

Karl Heinz Büchel*) und Apollonio Conte**)

Cyclodien-Insektizide, V¹⁾

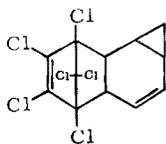
Über Siebenring-Homologe in der Chlordanreihe

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

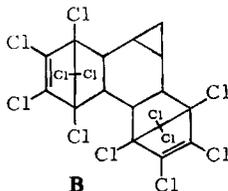
(Eingegangen am 17. September 1966)

Durch Diels-Alder-Addition von Cycloheptatrien (CHT) und Cycloheptadien (CHD) an Hexachlorcyclopentadien (HCP) erhält man Tricyclododecene bzw. Siebenring-Homologe des Chlordens und weitere Produkte, deren Struktur durch Reaktionen und UV- sowie NMR-Spektren bewiesen wird. Die Addition von Dialkoxy-tetrachlor-cyclopentadien an CHT liefert ebenfalls ein Siebenring-Analoges des Chlordens. Eine Reihe von Reaktionen und Folgeprodukten der Chlorden-Homologen werden beschrieben und die insektiziden Eigenschaften einiger Verbindungen diskutiert.

Chlorden²⁾ ist das Ausgangsprodukt einer Reihe von interessanten insektiziden Wirkstoffen, wie z. B. Chlordan³⁾, Heptachlor⁴⁾ oder Dihydroheptachlor⁵⁾. Wir interessierten uns für die cyclischen Vinylgen des Chlordens und deren Folgeprodukte, die ausgehend von Cycloheptatrien bzw. -dien (CHT bzw. CHD) und Hexachlorcyclopentadien (HCP) zugänglich sein sollten. Nach Alder und Jakobs⁶⁾ reagiert CHT mit Philodienen in der Norcaradienform. Kürzlich berichtete Fray⁷⁾ über die Addition von CHT an HCP und formulierte die Reaktionsprodukte aus der Norcaradienform von CHT (A und B). Unabhängig davon untersuchten wir die gleiche Reaktion, wobei wir jedoch zu anderen Ergebnissen gelangten.



A



B

*) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium

***) Neue Anschrift: Röhm & Haas, Darmstadt.

1) IV. Mitteil.: K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, Chem. Ber. 99, 421 (1966).

2) 4.5.6.7.8.8-Hexachlor-4.7-methano-3a.4.7.7a-tetrahydro-inden erhält man durch Diels-Alder-Addition von Hexachlorcyclopentadien an Cyclopentadien, R. Riemschneider, Chem. Ber. 89, 2697 (1956).

3) J. Hyman, Engl. Pat. 618432, C. A. 43, 5796 (1949).

4) H. Bluestone, R. E. Lidov, J. H. Knaus und P. W. Howerton, Amer. Pat. 2576666 vom 27. 11. 1951, C. A. 46, 6316f (1952).

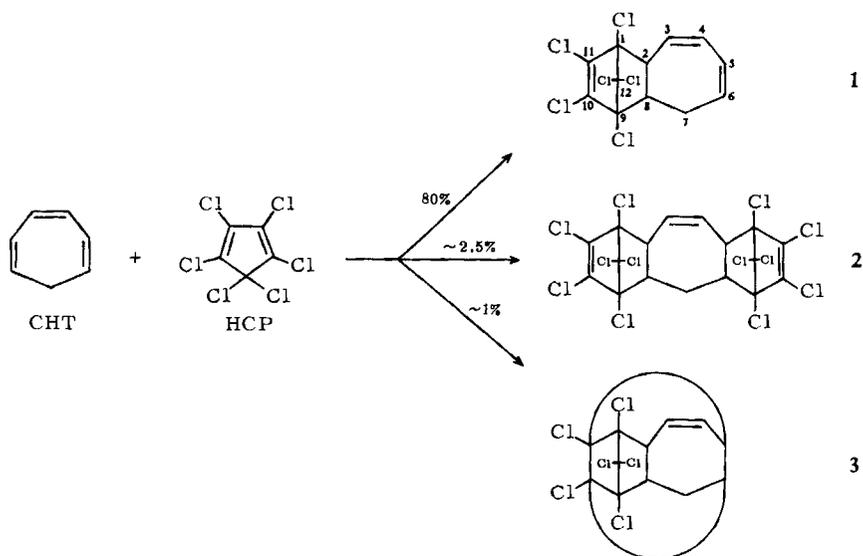
5) K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, Chem. Ber. 99, 405 (1966).

6) K. Alder und G. Jakobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953). Das Vorliegen der Norcaradienform konnten wir auch durch NMR-Spektren bestätigen.

7) G. J. Fray, J. chem. Soc. [London] 1963, 4284.

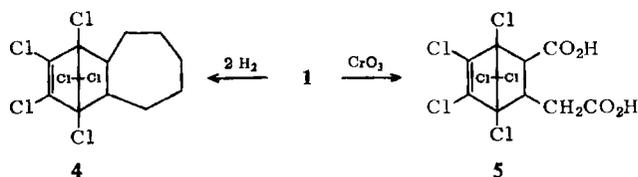
Cycloheptatrien-Addukte mit Hexachlorcyclopentadien

Bei der Reaktion von überschüssigem CHT mit HCP bei 130° bildet sich zu 80% eine Verbindung **1** vom Schmp. 94,5° neben geringen Mengen eines Isomeren **3** vom Schmp. 254° und eines Produktes **2** vom Schmp. 303°, die aus der Mutterlauge von **1** isoliert werden können.



Für die Strukturen der Verbindungen **1**, **2** und **3**⁸⁾ fanden wir folgende Beweise:

1. Die Hydrierung von **1** gibt nach Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff das bekannte Tricyclododecan **4**⁹⁾. **4** bildet sich auch bei der Hydrierung von **19**, das aus Cycloheptadien und HCP erhalten wird (s. Formelschema S. 867).



