

Hans Feichtinger und Hans-Werner Linden

Zur Kenntnis halogenerter 4.7-Methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalane, III^{1,2)}

Über 1-Derivate des 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalans

Aus dem Organisch-Chemischen Forschungslaboratorium der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holteln

(Eingegangen am 21. September 1966)

Über das durch Bromierung von 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (1) zugängliche 1-Bromid 2 führen Reaktionen mit Alkoholen, Phenol und Mercaptanen zu inneren Halbacetalen und Halbmercaptalen 3 des 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-aldehyds-(3). Mit Pyridinen lassen sich entsprechende Pyridiniumbromide 4 gewinnen. Die 1-Amino-Derivate 9 und 10 resultieren aus dem durch Hydrolyse des 1-Bromids mit Protonenfängern gewonnenen 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1-hydroxy-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (5) durch Kondensation mit aromatischen Aminen und α -Aminocarbonsäureestern.

Addition von 2.5-Dihydro-furan an Hexachlorcyclopentadien oder dessen 5.5-Dimethoxy- oder 5.5-Diäthoxyderivat führt zu sterisch einheitlichen 4.7-Methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanen. Während sich die 4.5.6.7-Tetrachlor-10.10-dialkoxy-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalane aufgrund ihrer Acetalstruktur an C-10 im bicyclischen Ringsystem leicht abwandeln¹⁾ lassen, gelingen Friedel-Crafts-Reaktionen²⁾ am C-1 des 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalans (1). Zur weiteren Kenntnis der Umsetzungsmöglichkeiten am anellierten Fünfringsystem erschienen Reaktionen des 1-Brom-4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalans (2) in bezug auf die Ringstabilität interessant.

2 wird durch radikalische Bromierung von 1³⁾ mit flüssigem Brom oder mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Tetrachlorkohlenstoff im UV-Licht in guter Ausbeute erhalten. Ohne UV-Bestrahlung tritt keine Reaktion ein. Unabhängig von der Bromierungsmethode gelingt (im Gegensatz zur Chlorierung⁴⁾ von 1, die ebenfalls unter Einwirkung von UV-Licht erfolgt) nur eine Monosubstitution im anellierten Tetrahydrofuranring.

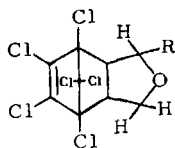
1) I. Mitteil.: H. Feichtinger und H.-W. Linden, Chem. Ber. 97, 2704 (1964).

2) II. Mitteil.: H. Feichtinger und H.-W. Linden, Chem. Ber. 97, 2779 (1964).

3) Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H. Tummes), Holländ. Pat. 83 106 v. 17. 6. 1954 und Holländ. Pat. 83 954 v. 12. 11. 1954, C. 1958, 19535; N. O. Brace, J. Amer. chem. Soc. 77, 4157 (1955); Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H.-W. Linden), Dtsch. Bundes-Pat. 1 026 325 v. 3. 1. 1957, C. 1958, 13 637.

4) H. Feichtinger und H.-W. Linden, Chem. and Ind. 1965, 1938.

Infolge des sehr reaktiven Bromatoms setzt sich **2** leicht mit Alkoholen, mit Phenol und mit Mercaptanen⁵⁾ zu den gemischten Acetalen **3a–h** bzw. Thioacetalen **3f–j** um.

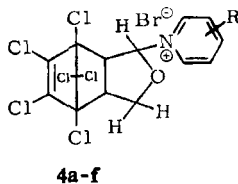
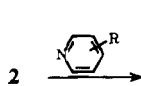


- | | |
|---|---|
| 1: R = H | e: R = OCH ₂ CH=CH ₂ |
| 2: R = Br | f: R = OCH ₂ C≡CH |
| 3a: R = OCH ₃ | g: R = OCH(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ Cl |
| b: R = OC ₂ H ₅ | h: R = OC ₆ H ₅ |
| c: R = OCH ₂ CH ₂ Cl | i: R = SCH ₂ CH ₃ |
| d: R = OC ₃ H _{7-n} | j: R = SC ₆ H ₅ |

Die Reaktionen werden im Überschuß des protonenaktiven Partners ohne Hinzufügung einer HBr-bindenden Substanz vorgenommen.

