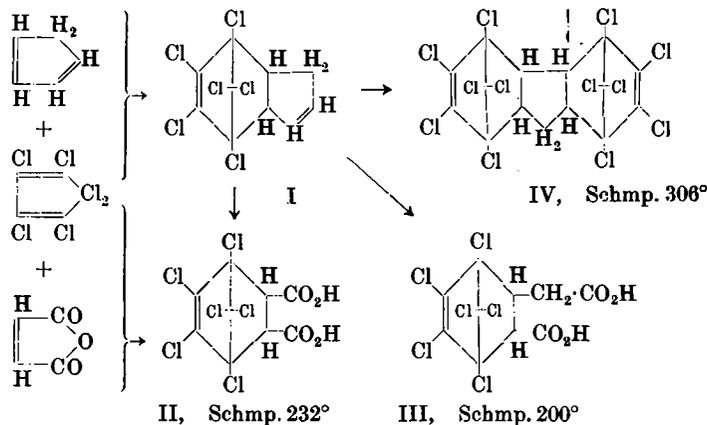
⁴⁾ Literatur zur Dien-Gruppe: Euclides [Madrid] **11**, 373–381 [1951], **12**, 35–41, 91 bis 105 [1952]; Österr. Apotheker-Ztg. **5**, 540 [1951]; Z. angew. Entomol. **33**, 481, 600 [1952], **34**, 101, 405 [1953], **38**, 107, Tab. 2 und l. c.⁵⁾, [1955].

dan⁶⁾), $C_{10}H_5Cl_7$ („Heptachlor“), $C_{12}H_8Cl_6$ („Aldrin“). Das von uns auf Grund seines Molekulargewichtes „M 410“ genannte $C_{10}H_6Cl_8$ haben wir, wie in der I. Mitteil. dieser Reihe^{5a)} gezeigt, durch Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien und Cyclopentadien zum Hexachlordicyclopentadien und anschließende Chlorierung erhalten:



Das zunächst „1068“, später „Chlordan“ genannte Insektizid $C_{10}H_6Cl_8$ ⁶⁾ wird nach Angaben amerikanischer Autoren ebenso hergestellt.

Da zum Beweis der Konstitution unserer M 410-Isomeren und analoger Verbindungen die genaue Kenntnis der Konstitution des Adduktes $C_{10}H_6Cl_6$ (Gl. 1) unerlässlich war, haben wir das chemische Verhalten dieses Adduktes eingehend studiert. Die amerikanischen Autoren haben bislang keine experimentellen Beweise für die Konstitutionsformel des Chlordans bzw. des Adduktes $C_{10}H_6Cl_6$ bekanntgegeben. Noch 1952 sagte z. B. R. B. March⁷⁾ in seinem Bericht über die Zerlegung von techn. Chlordan: „the four distinct constituents are postulated to be.“ Auf Grund der in früheren Mitteilungen dieser Reihe^{1, 5a)} bekanntgegebenen Versuchsergebnisse haben wir das Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ als 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (I) formuliert. Durch thermische Spaltung (a) und oxydativen Abbau (b) konnten wir die Konstitution des Adduktes aus Hexachlorcyclopentadien und Cyclopentadien weiter stützen:



a) Rasches Erhitzen von $C_{10}H_6Cl_6$ auf 280–320° im Stickstoffstrom führte zu einer – von starker Zersetzung begleiteten – thermischen Spaltung des Adduktes. Die Spaltung konnte unter anderem durch die Isolierung von

⁵⁾ R. Riemschneider, a) I. Mitteil. (mit A. Kühnl): Mitt. Physiolog.-chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947; Ref. C. A. 49, 8216 [1955]; vergl. auch Mh. Chem. 86, 879 [1955]; b) VI. Mitteil.: Mh. Chem. 88, 802 [1952]; IX. Mitteil.: Z. Naturforsch. 8b, 696 [1953]; c) Z. Naturforsch. 10b, 622 [1955]; d) VII. und VIII. Mitteil.: Chim. e Ind. [Milano] 33, 266 [1952], und Österr. Apotheker-Ztg. 6, 248 [1952].