2. Durch Oxydation von **1** mit CrO_3 erhält man die bekannte Dicarbonsäure **5**¹⁰⁾.

3. **1** wird nicht durch *N*-Brom-succinimid bromiert, ein Hinweis auf das Vorliegen einer konjugierten Doppelbindung im Cycloheptadienring¹¹⁾.

⁸⁾ Die Verbindungen **1** und **2** entsprechen in allen physikalischen Eigenschaften den Produkten **A** und **B** von Fray⁷⁾.

⁹⁾ K. Ziegler und H. Froitzheim-Kühlhorn, Liebigs Ann. Chem. **589**, 157 (1956).

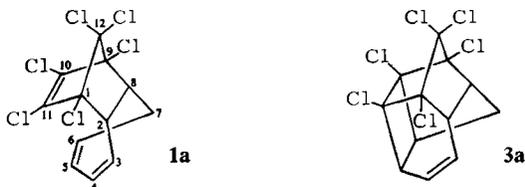
¹⁰⁾ R. Riemschneider, Chem. Ber. **89**, 2697 (1959).

¹¹⁾ L. Horner und E. H. Winkelmann, Neuere Methoden der präparat. organ. Chemie, Band III, S. 112, Verlag Chemie, Weinheim 1961.

4. Das UV-Spektrum von **1** (λ_{\max} 216 m μ , $\epsilon = 13800$) steht in Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines konjugierten Diens, in welchem die Doppelbindungen nicht koplanar angeordnet sind. Das Dreiding-Modell von **1** bestätigt diese Auffassung.

5. Das NMR-Spektrum von **1** zeigt drei Signalgruppen, die folgender Protonenverteilung entsprechen: zwei Methylenprotonen bei $\tau^{12)} = 7.2-8.2$, zwei tertiäre Brückenprotonen bei $\tau = 6.1-6.7$ und vier olefinische Protonen bei $\tau = 3.9-4.1$.

6. Die Verbindung **3** bildet sich leicht aus **1**, z. B. durch Erhitzen in Dimethylformamid oder Xylol, was durch die vorgeschlagenen Stereo-Formeln **1a** und **3a** veranschaulicht wird.



7. Die Käfigstruktur von **3a** wird weiterhin unterstützt durch das UV-Spektrum (λ_{\max} 200 m μ , $\epsilon = 4428$), das die Abwesenheit einer konjugierten Doppelbindung anzeigt sowie durch das NMR-Spektrum. Letzteres zeigt drei Signalgruppen: zwei Methylenprotonen bei $\tau = 7.3-8.5$, vier tertiäre Protonen bei $\tau = 6.0-7.3$ und zwei olefinische Protonen bei $\tau = 3.0-4.3$.

8. Für die Struktur **2** spricht die leichte Bildung von **2** aus **1** und HCP sowie aus CHT + HCP im Verhältnis 1 : 2.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß CHT mit HCP als Dienophil über eine der Methylengruppe benachbarte Doppelbindung zu einem Tricyclododecatrien-(3.5.10)-Gerüst reagiert. Ein zu **1** isomeres Produkt mit den Doppelbindungen in 3.6.10-Stellung konnte nicht nachgewiesen werden.

1 ist ein cyclisches Vinyloges des Chlordens. Wir haben daher eine Reihe Additions- und Substitutionsderivate dieser Verbindung hergestellt, wie nachfolgendes Reaktionsschema zeigt.

Für die Additionsreaktion von Halogen an **1** nehmen wir wegen der größeren Reaktivität der 5-Doppelbindung 1.2-Addition an (Verb. **8** und **9**). Im Falle der J_2/CH_3CO_2Ag -Addition¹³⁾ (Verb. **7**) sollte das elektrophile Jod[⊕] in Stellung 6 eintreten. Das gleiche gilt für die Position der Nitrogruppe in Verb. **14** nach Anlagerung von HNO_3 an 1¹⁴⁾. Verb. **12** bildet sich bei Einwirkung von HNO_3 ($d = 1.2$) auf **1**. Das IR-Spektrum zeigt neben OH- und NO_2 - auch eine $C=O$ -Absorptionsbande an, die auf eine Oxydation einer Doppelbindung zu einem Diketon¹⁵⁾ schließen läßt. Durch Reduktion mit Zink in Essigsäure¹⁶⁾ lassen sich die Chloratome der Methylengruppe in **1** entfernen (**17**). Unter den gleichen Bedingungen bildet sich aus dem Bis-Addukt **2** das Nonachlorprodukt **18**.