Die Reaktivität des Bromatoms in **2** ist ähnlich hoch wie in 1-Halogen-isochromanen^{6,7)} und beruht offenbar auf Begünstigung der Br[⊖]-Ablösung durch C-1-Carbonium-Oxonium-Mesomerie⁸⁾. Das weniger reaktive 1.3.4.5.6.7.10.10-Octachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan⁴⁾ reagiert nur in alkalischem Medium⁹⁾ mit (Thio-)Alkoholen und (Thio-)Phenolen, also nur mit deren Anionen.

Die Kryptoionie des Broms offenbart sich auch durch die leichte Salzbildung beim Erhitzen mit wasserfreien Pyridinen auf dem Wasserbad oder im Bombenrohr. Man erhält die Pyridiniumbromide **4a–f**¹⁰⁾.



- | |
|---|
| a: R = H |
| b: R = 2-CH ₃ |
| c: R = 3-CH ₃ |
| d: R = 4-CH ₃ |
| e: R = 2.4-(CH ₃) ₂ |
| f: R = 2.5-(CH ₃) ₂ |

Während sich **2** mit Pyridin glatt umsetzt, erhält man geringere Ausbeuten mit Pyridinhomologen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sinken in der Reihenfolge Pyridin > Picoline > Lutidine ab. 2.6-Dialkylierte Pyridine bilden mit **2** keine quar-tären Salze, wie wegen der starken räumlichen Behinderung zu erwarten war.

Bei der Hydrolyse von **2** erhielt man an Stelle des Halbacetals **5**¹¹⁾, bedingt durch das saure Reaktionsmedium, den Äther **6**. Dieser entsteht auch aus **2** mit verd. Essigsäure.

⁵⁾ Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und S. Puschhof), Dtsch. Bundes-Pat. 1006431 v. 5. 11. 1955, C. 1957, 11436.

⁶⁾ P. Maitte, Ann. Chimie [12] 9, 431–75 (1954), C. 1956, 10233.

⁷⁾ A. Rieche und E. Schmitz, Chem. Ber. 89, 1255 (1956).

⁸⁾ W. Cocker, A. Lapworth und A. Walton, J. chem. Soc. [London] 1930, 440; M. Murakami und S. Oae, Mem. Inst. sci. ind. Res., Osaka Univ. 8, 173 (1951); J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 72, 595 (1951), C. A. 46, 7061 (1952).

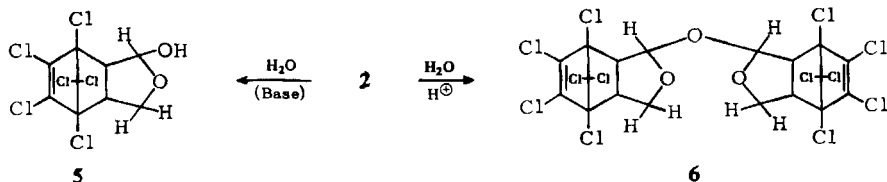
⁹⁾ l. c.⁴⁾ S. 1939.

¹⁰⁾ Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H.-W. Linden), Österr. Pat. 201593 v. 3. 7. 1957, C. 1960, 15 193.

¹¹⁾ Anm. b. d. Korr. (19. 11. 1966): **5** wurde kürzlich bei Verfütterung von Thiodan®, einem 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-2.3-bis-hydroxymethylen-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-cyclosulfit, sowie **1** an *Pachytillus migratorius migratorioides* (Wanderheuschrecke) in den Stoffwechselprodukten festgestellt und ist unter normalen physiologischen Bedingungen das hauptsächlichste Endprodukt der Umwandlung¹²⁾.