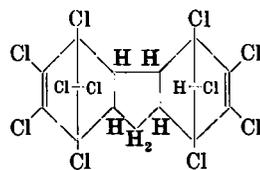
⁶⁾ Über die Entwicklung von M 410 bzw. Chlordan hat Verf. ausführlich berichtet in: Chim. et Ind. [Paris] 64, 695 [1950], 65, 30 [1951].

⁷⁾ J. econ. Entomol. 45, 452 [1952].

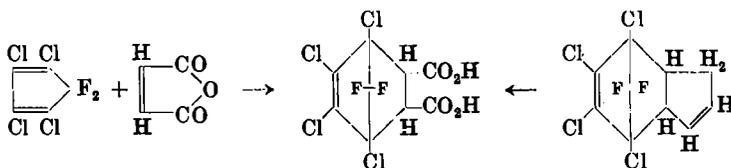
$C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV) bewiesen werden, das aus dem bei der thermischen Spaltung entstandenen Hexachlorcyclopentadien und unverändertem $C_{10}H_6Cl_6$ gebildet wird. Zur Synthese von IV und IV-Analogen aus Hexachlorcyclopentadien und $C_{10}H_6Cl_6$ (\rightarrow IV), $C_{10}H_7Cl_5$ ($\rightarrow C_{15}H_7Cl_{11}$), $C_{10}H_6Br_6$ ($\rightarrow C_{15}H_6Cl_6Br_6$) bzw. Dihydrodicyclopentadien ($\rightarrow C_{15}H_{12}Cl_6$) vergl. I., VI. und IX. Mitteil. dieser Reihe^{5 a, b}).

b) Die Oxydation des Adduktes $C_{10}H_6Cl_6$ haben wir unter Verwendung verschiedener Oxydationsmittel versucht. Durch CrO_3 -Oxydation konnte keine Ringöffnung zur Dicarbonsäure $C_9H_4O_4Cl_6$ (II) erreicht werden^{5c}). Die Oxydation mit Salpetersäure führte zu Reaktionsprodukten, aus denen sich zwei Dicarbonsäuren isolieren ließen: II und $C_{10}H_6O_4Cl_6$ (III). Reaktionsbedingungen: z. B. 48stdg. Kochen von 26 g $C_{10}H_6Cl_6$ mit Salpetersäure (1.38) oder 32stdg. Kochen der gleichen Menge des Adduktes mit einem Gemisch von Salpetersäure (1.38) und konz. Schwefelsäure. Die Dicarbonsäure II war identisch mit der aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid synthetisierten^{5 a, b}). Sie ließ sich nicht durch Oxydation von III mit Salpetersäure bzw. Salpetersäure-Schwefelsäure erhalten. Die Identifizierung der Säure erfolgte durch Titration und Veresterungen. Die außerordentliche Stabilität des hexachlorsubstituenten Bicyclohepten-[1.2.2]-Systems in I, II und III zeigte sich auch beim 48stdg. Kochen von $C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV) mit Salpetersäure bzw. Salpetersäure-Schwefelsäure: IV sowie auch $C_{15}H_7Cl_{11}$ (V) wurden unter den genannten Versuchsbedingungen nicht angegriffen.

Auf Grund der hier und der in Mitteil. III dieser Reihe¹) beschriebenen Ergebnisse kann die Konstitution des Grundgerüstes des Adduktes $C_{10}H_6Cl_6$ sowie der daraus hergestellten Insektizide $C_{10}H_6Cl_8$ (M 410, Chlordan) und $C_{10}H_5Cl_7$ (Heptachlor) als endgültig gesichert gelten. Entsprechendes gilt auch für die aus Difluortetrachlorcyclopentadien bzw. Tetrafluordichlorcyclopentadien und Cyclopentadien synthetisierten Addukte $C_{10}H_6F_2Cl_4$ (VI) bzw. $C_{10}H_6F_4Cl_2$ und die daraus hergestellten Chlorderivate M 377 und M 344. Oxydation von VI mit Salpetersäure führte unter anderem zur Dicarbonsäure $C_9H_4O_4F_2Cl_4$ (VII), die wir bereits 1947 aus Difluortetrachlorcyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid erhalten haben^{5 a}).