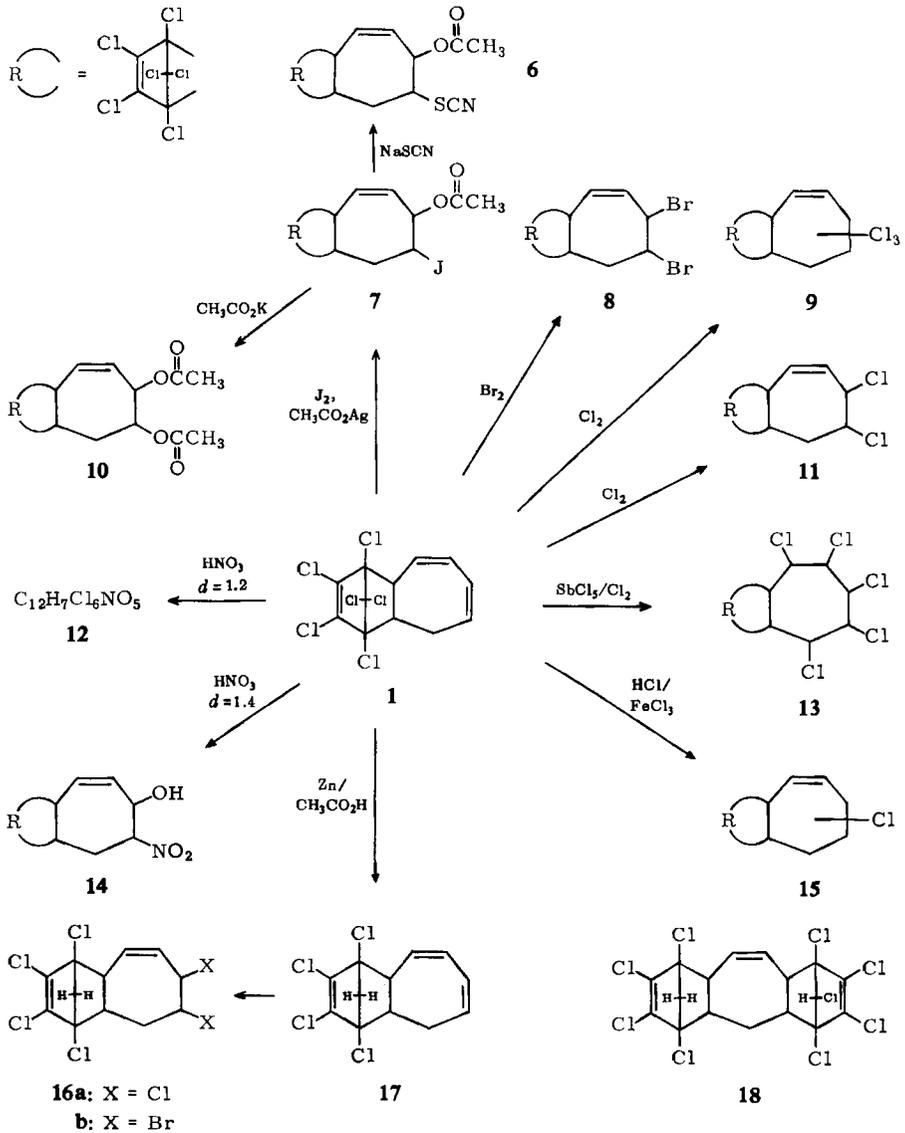
¹²⁾ Definition von τ : G. V. Dyke Tiers, J. phys. Chem. **62**, 1151 (1958).

¹³⁾ L. Birkenbach, J. Goubeau und L. Berninger, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1339 (1932).

¹⁴⁾ H. Wieland und E. Sakellarios, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 203 (1920).

¹⁵⁾ K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1530 (1953), s. dort Verb. XIII.

¹⁶⁾ A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. **88**, 2007 (1955).

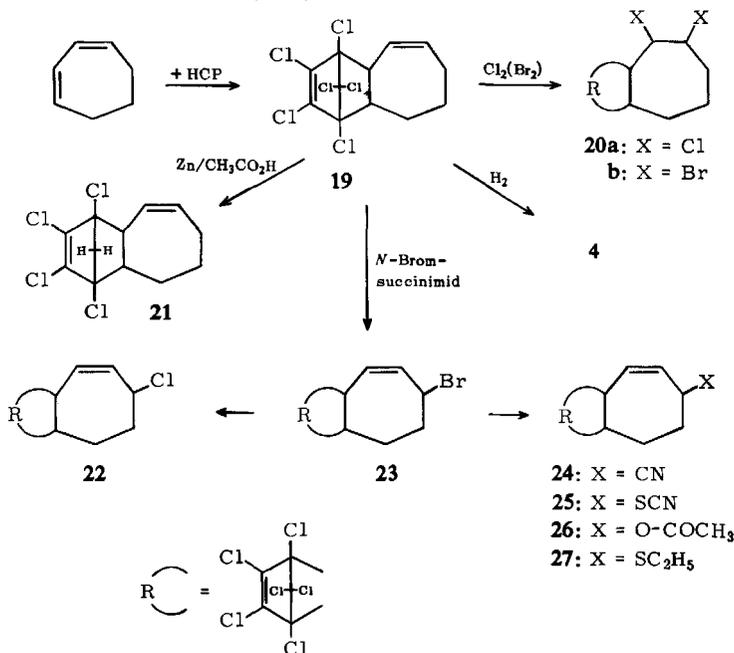


Cycloheptadien-Addukte mit Hexachlorcyclopentadien

Durch Addition von Cycloheptadien an HCP in siedendem Xylol erhält man das Chlorden-Homologe **19**. Im folgenden Reaktionsschema sind eine Reihe von **19** abgeleiteter Verbindungen aufgeführt.

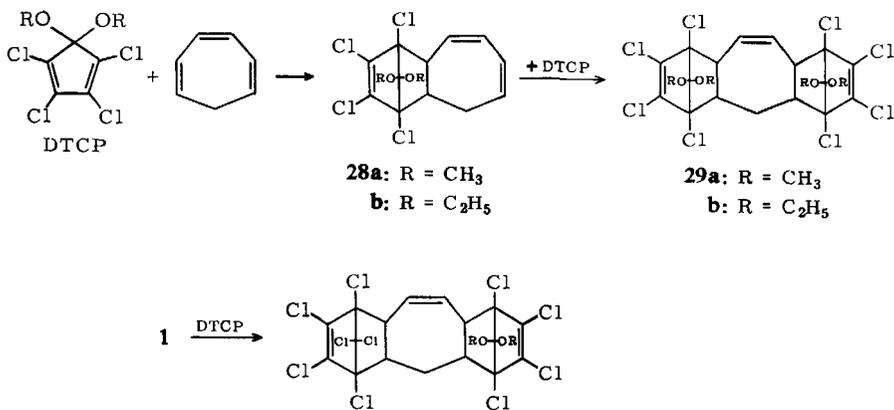
Durch Addition von Halogenen erhält man im Falle der Verbindung **20a** ein Homologes des Chlordans. Das durch Allylbromierung erhaltene Bromid **23** läßt sich mit HCl/FeCl_3 zu einem Homologen (**22**) des Insektizids Heptachlor umsetzen. Die

Stellung der Substituenten im Cycloheptan- bzw. Cyclohepten-Ring in *exo*- oder *endo*-Richtung zur Ringverknüpfung wurde nicht bestimmt.