¹²⁾ K. Ballschmiter, Dissertat., Univ. Mainz 1966; K. Ballschmiter und G. Tölg, Angew. Chem. 78, 775 (1966).

Bei Anwesenheit von Triäthylamin als Protonenfänger gewinnt man dagegen ausschließlich **5**. Das gleiche läßt sich durch Behandlung von **2** mit Silbercarbonat in wäßrigem Aceton erreichen.

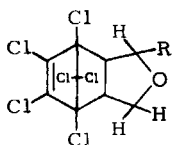


Die Acidifizierung der Hydroxylgruppe durch die benachbarten Chloratome befähigt **5** zur Bildung eines Adduktes mit Pyridin, das in weitem Intervall schmilzt.

Die Hydroxylgruppe in **5** konnte durch Reaktion mit einer Reihe von Acylchloriden¹⁰⁾ zu den Halbacylalen **7a**–**e** nachgewiesen werden.

7a ließ sich auch mit Acetanhydrid gewinnen; Chlorameisensäure ergab den Kohlensäureester **8**. Mit Methanol unter Chlorwasserstoffkatalyse entstand das gemischte Acetal **3a**.

Das Halbacetal **5** ist stabil und zeigt aufgrund chemischer und IR-spektroskopischer Befunde keine erkennbare Oxo-cyclo-Tautomerie¹³⁾. Daher läßt sich die Hydroxylgruppe ohne Umlagerung zu 1-Amino-Derivaten der halogenierten 4.7-Methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalane umsetzen. Mit aromatischen Aminen¹⁴⁾ resultierten die *N*-substituierten Anilinderivate **9a**–**d**.



- 7a:** R = OCOCH₃
b: R = OCOCH₂Cl
c: R = OCOC₆H₅
d: R = OCO-C₆H₄-NO₂- (4)
e: R = OCO-C₆H₃(NO₂)₂- (3.5)

- 9a:** R = NH-C₆H₄-CH₃- (4)
b: R = NH-C₆H₄-OCH₃- (2)
c: R = NH-C₆H₄-OCH₃- (4)
d: R = NH-C₆H₄-OC₂H₅- (4)

- 8:** R = OCO₂C₂H₅

- 10a:** R = NH-CH₂-CO₂C₂H₅
b: R = NH-CH(CH₃)-CO₂C₂H₅
c: R = NH-CH(C₂H₅)-CO₂C₂H₅
d: R' = NH-C(CH₃)₂-CO₂C₂H₅

Man läßt die Komponenten in stöchiometrischem Verhältnis in Toluol oder Xylol aufeinander einwirken und entfernt das Reaktionswasser durch azeotrope Destillation. Andererseits können auch die umzusetzenden Stoffe direkt miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei ein Überschuß des Amins bessere Ausbeuten gibt.

Die sekundären Aminogruppen in **9a**–**d** lassen sich, wie am Beispiel von **9b** gezeigt wurde, mit Acetylchlorid acetylieren.

¹³⁾ F. Klages, Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. I/1, S. 434, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952.

¹⁴⁾ Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H.-W. Linden), Dtsch. Bundes-Pat. 1075630 v. 21. 1. 1958, C. 1960, 14870.

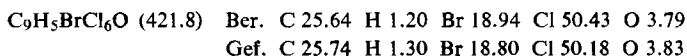
Auch die Ester von Glycin, Alanin, α -Amino-buttersäure und α -Amino-isobuttersäure setzen sich mit 5 um, wobei die *N*-substituierten Aminosäureester 10a–d entstehen. Sie werden mit konz. Salzsäure wieder gespalten; dabei bildet sich an Stelle von 5 sein Äther 6.