V, Schmp. 285°



VII, Schmp. 182°

VI, Schmp. ab 37°

Mit der Untersuchung des räumlichen Baus von I sind wir beschäftigt. Die Zahl der theoretisch möglichen, nicht identischen Konfigurationen von I beträgt 4 oder 8, je nachdem ob wir einen ebenen oder nicht ebenen Cyclopent-

tenring in Betracht ziehen. Die beiden *endo*-I-Konfigurationen, die bei Annahme eines ebenen Cyclopentenringes im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zueinander stehen⁸⁾, gehen in verschiedene asymmetrische Konfigurationen über, wenn der Cyclopentenring nicht eben ist. Entsprechendes gilt für *exo*-I. Möglicherweise hängt die Tatsache, daß I keinen exakten Schmelzpunkt besitzt, sondern in einem Intervall schmilzt, mit dem „quasi-Spiegelbildcharakter“ der *endo*-(oder *exo*-)I-Konfigurationen mit nicht ebenem Cyclopentenring zusammen.

Beschreibung der Versuche

Die Vorschriften zur Herstellung des für die im folgenden beschriebenen Versuche verwendeten Hexachlordicyclopentadiens (I) sowie der Ausgangsstoffe Hexachlorcyclopentadien und Difluortetrachlorcyclopentadien sind bereits früher veröffentlicht worden: Mitteil. I, VI, VII und VIII^{a, b, d}).

Oxydation von Hexachlordicyclopentadien, $C_{10}H_6Cl_6$ (I), mit Salpetersäure zu den Dicarbonsäuren $C_9H_4O_4Cl_6$ (II) und $C_{10}H_6O_4Cl_6$ (III): Das durch 48stdg. Kochen von 26 g I mit 250 ccm Salpetersäure (1.38) unter Rückfluß erhaltene ölige Reaktionsprodukt wurde nach Abdekantieren des Oxydationsmittels in viel Äther aufgenommen und mit wenig Wasser gewaschen. Der nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand (ca. 20 g) wurde heiß in einem Gemisch von 13 Tln. Petroläther und 1 Tl. Benzol gelöst. Die beim Stehenlassen abgeschiedenen alkalilöslichen Kristalle schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser ab 200°. Ausb. 4 g III.

$C_{10}H_6O_4Cl_6$ (402.9) Ber. C 29.81 H 1.50 Cl 52.80

Gef. C 29.47 H 1.76 Cl 53.18 Mol.-Gew. 410 (Titration)

Die Petroläther-Benzol-Lösung wurde eingeengt und das zurückbleibende Öl mit der 12fachen Menge Acetanhydrid 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Acetanhydrids wurde das Reaktionsprodukt unter teilweiser Zersetzung bei 0.5 Torr destilliert. Zwischen 170 und 175° gingen ca. 7 g des Destillates über, das z. T. schon im Kühler erstarrte. Es wurde aus Petroläther-Benzol (13:1) umkristallisiert, wobei ab 160° schmelzende Kristalle erhalten wurden, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 232° schmolzen: II.

$C_9H_4O_4Cl_6$ (388.9) Ber. C 27.80 H 1.02 Cl 54.71

Gef. C 27.85 H 1.11 Cl 55.02 Mol.-Gew. 389 (Titration)

Der Misch-Schmp. mit einem aus Hexachloreycyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid synthetisierten II-Präparat^{5 a)} zeigte keine Depression. Ein Gemisch der Säuren II und III zeigte starke Schmelzpunktd Depression ab 175°. II und III sind schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Äthanol und Benzol.

Oxydation von Hexachlordicyclopentadien, $C_{10}H_6Cl_6$ (I), mit Salpetersäure-Schwefelsäure zu den Dicarbonsäuren $C_9H_4O_4Cl_6$ (II) und $C_{10}H_6O_4Cl_6$ (III): Das durch 32stdg. Kochen von 26 g I mit 150 ccm Salpetersäure (1.38) und 65 ccm Schwefelsäure (1.84) unter Rückfluß erhaltene ölige Reaktionsprodukt wurde nach Abdekantieren des Säuregemisches in viel Benzol aufgenommen und mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im schwachen Vakuum wurde das zähflüssige Öl (ca. 19 g) in 65 ccm Petroläther und 5 ccm Benzol gelöst und dann zwei Wochen im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich ca. 3 g eines alkalilöslichen Kristallisesates abschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser ab 200° schmolzen: III.