Addukte mit Dialkoxy-tetrachlor-cyclopentadien

Durch Addition von Cycloheptatrien an 5,5-Dialkoxy-tetrachlor-cyclopentadien (DTCP)¹⁷ bei 120° im Verhältnis 1 : 1 erhält man ein flüssiges Diels-Alder-Addukt **28**. Ein Molverhältnis 1 : 2 liefert das Bis-Addukt **29**, das sich auch aus **28** und DTCP bildet. Die Strukturen von **28** und **29** werden gestützt durch Vergleich der UV- und IR-Spektren mit **1** und **2**. **1** reagiert mit DTCP zu dem Bis-Addukt **30**.



30

¹⁷⁾ J. S. Newcomer und E. T. McBee, J. Amer. chem. Soc. 71, 946 (1949).

Insektizide Eigenschaften

Obwohl Homologe des Chlordens (**4**, **19**) ähnlich insektizid sind wie Chlorden, die Grundsubstanz der Chlordanreihe, sind alle davon abgeleiteten 7-Ring-Derivate wesentlich weniger wirksam als die entsprechenden Verbindungen des Indan-Systems. Die Tabelle bringt einige Vergleichsdaten:

Insektizide Eigenschaften einiger Tricyclododecaene

Substanz	LD ₅₀ <i>Aedes aegypti</i> Larven (ppm) ¹⁸⁾	LD ₅₀ <i>Musca domestica</i> (γ /g Fliege ♀) ¹⁹⁾
α -Chlordan	0.27	11
β -Chlordan	0.12	4
Chlorden	1.5	50
Produkt 4	1.4	74
Produkt 19	1.0	100
Produkt 8	3.0	240
11 (Chlordan-Vinyloges)	4.2	200
20a (Chlordan-Homologes)	3.0	100
22 (Heptachlor-Homologes)	> 5.0	> 250

Als Ursache für die geringe insektizide Wirksamkeit ist möglicherweise die Unsymmetrie des Tricyclododecaen-Gerüsts anzuführen. Auf die Bedeutung eines Symmetrie-Prinzips hatten wir früher schon hingewiesen^{5,20)}. Auch die vergleichende Betrachtung der molekularen Topographie von Cyclodien-Insektiziden nach *Soloway*²¹⁾ zeigt ungünstige Verhältnisse für die Siebenring-Homologen. Außerdem ist der Siebenring im Vergleich zu dem gespannten Cyclopentanring der Chlorden-Derivate z. B. durch zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade wesentlich beweglicher. Das bedeutet eine schlechtere Fixierung des Moleküls am Angriffspunkt der biologischen Aktivität.

Beschreibung der Versuche

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die H-NMR-Messungen in CCl₄ und CS₂ mit Tetramethylsilan als innerem Standard wurden mit einem Varian A 60 und einem KIS 90 MHz (Trüb-Täuber) durchgeführt. Die C,H-Analysenwerte wurden mit einem druckenden C,H,N-Automaten²²⁾ bestimmt. Die UV-Spektren wurden in Methanol, die IR-Spektren in KBr oder — bei Flüssigkeiten — als Film gemessen.

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecatrien-(3.5.10)(**1**), 1.6.7.8.9.13.14.15.16.16.17.17-Dodecachlor-pentacyclo[11.2.1.16.9.0^{2.12.0^{5.10}}]heptadecatrien-(3.7.14) (**2**) und 1.9.10.11.12.12-Hexachlor-tetracyclo[7.2.1.0^{2.8.0^{5.11.0^{6.10}}}]dodecen-(3) (**3**): Ein Gemisch von 273 g (1.0 Mol) Hexachlorcyclopentadien und 276 g (3.0 Mol) Cycloheptatrien, beide frisch destilliert, wird 10 Stdn. bei 125–130° (Innentemperatur) unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Cycloheptatrien wird abdestilliert und der Rückstand erst aus heißem Äthanol und dann aus CCl₄ umkristallisiert. Man erhält 295 g **1** (80%), Schmp. 93.5–94.5°.

UV: λ_{\max} 216 m μ . (log ϵ = 4.13). IR: ν_{C-C} 1608/cm.

C₁₂H₈Cl₆ (364.9) Ber. C 39.50 H 2.21 Cl 58.30 Gef. C 39.58 H 2.46 Cl 57.97

¹⁸⁾ Ausführung der Mosquito-Teste vgl. I. c.⁵⁾, dort Fußnote¹⁸⁾.

¹⁹⁾ Für die Bestimmung danken wir Herrn J. C. Felton, Shell Research Ltd., Woodstock Laboratories, Kent, England.

²⁰⁾ K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, Chem. Ber. **99**, 411 u. 426 (1966).

²¹⁾ S. B. Soloway, Advances Pest Control Res. **6**, 85, 94 (1965).

²²⁾ H. Weitkamp und F. Korte, Chemie-Ing.-Techn. **35**, 429 (1963).

Die nach einiger Zeit aus dem Filtrat ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert. Man erhält 16 g **2** (2.5%), Schmp. 303° (Zers.).

UV: λ_{max} 211 m μ ($\log \epsilon = 4.17$). IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1588/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_{12}$ (637.7) Ber. C 31.29 H 1.26 Cl 67.70 Gef. C 31.03 H 1.29 Cl 67.53

Aus der Mutterlauge werden durch Säulenchromatographie (s. u.) 3.6 g **3** (1%) isoliert. Schmp. 254°.