Über das Auftreten von durch die Asymmetrie am C-Atom 1 bedingten Racematen bzw. Diastereomergemischen soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

1-Brom-4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (2)

a) *Aus 1 und Brom*: In die siedende Lösung von 343 g (1.00 Mol) 1³⁾ in 2000 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man innerhalb einer Stde. 170 g Brom unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Quecksilberdampfampe Modell Heraeus, 500 W) eintropfen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 398 g (92%), Schmp. 88–89.5°¹⁵⁾. 2 ist an der Luft instabil und hält sich längere Zeit nur unter Petroläther.



b) *Aus 1 und N-Brom-succinimid (NBS)*: 137 g (0.40 Mol) 1 und 106.8 g (0.60 Mol) NBS wurden zusammen mit 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff 4 Stdn. unter starkem Rühren und Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe (Modell Heraeus, 500 W) unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration vom gebildeten Succinimid dampfte man i. Vak. ein und erhielt 140 g 2. Ausb. 83%, Schmp. 88–89.5° (Petroläther).

1-Äther- und 1-Thioäther 3a–j aus 1-Brom-4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (2) (Tab. 1)

Tab. 1. Dargestellte 1-Äther und 1-Thioäther

-4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan	Schmp. (% Ausb.)	Sdp./Torr n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
				C	H	Cl	O	S
1-Methoxy- (3a)	92.5–93° (97)		C ₁₀ H ₈ Cl ₆ O ₂ (372.9)	Ber. 32.51 Gef. 32.08	2.16 2.38	57.05 57.66	8.58 8.34	
1-Äthoxy- (3b)	94.5–95° (96)		C ₁₁ H ₁₀ Cl ₆ O ₂ (386.9)	Ber. 34.15 Gef. 34.35	2.60 2.54	54.98 54.99	8.27 8.43	
1-[β-Chlor-äthoxy]- (3c)	54–55° (95)	135–145°/0.08 1.5490	C ₁₁ H ₉ Cl ₇ O ₂ (421.4)	Ber. 31.36 Gef. 31.85	2.15 2.25	58.90 58.62	7.59 6.80	
1-Propoxy- (3d)	(100)	1.5345	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₆ O ₂ (401.0)	Ber. 35.95 Gef. 35.37	3.02 2.84	53.05 53.65	7.98 8.03	
1-Allyloxy- (3e)	(94)	115–120°/0.01 1.5431	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆ O ₂ (398.9)	Ber. 36.13 Gef. 35.84	2.53 2.54	53.32 52.85	8.02 8.24	
1-[Propin-(2)-yloxy]- (3f)	68.5–70° (76)	147°/0.1 1.5510	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O ₂ (396.9)	Ber. 36.31 Gef. 36.06	2.03 2.03	53.59 53.63	8.06 8.02	
1-[γ-Chlor-α-äthyl-propoxy]- (3g)	121.5–122° (52)	215–225°/1.0 1.5340	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₇ O ₂ (464.0)	Ber. 36.28 Gef. 36.30	3.26 3.76	53.55 53.20	6.90 7.12	
1-Phenoxy- (3h)	117.5–118° (70)	170–180°/0.01	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₆ O ₂ (435.0)	Ber. 41.42 Gef. 41.03	2.32 2.69	48.90 48.82	7.36 7.08	
1-Äthylmercapto- (3i)	59° (87)	110–120°/0.02 1.5668	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₆ OS (403.0)	Ber. 32.79 Gef. 33.04	2.50 2.43	52.79 52.79	3.97 4.11	7.95 7.86
1-Phenylmercapto- (3j)	102–104° (70)		C ₁₅ H ₁₀ Cl ₆ OS (451.0)	Ber. 39.95 Gef. 40.05	2.23 2.37	47.16 47.76	3.55 3.31	7.11 6.42

¹⁵⁾ Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Schmp. wurden mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Totoli bestimmt.