$C_{10}H_6O_4Cl_6$ (402.9) Ber. C 29.81 H 1.50 Cl 52.80 Gef. C 29.75 H 1.55 Cl 51.53

⁸⁾ Vergl. VI. Mitteil., Tafel 1, die zur Ableitung der kleinstmöglichen Zahl von $C_{15}H_6Cl_{12}$ -Konfigurationen diente, l. c.^{5 b)}.

Das nach Einengen der Mutterlauge erhaltene Öl destillierte bei 0.5 Torr unter teilweiser Zersetzung bei 190° (ca. 7 g). Das Destillat kristallisierte in einer Lösung von Petroläther und Benzol. Aus Wasser umkristallisiert, fiel II vom Schmp. 232° an.

$C_9H_4O_4Cl_6$ (388.9) Ber. C 27.80 H 1.02 Cl 54.71 Gef. C 27.65 H 0.98 Cl 55.02
Misch-Schmp. mit einem auf anderem Wege hergestellten II-Präparat: 232°.

Veresterung der Dicarbonsäuren $C_9H_4O_4Cl_6$ (II) und $C_{10}H_6O_4Cl_6$ (III)

a) 2 g II vom Schmp. 232° in 15 ccm absol. Äthanol wurden nach Zusatz von 0.3 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei üblicher Aufarbeitung wurde der aus Petroläther-Benzol umkristallisierte Monoäthylester vom Schmp. 125° erhalten.

$C_{11}H_8O_4Cl_6$ (416.9) Ber. C 31.69 H 1.93 Cl 51.03 Gef. C 31.50 H 2.01 Cl 50.68

b) 1 g III, schmelzend ab 200°, wurde mit 25 ccm Äthanol und 0.8 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. erhitzt. Der nach Aufarbeitung aus Petroläther erhaltene Monoäthylester schmolz ab 142°.

$C_{12}H_{10}O_4Cl_6$ (430.9) Ber. Cl 49.36 Gef. Cl 49.51

c) In eine Lösung von 1 g III in 25 ccm Methanol wurde ohne Kühlung 15 Min. lang ein mäßiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet, wobei das Methanol ins Sieden geriet. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und die Operation noch zweimal wiederholt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Petroläther erhielten wir den ab 142° schmelzenden Dimethylester.

$C_{12}H_{10}O_4Cl_6$ (430.9) Ber. C 33.44 H 2.34 Cl 49.36 Gef. C 33.12 H 2.20 Cl 49.45

d) In analoger Weise wurde der Dimethylester von II hergestellt: Schmp. ab 78°.

$C_{11}H_8O_4Cl_6$ (416.9) Ber. C 31.69 H 1.93 Cl 51.03 Gef. C 32.00 H 2.16 Cl 50.92

Thermische Spaltung von $C_{10}H_6Cl_6$ (I). Apparatur: 75-ccm-Kolben mit Einwurfvorrichtung (Kolbenboden mit Glasperlen bedeckt), Kolonne (50 cm), Ableitung mit Kühlfalle und nachfolgender Waschflasche mit Benzol. Der Kolben wurde so erhitzt, daß das Thermometer in den Glasperlen 280–320° anzeigte. Während ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur ging, wurden durch die Einwurfvorrichtung 6 g I in Portionen von 0.5 g eingetragen. Aus dem Kolbenrückstand ließen sich nach Beendigung der Spaltung durch Extraktion mit siedendem Toluol 0.7 g $C_{12}H_6Cl_{12}$ (IV) vom Schmp. 306° isolieren.

$C_{12}H_6Cl_{12}$ (611.7) Ber. C 29.45 H 0.99 Cl 69.56 Gef. C 29.51 H 0.97 Cl 69.60

IV zeigte beim Mischen mit einem Präparat anderer Herkunft^{5 b)} keine Schmelzpunktsdepression. – In der Kühlfalle konnte u. a. Hexachloreyclopentadien nachgewiesen werden.