UV: λ_{max} 200 m μ ($\log \epsilon = 3.64$). IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1635/cm (sehr schwach).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$ (364.9) Ber. C 39.50 H 2.21 Cl 58.29 Gef. C 39.90 H 2.30 Cl 57.90

1.6.7.8.9.13.14.15.16.16.17.17-Dodecachlor-pentacyclo[11.2.1.16.9.02.12.05.10]heptadecatrien-(3.7.14) (**2**)

a) Ein Gemisch von 9.2 g (0.10 Mol) *Cycloheptatrien* und 54.6 g (0.20 Mol) *Hexachlorcyclopentadien*, beide frisch destilliert, wird bei 175° 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit Methanol aufgeschlämmt und abfiltriert. Farblose Kristalle aus Chloroform/Methanol. Ausb. 40 g (62%), Schmp. 303° (Zers.).

b) Ein Gemisch von 3.6 g (0.01 Mol) **1** und 2.7 g (0.01 Mol) *Hexachlorcyclopentadien* wird 45 Min. bei 175° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 5.0 g (80%), Schmp. 303° (Zers.).

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-tetracyclo[7.2.1.02.8.05.11.06.10]dodecen-(3) (**3**): 18.2 g **1** werden in 35 ccm absol. Xylol (oder Dimethylformamid) 70 Stdn. bei 140–180° erhitzt. Nach Erkalten wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand dünnschichtchromatographisch untersucht. 65–75% **1** haben sich in **3** umgewandelt. Die Ausb. ist von der Temperatur und der Reaktionsdauer abhängig. Die Trennung erfolgt durch Säulenchromatographie (Säulenhöhe: 800 mm, Durchmesser: 30 mm, Adsorptionsmittel: Silicagel „Merck“ 0.2–0.5 mm, Eluent: Cyclohexan). Zuerst wird **1**, dann **3** eluiert. Farblose Kristalle von **3**, Schmp. 254°.

Dünnschichtchromatographie von **1**, **2** und **3**

Herstellung der Platten: 30 g Kieselgel-G werden mit 60 ccm Wasser und 3 ccm Fluorescein-natrium-Lösung 1–1.5 Min. verrieben. Die Suspension wird mit dem Desaga-Streichgerät ausgestrichen (Schichtdicke 250 μ), die Platten werden nach 5 Min. Abbindezeit 1 Stde. bei 100° getrocknet.

Fluorescein-natrium-Lösung: 2.0 g Fluorescein „Merck“ werden in 1.2 ccm 0.1 *n* NaOH gelöst, mit Wasser auf 60 ccm aufgefüllt und filtriert.

Dünnschichtchromatographie: Mit einer Hamilton-Spritze werden 3–5 μ l einer 2-proz. Lösung (Aceton) auf den Startpunkt gebracht und mit Cyclohexan/Chloroform (5:1) entwickelt. Die Komponenten lassen sich als rötliche Flecke unter einer UV-Lampe erkennen.

1 und *N-Brom-succinimid*: Ein Gemisch von 18.2 g (0.05 Mol) **1**, 9 g (0.05 Mol) *N-Brom-succinimid* und 0.1 g *Dibenzoylperoxid* in 50 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten werden die Ausgangsprodukte durch Abfiltrieren getrennt und quantitativ zurückgewonnen.

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-tricyclo[7.2.1.02.8]dodecen-(10) (**4**): 18.2 g (0.05 Mol) **1** werden in 200 ccm *n*-Hexan mit 1 g Palladium auf Aktivkohle unter Schütteln hydriert. Nach 1/2 Stde. sind 2.24 l Wasserstoff (2 Moläquivv.) aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es hinterbleiben in quantitat. Ausb. farblose Kristalle vom Schmp. 76.5–77.5° (Lit.⁹): 78–80°.

UV: λ_{max} 211 m μ ($\log \epsilon = 3.64$). IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1610/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_6$ (368.9) Ber. C 39.07 H 3.27 Cl 57.66 Gef. C 39.00 H 3.40 Cl 57.60

Oxydation von 1 zu 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-3-carboxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-essigsäure-(2) (5): Zu einer Lösung von 60 g CrO_3 in 97 g Schwefelsäure ($d = 1.84$) und 400 ccm Essigsäure werden 36.49 g (0.10 Mol) **1** spatelweise innerhalb von 1 Stde. bei 35–40° gegeben. Nach 2.5 Stdn. Rühren wird das Gemisch mit Wasser versetzt und mit $CHCl_3$ extrahiert. Der $CHCl_3$ -Rückstand wird in Kalilauge gelöst, filtriert, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der ölige Rückstand des Auszugs, der bei längerem Stehenlassen zum Teil kristallisiert, wird mit Ameisensäure angerieben; man saugt 16.5 g (40%) farblose Kristalle ab, Schmp. ab 210° (Lit.¹⁰); ab 200°).

$C_{10}H_6Cl_6O_4$ (402.9) Ber. C 29.81 H 1.50 Cl 52.80 Gef. C 29.60 H 1.00 Cl 53.00

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5-acetoxy-6-thiocyanato-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (6): Ein Gemisch von 26 g (0.047 Mol) **7**, 8.1 g (0.1 Mol) *Natriumrhodanid* und 150 ccm Diacetonalkohol wird 6 Stdn. unter Rühren bei 105–110° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Erkalten mit Wasser versetzt, mit n-Hexan extrahiert, der Auszug über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der viskose Rückstand i. Vak. bei 0.05 Torr entgast. Ausb. 15.7 g (70%).

$C_{15}H_{11}Cl_6NO_2S$ (482.1) Ber. C 37.37 H 2.30 N 2.90 Gef. C 37.20 H 2.60 N 2.50

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-6-jod-5-acetoxy-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (7): In eine Suspension von 27.5 g (0.16 Mol) *Silberacetat* in 250 ccm absol. Äther werden 20.2 g (0.08 Mol) *Jod* unter Rühren gegeben. Dem Gemisch werden 30.1 g (0.08 Mol) **1** in 100 ccm absol. Äther zugetropft. Nach 1/2 Stde. Erhitzen zum Sieden und Erkalten werden das Silberjodid und das nicht umgesetzte Silberacetat abfiltriert und das Filtrat eingengt. Farblose Kristalle vom Schmp. 160–161°, Ausb. 26.8 g (60%).