Allgemeine Vorschrift: Man erhitzte 10 mMol **2** mit einem 5–10 molaren Überschuß an *Methanol, Äthanol, Äthylenchlorhydrin, Propanol, Allylalkohol, Propargylalkohol, 1-Chlorpentanol-(3)¹⁶⁾, *Phenol, Äthyl- oder Phenylmercaptan* mehrere Stdn. auf dem Wasserbad und dampfte den überschüss. Reaktionspartner i. Vak. ab. Die Umsetzung von **2** mit Äthylmercaptan erfolgte im Bombenrohr. Der in den meisten Fällen zunächst ölige Rückstand wurde durch Hochvakuumdestillation im Säbelkolben oder durch Kristallisation gereinigt. Die Destillate von **3f**, **3g**, **3h** und **3i** kristallisierten alsbald durch.*

*1-Pyridinio-bromide 4a—f*¹⁷⁾ des 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7.8.9-tetrahydro-phthalans (1) (Tab. 2)

Tab. 2. Aus **2** dargestellte 1-Pyridinio-bromide

N-[4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanyl-(1)]-	Reakt.-Zeit (Stdn.)	Schmp. (Zers.) ^{a)} (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen					
				C	H	Br	Cl	N	O
-pyridiniumbromid (4a)	1	235–236° (91)	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₆ NO]Br (500.9)	Ber. 33.57 Gef. 33.61	2.01 1.96	15.96 15.99	42.47 42.59	2.80 2.77	3.19 3.24
-2-methyl-pyridiniumbromid (4b)	10	228–228.5° (80)	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₆ NO]Br (514.9)	Ber. 34.99 Gef. 34.67	2.35 2.32	15.52 15.41	41.31 41.48	2.72 3.06	3.11 2.82
-3-methyl-pyridiniumbromid (4c)	8	220–221° (84.5)	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₆ NO]Br (514.9)	Ber. 34.99 Gef. 34.91	2.35 2.53	15.52 15.68	41.31 41.42	2.72 2.42	3.11 3.22
-4-methyl-pyridiniumbromid (4d)	8	270° (82)	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₆ NO]Br (514.9)	Ber. 34.99 Gef. 34.96	2.35 2.26	15.52 15.40	41.31 41.21	2.72 2.92	3.11 3.19
-2.4-dimethyl-pyridiniumbromid (4e)	63	223° (80)	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₆ NO]Br (528.9)	Ber. 36.33 Gef. 36.25	2.67 2.87	15.11 14.99	40.22 40.16	2.65 2.46	3.02 3.20
-2.5-dimethyl-pyridiniumbromid (4f)	63	215–215.5° (77.2)	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₆ NO]Br (528.9)	Ber. 36.33 Gef. 36.42	2.67 2.71	15.11 15.24	40.22 40.11	2.65 2.82	3.02 3.12

^{a)} Die in l. c.⁹⁾ angegebenen höheren Mikro-Schmp. wurden mit dem Monoskop IV der Firma K. Bock, Frankfurt/Main, gefunden.

Allgemeine Vorschrift: Man erhitzte 20.0 g (47.5 mMol) **2** mit 50 ccm absol. *Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2.4-Dimethyl- oder 2.5-Dimethyl-pyridin* im Bombenrohr auf 100 bis 110°. Nach Abkühlen auf 0° wurden die *Bromide* abgesaugt und aus *Methanol/Äther* umkristallisiert.

4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1-hydroxy-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (**5**)

a) *Mit Pyridin:* 42.3 g (100 mMol) **2** wurden mit 50 ccm *Pyridin* und 6 ccm *Wasser* 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann goß man in 500 ccm *Wasser*, worauf sich ein Öl abschied, das nach Anreiben sofort durchkristallisierte. Nach Absaugen und Waschen mit *Wasser* erhielt man 43.7 g feuchtes, pyridinhaltiges Kristallisat. Aus 200 ccm *Petroläther* harte, farblose Kristalle mit weitem Schmelzbereich von 50–76°. Nach eintägigem Trocknen über P₂O₅ i. Hochvak. war das *Pyridin* entfernt und der Schmp. lag nun bei 235°. Ausb. 30.6 g (85.2%).

b) *Mit Silbercarbonat:* 15.0 g (35.4 mMol) **2** in 30 ccm trockenem *Aceton* wurden mit 2 ccm *Wasser* versetzt und unter Rühren portionsweise 10 g *Silbercarbonat* zugegeben. Unter leichter Erwärmung bildete sich *Kohlendioxid*. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung erwärmte man noch 1/2 Stde. und goß nach Filtrieren in 300 ccm *Wasser*. Nach 12stdg. Stehenlassen im Eisschrank hatte sich ein hochviskoses Öl abgeschieden, das nach Anreiben durchkristallisierte. Ausb. 7.8 g (61 %), Schmp. 235°.

C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₂ (358.9)	Ber.	C 30.12	H 1.69	Cl 59.28	O 8.91
	Gef. nach a)	C 30.48	H 1.81	Cl 59.46	O 8.52
	Gef. nach b)	C 29.85	H 1.40	Cl 58.97	O 8.72

¹⁶⁾ E. Fourneau und P. Ramart-Lucas, Bull. Soc. chim. France [4] 25, 366 (1919).

¹⁷⁾ Die Pyridiniumsalze **4a** bis **4f** wiesen im Sporenteilmtest (Phytopathology 33, 627 (1943) und 37, 354 (1947)) eine fungizide Wirksamkeit gegen *Alternaria tenuis* auf.

1-O-Acylderivate 7a–e des 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1-hydroxy-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalans (5) (Tab. 3)

Tab. 3. Dargestellte 1-O-Acylderivate von 5

-4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
			C	H	Cl	N	O
1-Acetoxy- (7a)	129–130° ^{a)} (85)	C ₁₁ H ₈ Cl ₆ O ₃ (400.9)	Ber. 32.96 Gef. 33.01	2.01 2.12	53.06 53.15		11.97 11.85
1-Chloracetoxy- (7b)	89–90° ^{a)} (76)	C ₁₁ H ₇ Cl ₇ O ₃ (435.3)	Ber. 30.35 Gef. 30.79	1.62 1.69	57.00 57.05		11.03 10.43
1-Benzoyloxy- (7c)	130–133° ^{b)} (Subl.) (87)	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₆ O ₃ (463.0)	Ber. 41.51 Gef. 41.87	2.18 2.29	45.94 45.74		10.37 10.28
1-[4-Nitro-benzoyloxy]- (7d)	223.5–224° ^{c)} (92)	C ₁₆ H ₈ Cl ₆ NO ₅ (508.0)	Ber. 37.83 Gef. 38.02	1.78 1.62	41.88 41.66	2.76 2.58	15.75 15.25
1-[3.5-Dinitro-benzoyloxy]- (7e)	227.5–228° ^{c)} (70.5)	C ₁₆ H ₆ Cl ₆ N ₂ O ₇ (553.0)	Ber. 34.75 Gef. 34.73	1.46 1.41	38.47 38.36	5.07 5.23	20.25 20.03

a) Aus Petroläther. b) Aus Äthanol. c) Aus Benzol.

Allgemeine Methode: 10.8 g (30 mMol) 5 wurden in 20 ccm absol. Benzol langsam mit einer Lösung von 30 mMol Acetyl-, Chloracetyl-, Benzoyl-, 4-Nitro-benzoyl- oder 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Benzol und 2.5 g wasserfreiem Pyridin in Benzol versetzt. Danach wurde mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, die Benzolschicht abgetrennt und aufgearbeitet.

4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1-acetoxy-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (7a) aus 2: 8.4 g (192 mMol) 2 und 20.5 g (201 mMol) Acetanhydrid wurden 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man befreite i. Vak. vom überschüss. Acetanhydrid und kristallisierte den Rückstand aus Petroläther. Ausb. 7.0 g (87%) 7a vom Schmp. 129–130°, Misch-Schmp. mit 7a aus 5 129–130°.