$C_{14}H_{11}Cl_6JO_2$ (550.8) Ber. C 30.53 H 2.01 Gef. C 30.40 H 2.30

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5.6-dibrom-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (8): Zu einer siedenden Lösung von 3.0 g (8.2 mMol) **1** in 15 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff werden innerhalb 1/2 Stde. 1.4 g *Brom* in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Es wird vom Lösungsmittel befreit und mit n-Hexan aufgeschlämmt. 4.0 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 144–145° (Lit.⁷): 144.5–145.5°).

$C_{12}H_8Br_2Cl_6$ (524.7) Ber. C 27.47 H 1.53 Gef. C 27.13 H 2.02

1.9.10.11.12.12.x.y.z-Nonachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (9): In 14.56 g (0.046 Mol) geschmolzenes **1** (ca. 95°) wird trockenes *Chlor* so eingeleitet, daß die innere Temperatur bis 155° steigt. Nach Abklingen der Wärmetönung wird die Chloreinleitung noch 1 Stde. bei 150° fortgesetzt, das Reaktionsgemisch dann in Äthanol aufgenommen, mit Aktiv-Kohle entfärbt und nach Abdestillieren des Äthanolis bei 0.05 Torr entgast. Gelbe, viskose Flüssigkeit. Ausb. 18 g (83%).

$C_{12}H_7Cl_9$ (470.3) Ber. C 30.64 H 1.50 Cl 67.85 Gef. C 30.70 H 1.80 Cl 68.20

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5.6-diacetoxy-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (10): Ein Gemisch von 18.3 g (30 mMol) **7**, 10 g geschmolzenem *Kaliumacetat* und 75 ccm absol. *Acetanhydrid* wird bei Rückfluß unter Rühren 2 Stdn. erhitzt. Nach Erkalten wird mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert, der äther. Auszug nach Trocknen über Na_2SO_4 verdampft, das zurückbleibende Öl entfärbt und i. Vak. bei 0.05 Torr entgast. 16 g (70%) gelbe Flüssigkeit.

$C_{16}H_{14}Cl_6O_4$ (483.0) Ber. C 39.79 H 2.92 Cl 44.04 Gef. C 40.20 H 3.30 Cl 43.60

1.5.6.9.10.11.12.12-Octachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (11): In 18.2 g (50 mMol) **1** in 60 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird trockenes *Chlor* bis zur Sättigung eingeleitet

(30 Min.). Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. 15.2 g (70%) gelbes viskoses Öl vom Sdp._{0.05} 155–160°.

$C_{12}H_8Cl_8$ (435.8) Ber. C 33.00 H 1.85 Cl 65.10 Gef. C 33.10 H 2.20 Cl 65.30

Reaktion von 1 mit HNO₃ (d = 1.26) zu 12: Ein Gemisch von 36.4 g (0.10 Mol) **1** und 291 ccm *Salpetersäure* (d = 1.26) wird 5 Stdn. bei einer Innentemp. von 90–100° erhitzt. (Beim Anspringen der Reaktion wird mit Eiswasser gekühlt.) Nach Erkalten wird die Salpetersäure dekantiert, die gelbbraune Masse mit Wasser gewaschen, fein zermahlen und mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Aus Tetrachlorkohlenstoff/n-Hexan gelbe Kristalle vom Schmp. 164–165°. Ausb. 36.2 g (80%).

UV: λ_{\max} 200 m μ (log ϵ = 3.92). IR: ν_{OH} 3200–3600; $\nu_{C=O}$ 1730; $\nu_{C=C}$ 1585; ν_{NO_2} 1555/cm.

$C_{12}H_7Cl_6NO_5$ (457.9) Ber. C 31.47 H 1.54 Cl 46.46 N 3.05
Gef. C 30.90 H 1.80 Cl 46.50 N 2.70

1.3.4.5.6.7.9.10.11.12.12-Undecachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecen-(10) (13): In eine Lösung von 18.2 g (50 mMol) **1** in 75 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird trockenes *Chlor* eingeleitet. Nach Abklingen der Wärmetönung werden 0.2 ccm *Antimon(V)-chlorid* zugegeben und das Chloreinleiten bei Siedetemp. 2 Stdn. fortgesetzt. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. entgast. 38 g (70%) gelbes Öl.

$C_{12}H_7Cl_{11}$ (541.2) Ber. C 26.63 H 1.30 Cl 72.06 Gef. C 26.50 H 1.60 Cl 71.80

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-6-nitro-5-hydroxy-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (14): Ein Gemisch von 36.4 g (0.10 Mol) **1** und 300 ccm *Salpetersäure* (d = 1.40) wird kurze Zeit bis zum Anspringen der Reaktion erhitzt. Zur Mäßigung der starken Wärmeentwicklung wird mit Wasser gekühlt. Nach Erkalten wird die Salpetersäure dekantiert, das feste Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen, die gelbbraune Masse fein zermahlen und mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Gelbe Kristalle vom Schmp. 95–96° (Zers.), Ausb. 26 g (60%). Die Substanz entwickelt langsam Stickstoffdioxid.

UV: λ_{\max} 502 m μ (log ϵ = 1.65). IR: ν_{OH} 3400–3600; $\nu_{C=C}$ 1595; ν_{NO_2} 1555/cm.

$C_{12}H_9Cl_6NO_3$ (427.9) Ber. C 33.68 H 2.12 Cl 49.72 N 3.27
Gef. C 33.50 H 2.40 Cl 49.40 N 3.40

1.9.10.11.12.12.x-Heptachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (15): 7.4 g **1** und 0.2 g sublimiertes *Eisen(III)-chlorid* werden in einen 0.2-l-Autoklaven aus V4A-Stahl gefüllt. Anschließend werden über ein Absperrventil 62 g wasserfreier, flüssiger *Chlorwasserstoff* eingebracht. Nach 8stdg. Reaktion bei 100° wird abgekühlt, überschüss. Chlorwasserstoff abgeblasen, der dunkle Rückstand in CHCl₃ gelöst und durch Kochen mit A-Kohle entfärbt. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein öliger Rückstand, der in Chloroform/Methanol in der Hitze gelöst und einige Tage stehengelassen wird. Verdampfen des Lösungsmittels läßt 6.4 g (80%) gelbes Pulver, Schmp. 135–136°, zurück.