C₁₁H₈Cl₆O₃ (400.9) Ber. C 32.96 H 2.01 Cl 53.06 O 11.97
Gef. C 33.07 H 2.31 Cl 53.11 O 11.81

4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1-methoxy-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (3a) aus 5: In die Lösung von 10.8 g (30 mMol) 5 in 50 ccm Methanol wurde trockener Chlorwasserstoff geleitet. Man erhitzte 1 Stde. zum Sieden und ließ über Nacht im Eisschrank stehen. Nach Absaugen und Trocknen auf Ton wurden 10.4 g (92.5%) erhalten. Schmp. 94°. Die Verbindung zeigt mit aus 2 hergestelltem 3a keine Schmp.-Depression.

C₁₀H₈Cl₆O₂ (372.9) Ber. C 32.51 H 2.16 Cl 57.05 O 8.58
Gef. C 32.07 H 2.15 Cl 57.07 O 8.74

Äthyl-[4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanyl-(1)]-kohlenäure-ester (8): 10.8 g (30 mMol) 5 wurden in 25 ccm absol. Benzol unter Zusatz von 2.5 g wasserfreiem Pyridin mit 3.3 g (30 mMol) Chlorameisensäure-äthylester in 20 ccm absol. Benzol versetzt. Nach 15 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad wurde aufgearbeitet. Man erhielt 10.3 g (80%) 8. Schmp. 110–111° (aus Äthanol/Petroläther).

C₁₂H₁₀Cl₆O₄ (430.9) Ber. C 33.45 H 2.34 Cl 49.36 O 14.85
Gef. C 33.29 H 2.33 Cl 49.43 O 14.82

1-Anilino-Derivate 9a–d des 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalans (1) (Tab. 4)

Allgemeine Vorschrift: Man erhitzte 14.4 g (40 mMol) 5 mit der äquimolaren Menge an *p*-Toluidin, *o*-Anisidin, *p*-Anisidin oder *p*-Phenetidin entweder direkt im Schmelzverfahren oder gelöst in Xylol unter azeotropem Auskreisen des Reaktionswassers. Nach der Reaktion wurden die festen Reaktionsprodukte durch Verreiben mit 5*n* HCl von der überschüss. Base befreit und die mit Wasser gewaschenen Filtratrückstände durch Kristallisation aus Petroläther gereinigt.

Tab. 4. Dargestellte 1-Anilino-Derivate von I

<i>N</i> -[4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanyl-(1)]-	Verfahren	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
				C	H	Cl	N	O
<i>p</i> -toluidin (9a)	15 Min. auf 160°	131.5–132° (93)	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₆ NO (448.0)	Ber. 42.90 Gef. 43.13	2.92 2.89	47.48 47.32	3.13 3.16	3.57 3.81
<i>o</i> -anisidin (9b)	10 Stdn. in Xylol	200.5–201.5° (47.4)	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₆ NO ₂ (464.0)	Ber. 41.42 Gef. 41.50	2.82 2.83	45.84 45.46	3.02 2.94	6.90 6.81
<i>p</i> -anisidin (9c)	8 Stdn. in Xylol	151–151.5° (78.6)	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₆ NO ₂ (464.0)	Ber. 41.42 Gef. 41.33	2.82 2.87	45.84 45.73	3.02 2.99	6.90 7.10
<i>p</i> -phenetid (9d)	10 Min. auf 180°	121–121.5° (80.5)	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₆ NO ₂ (478.0)	Ber. 42.72 Gef. 42.96	3.16 3.01	44.50 44.54	2.93 3.03	6.69 6.85

N-[*o*-Methoxy-phenyl]-*N*-[4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanyl-(1)]-acetamid (9b, *N*Ac statt NH): Zur Lösung von 0.93 g (2 mMol) 9b in je 10 ccm absol. Pyridin und Benzol gab man tropfenweise 1 ccm *Acetylchlorid*¹⁸⁾, erwärmte kurz auf dem Wasserbad und goß in Wasser. Aus der Benzolschicht erhielt man nach Eindampfen 0.73 g des *N*-Acetylprodukts vom Schmp. 190–191°.

C₁₈H₁₅Cl₆NO₃ (506.1) Ber. C 42.72 H 2.99 Cl 42.04 N 2.77 O 9.48
Gef. C 42.79 H 3.08 Cl 41.95 N 2.90 O 9.66

α -[4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanyl-(1)-amino]-carbon-säure-äthylester 10a–d (Tab. 5)

Tab. 5. Dargestellte *N*-Phthalanyl- α -amino-carbonsäureester 10

α -[4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanyl-(1)-amino]-	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
			C	H	Cl	N	O
-essigsäure-äthylester (10a)	97–97.5° (84.4)	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₆ NO ₃ (444.0)	Ber. 35.17 Gef. 35.15	2.95 2.94	47.91 47.82	3.16 3.05	10.81 10.72
-propionsäure-äthylester (10b)	123–124° (54.6)	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₆ NO ₃ (458.0)	Ber. 36.72 Gef. 36.55	3.30 3.43	46.44 46.32	3.06 2.95	10.48 10.32
-buttersäure-äthylester (10c)	97–97.5° (42)	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₆ NO ₃ (472.0)	Ber. 38.17 Gef. 38.02	3.63 3.60	45.06 45.33	2.97 2.81	10.17 10.02
-isobutter-säure-äthylester (10d)	77.5–78° (52)	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₆ NO ₃ (472.0)	Ber. 38.17 Gef. 38.25	3.63 3.77	45.06 44.84	2.97 3.00	10.17 10.23

Allgemeine Vorschrift: Man erhitzte 14.4 g (40 mMol) 5 in Xylol mit der 1.5 molaren Menge *Glycin*-¹⁹⁾, *Alanin*-, α -*Amino-buttersäure*-²⁰⁾ oder α -*Amino-isobuttersäure-äthylester*²¹⁾ unter 6–8 stdg. Auskreisen des gebildeten Reaktionswassers. Nach Abdampfen des Xylols i. Vak. wurde der Rückstand aus Benzin umkristallisiert.

Bis-[4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-phthalanyl-(1)]-äther (6)

a) Aus 2 und *Essigsäure*: 4.2 g (10 mMol) 2 und 20 ccm 90-proz. *Essigsäure* wurden 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Über Nacht schied sich 0.4 g 6 in feinen Nadeln vom Schmp. 294–295° (Zers.) aus.

C₁₈H₁₀Cl₁₂O₃ (699.7) Ber. C 30.90 H 1.44 Cl 60.80 O 6.86
Gef. C 31.26 H 1.77 Cl 60.28 O 6.69

18) R. L. Shriner and R. C. Fuson, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 3. Edit., S. 177, John Wiley and Sons, Inc., London 1948.

19) Th. Curtius und F. Göbel, *J. prakt. Chem.* [2] 37, 159 (1888).

20) E. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34, 443 (1901).

21) A. L. Barker und G. S. Skinner, *J. Amer. chem. Soc.* 46, 405 (1924).

b) *Aus 5*: 10.8 g (30 mMol) **5**, 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure und 100 ccm absol. Toluol erhitzte man 2 Stdn. in einer Dehydratisierungsapparatur unter Auskreisen von 0.25 ccm Wasser. Aus der mit A-Kohle aufgehellten Lösung fielen über Nacht 9.1 g (87%) **6** vom Schmp. 294–295° (Zers.) (aus Essigsäure) an. Die Substanz zeigte mit **6** aus **2** keine Schmp.-Depression.

Gef. C 30.93 H 1.51 Cl 60.65 O 6.96

c) *Aus 10a*: 1.0 g schmelzpunktrees **10a** wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man ließ erkalten, filtrierte den sich bildenden Bodensatz (0.6 g) ab und kristallisierte zweimal aus Eisessig: 40 mg **6** vom Schmp. 293–294° (Zers.). Die Substanz zeigte mit **6** aus **2** oder **5** keine Schmp.-Depression.

Gef. C 30.86 H 1.65 Cl 60.48 O 7.02

[398/66]