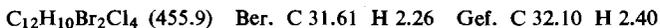
$C_{12}H_9Cl_7$ (401.4) Ber. Cl 61.83 Gef. Cl 61.90

1.5.6.9.10.11-Hexachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (16a): Zu einer Lösung von 14.8 g (50 mMol) **17** in Tetrachlorkohlenstoff werden 3.5 g *Chlor* in 40 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff bei –10° gegeben. Der Verdampfungsrückstand wird in Äthanol gelöst, mit A-Kohle entfärbt und nach Eindampfen bei 0.05 Torr entgast. 16 g (89%) viskoses Öl.

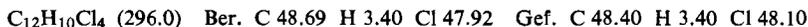
$C_{12}H_{10}Cl_6$ (366.9) Ber. C 39.29 H 2.74 Gef. C 38.90 H 3.10

1.9.10.11-Tetrachlor-5.6-dibrom-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (16b): Zu einer Lösung von 8.98 g (30 mMol) **17** in Tetrachlorkohlenstoff werden 4.8 g *Brom* (30 mMol) in

40 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft und der ölige Rückstand i. Vak. entgast. 10 g (73 %) orangefarbene Flüssigkeit.



1.9.10.11-Tetrachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecatrien-(3.5.10) (17): 36.4 g (0.10 Mol) **1** und 39 g (0.6 g-Atom) Zink in 75 ccm Eisessig werden 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wird mit Wasser versetzt, abfiltriert und mit Benzol extrahiert. Dessen Eindampfrückstand gibt 18.6 g (63 %) gelbes Öl vom Sdp._{0.05} 100–105°.



1.6.7.8.9.13.14.15.16-Nonachlor-pentacyclo[11.2.1.1^{6,9}.0^{2,12}.0^{5,10}]heptadecatrien-(3.7.14) (18): Ein Gemisch von 5.0 g (7.8 mMol) **2** und 6 g (90 mg-Atom) Zinkstaub in 50 ccm Eisessig wird 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit Wasser versetzt, abfiltriert und mit Benzol extrahiert. Aus Äthanol 3.0 g (73 %) farblose Kristalle vom Schmp. 216–217°.

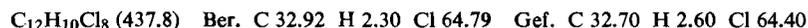


1.9.10.11.12.12-Hexachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecadien-(3.10) (19): 9.41 g (0.10 Mol) Cycloheptadien-(1.3)²³ und 27.3 g (0.10 Mol) Hexachlorcyclopentadien in 50 ccm absol. Xylol werden 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen und mit wenig heißem Äthanol angerieben. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°. Ausb. 25.8 g (70 %).

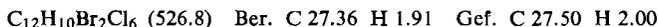
UV: λ_{max} 210, 200 m μ (log ϵ = 3.96, 4.05). IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1592/cm.



1.3.4.9.10.11.12.12-Octachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecen-(10) (20a): In eine Lösung von 18.3 g (50 mMol) **19** in 60 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird ein mäßiger Chlor-Strom 30 Min. eingeleitet. Beim Verdampfen des Reaktionsgemisches bleibt ein gelbes Öl zurück, das i. Vak. entgast wird. Ausb. 20 g (90 %).



1.9.10.11.12.12-Hexachlor-3,4-dibrom-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecen-(10) (20b): Einer Lösung von 14.6 g (40 mMol) **19** in 25 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff werden 6.4 g (0.04 Mol) Brom zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird stehengelassen und anschließend vom Lösungsmittel befreit: 18.2 g (90 %) orangefarbene Flüssigkeit.



1.9.10.11-Tetrachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecadien-(3.10) (21): 18.3 g (50 mMol) **19** und 19.9 g (0.3 g-Atom) Zinkstaub in 75 ccm Eisessig werden 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung mit Wasser/Benzol ergibt nach Destillation 11 g (73 %) farbloses Öl vom Sdp._{0.05} 98–100°.



1.5.9.10.11.12.12-Heptachlor-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecadien-(3.10) (22): In eine Lösung von 12 g (26 mMol) **23** und 4.3 g (26 mMol) sublimiertem Eisen(III)-chlorid wird 8 Stdn. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aufarbeitung mit Äther/Wasser ergibt aus Aceton/Wasser gelbe Kristalle, 7.3 g (70 %), die ab 180° erweichen.



1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5-brom-tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecadien-(3.10) (23): Ein Gemisch von 9.1 g (25 mMol) **19**, 4.5 g (25 mMol) N-Brom-succinimid und 0.1 g Dibenzoylperoxid in

²³) K. Hafner und W. Rellensmann, Chem. Ber. **95**, 2567 (1962).

50 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wird Succinimid abfiltriert und eingedampft. Aus Äthanol 8.6 g (76%) farblose Kristalle, Schmp. 92–93°.

UV: λ_{\max} 210 m μ ($\log \epsilon = 4.13$). IR: $\nu_{C=C}$ 1592/cm.

$C_{12}H_9BrCl_6$ (445.8) Ber. C 32.33 H 2.04 Br 17.93 Gef. C 32.40 H 2.30 Br 17.50

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5-cyan-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (24): 10 g (22 mMol) **23** und 3.2 g Kaliumcyanid in 100 ccm 95-proz. Methanol werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Aus dem öligen Ätherrückstand werden durch Anreiben mit Methanol 4.9 g (56%) farblose Kristalle vom Schmp. 218–219° gewonnen.

$C_{13}H_9Cl_6N$ (391.9) Ber. C 39.84 H 2.31 N 3.57 Gef. C 39.80 H 2.50 N 3.50

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5-thiocyanato-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (25): Die Lösung von 22.3 g (50 mMol) **23** in Aceton wird mit 7.2 g (75 mMol) Kaliumrhodanid 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Auszugs gibt aus n-Hexan 15 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 119–120°.

UV: λ_{\max} 206, 200 m μ ($\log \epsilon = 4.09, 4.11$). IR: ν_{SCN} 2138; $\nu_{C=C}$ 1588/cm.

$C_{13}H_9Cl_6NS$ (424.1) Ber. C 36.83 H 2.14 N 3.30 Gef. C 36.90 H 2.50 N 3.00

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5-acetoxy-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (26): Ein Gemisch von 22.3 g (50 mMol) **23**, 20 g Kaliumacetat und 125 ccm absol. Acetanhydrid wird unter Rühren 2 Stdn. gekocht. Nach Erkalten wird mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Dessen Rückstand wird in heißem Ligroin (110–140°) aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat verdampft. Aus Tetrachlorkohlenstoff 16 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 141–142°.

$C_{14}H_{12}Cl_6O_2$ (424.9) Ber. C 39.57 H 2.84 Cl 50.06 Gef. C 39.50 H 2.80 Cl 50.10

1.9.10.11.12.12-Hexachlor-5-äthylmercapto-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecadien-(3.10) (27): 14.8 g (30 mMol) **23**, 4.2 g (50 mMol) Natriumäthylmercaptid und 100 ccm Diacetonalkohol werden 4 Stdn. bei 60–70° gerührt. Es wird mit Wasser versetzt, mit Petroläther (35–40°) extrahiert und nach Trocknen über Calciumsulfat durch ein mit Aluminiumoxid gefülltes Filterrohr filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. entgast. Viskose Flüssigkeit, die sich bei Destillationsversuchen zersetzt. Ausb. 8.0 g (62%).

$C_{14}H_{14}Cl_6S$ (427.1) Ber. C 39.38 H 3.30 Gef. C 39.80 H 3.60

1.9.10.11-Tetrachlor-12.12-dimethoxy-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecatrien-(3.5.10) (28a): 26.3 g (0.10 Mol) *1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dimethoxy-cyclopentadien* und 46.0 g (0.50 Mol) *Cycloheptatrien* werden 21 Stdn. bei 122° unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird das überschüss. Cycloheptatrien zurückgewonnen und der Rückstand destilliert: 28 g (80%) gelbes Öl vom Sdp._{0.05} 121–122°.

UV: λ_{\max} 210 m μ ($\log \epsilon = 4.02$). IR: $\nu_{C=C}$ 1592; ν_{C-O-C} 1185/cm.

$C_{14}H_{14}Cl_4O_2$ (356.1) Ber. C 47.23 H 3.96 Cl 39.84 Gef. C 46.90 H 4.10 Cl 39.90

1.9.10.11-Tetrachlor-12.12-diäthoxy-tricyclo[7.2.1.0^{2.8}]dodecatrien-(3.5.10) (28b): 29 g (0.1 Mol) *1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-diäthoxy-cyclopentadien* und 46 g (0.5 Mol) frisch dest. *Cycloheptatrien* werden bei 120° (Innentemp.) 21 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wird vom überschüss. Cycloheptatrien i. Vak. befreit und destilliert: 25 g (64%) hellgelbes Öl vom Sdp._{0.05} 131–132°.

$C_{16}H_{18}Cl_4O_2$ (384.1) Ber. C 50.03 H 4.72 Gef. C 49.80 H 4.90

1.6.7.8.9.13.14.15-Octachlor-16.16.17.17-tetramethoxy-pentacyclo[11.2.1.1^{6.9}.0^{2.12}.0^{5.10}]heptadecatrien-(3.7.14) (29a): 80 g (0.3 Mol) *1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dimethoxy-cyclopentadien* und 13.8 g (0.15 Mol) *Cycloheptatrien* in 70 ccm absol. Xylol werden bei 138–140° 22 Stdn. erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff um: 50 g (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 225–226°.

$C_{21}H_{20}Cl_8O_4$ (620.0) Ber. C 40.68 H 3.25 Cl 45.75 Gef. C 40.60 H 3.20 Cl 46.10

1.6.7.8.9.13.14.15-Octachlor-16.16.17.17-tetraäthoxy-pentacyclo[11.2.1.1^{6.9}.0^{2.12}.0^{5.10}]heptadecatrien-(3.7.14) (29b): 29.2 g (0.10 Mol) *1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-diäthoxy-cyclopentadien* und 4.6 g (0.05 Mol) *Cycloheptatrien* in 50 ccm absol. Xylol werden bei 142° 21 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird in Aceton gelöst, mit A-Kohle entfärbt und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand, in wenig heißem Äthanol gelöst, scheiden sich 40.7 g (60%) farblose Kristalle ab. Schmp. 196–197°.

$C_{25}H_{28}Cl_8O_4$ (676.2) Ber. C 44.41 H 4.17 Cl 41.95 Gef. C 44.50 H 4.10 Cl 42.30

1.6.7.8.9.13.14.15.16.16-Decachlor-17.17-diäthoxy-pentacyclo[11.2.1.1^{6.9}.0^{2.12}.0^{5.10}]heptadecatrien-(3.7.14) (30): 16 g (55 mMol) *1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-diäthoxy-cyclopentadien*, 18.9 g (55 mMol) **1** und 65 ccm absol. Xylol werden bei 145° 21 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige Rückstand mit Äthanol angerieben. Es scheiden sich beim Stehenlassen farblose Kristalle vom Schmp. 188–189° ab. Ausb. 23 g (63%).

$C_{21}H_{18}Cl_{10}O_2$ (656.9) Ber. C 38.39 H 2.76 Cl 53.97 Gef. C 38.00 H 2.90 Cl 54.30

[392/66]