

Peter Weyerstahl, Dieter Klamann, Manfred Fligge, Carl Finger und Friedrich Nerdel

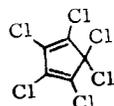
Diels-Alder-Synthesen von Hexachlor-cyclopentadien mit Dihalogen-alkenyl-cyclopropanen

Aus den Esso-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg und dem Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 12. Juni 1967)

Diels-Alder-Synthesen von Hexachlor-cyclopentadien mit geminalen Dichlor-, Fluor-chlor- und Difluor-cyclopropanen, die eine ungesättigte Seitenkette besitzen, werden beschrieben. Beim 1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[2.2-dichlor-1-methyl-cyclopropyl]-bicyclo[2.2.1]-hepten-(2) (**9**) werden die Stereoisomeren getrennt und mit Hilfe der NMR-Spektren zugeordnet.

Einige der wirksamsten Insecticide werden durch Diels-Alder-Synthese von Hexachlor-cyclopentadien (**1**) mit verschiedenen Olefinen hergestellt. Zu den wichtigsten zählen Aldrin und Chlordan, bei denen Bicyclo[2.2.1]heptadien bzw. Cyclopentadien als Dienophile eingesetzt wurden¹⁾. Die Anwendung der Dihalogen-carben-Reaktionen auf Diene machte Dihalogen-alkenyl-cyclopropane zugänglich²⁾, die vereinzelt mit **1** in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt wurden³⁾.



1 Das elektronenarme **1** ist als Dienkomponente gegenüber reaktiven Dienophilen wie Tetracyanäthylen oder Maleinsäureanhydrid weitgehend inaktiv, es hat aber ein relativ hohes Additionsvermögen für elektronenreiche Dienophile wie z. B. alkylsubstituierte Olefine. Diese Umkehrung der „Alder-Regel“ wird Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf genannt⁴⁾.

Wir haben die Reaktion einer Reihe technisch leicht zugänglicher⁵⁾ Dihalogen-alkenyl-cyclopropane mit **1** untersucht und die insecticide Wirksamkeit der Addukte geprüft. Die Dihalogen-alkenyl-cyclopropane wurden mit meist äquimolaren Mengen **1** im Rohr oder im offenen Kolben unter Stickstoff erhitzt. Die fraktioniert destillierten Addukte waren im allgemeinen zähe Öle, in denen Gemische von Stereoisomeren vorlagen. **11** und **12** konnten kristallisiert erhalten werden. Die vom Isopren abgeleiteten Verbindungen reagierten etwas schlechter (zu **9** und **10**). Wahrscheinlich sind sie zer-

¹⁾ H. E. Ungnade, Chem. Reviews 1958, 249; daselbst weitere Literatur.

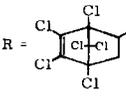
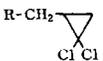
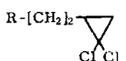
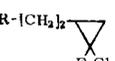
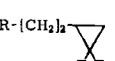
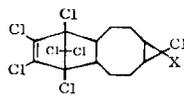
²⁾ R. C. Woodworth und P. S. Skell, J. Amer. chem. Soc. 79, 2542 (1957).

³⁾ A. F. Plate und O. A. Scherbakowa, Petrochemie [UdSSR] 1, 791 (1961), C. A. 57, 14960 (1961); 3, 276 (1963), C.A. 59, 8613 (1963).

⁴⁾ J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); W. E. Bachmann und N. C. Deus, J. Amer. chem. Soc. 71, 3062 (1949).

⁵⁾ P. Weyerstahl, D. Klamann, M. Fligge, F. Nerdel und J. Buddrus, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Diels-Alder-Reaktion von Dihalogen-alkenyl-cyclopropanen als Dienophile mit Hexachlor-cyclopentadien (I)

Dienophil a)	Reaktionstemp.	Reaktionszeit [Stdn.]	Reaktionsprodukt R = 	% Ausb.
2.2-Dichlor-1-vinyl-cyclopropan	140°	24		2 74
2-Fluor-2-chlor-1-vinyl-cyclopropan	128°	25		3 65
2.2-Difluor-1-vinyl-cyclopropan	100° + 120°	19 + 5		4 68
2.2-Dichlor-1-allyl-cyclopropan	140°	24		5 73
2.2-Dichlor-1-[buten-(3)-yl]-cyclopropan	136°	20		6 63
2-Fluor-2-chlor-1-[buten-(3)-yl]-cyclopropan	136°	20		7 75
2.2-Difluor-1-[buten-(3)-yl]-cyclopropan	140°	7		8 65
2.2-Dichlor-1-methyl-1-vinyl-cyclopropan	120°	25		9 28
2-Fluor-2-chlor-1-methyl-1-vinyl-cyclopropan	120°	20		10 30
2.2-Dichlor-1-methyl-1-isopropenyl-cyclopropan	bis 160°	40	—b)	—
2-Fluor-2-chlor-1-methyl-1-isopropenyl-cyclopropan	bis 120°	20	—b)	—
7.7-Dichlor-3-vinyl-norcaran	170° 150° 140°	1 1 8	—c)	—
9.9-Dichlor-bicyclo-[6.1.0]nonen-(4)	90° + 150°	1 + 1		11: X = Cl 50
9-Fluor-9-chlor-bicyclo-[6.1.0]nonen-(4)	100°	16	11: X = Cl 12: X = F	22

a) Die Darstellung sämtlicher Dienophile findet sich in l. c.⁹⁾.

b) Die Ausgangsverb. wurde mit 1 bis zur Grenze der thermischen Beständigkeit erhitzt, ohne daß eine Diels-Alder-Reaktion eingetreten wäre. Auch langes Erhitzen wenig unterhalb der Zersetzungstemperatur ergab nur die Ausgangsverbindungen. Bei höherer Temperatur trat unter HCl-Abspaltung Verzeerung ein.

c) Ähnliche Verhältnisse wie unter b).

setzlicher. An der Doppelbindung verzweigte Dienophile (2,2-Dichlor- und 2-Fluor-2-chlor-1-methyl-1-isopropenyl-cyclopropan) reagierten entgegen der Regel der Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf nicht.

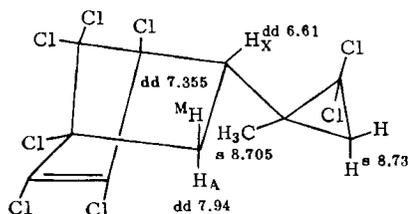
Die insecticiden Eigenschaften der Addukte sind zum Teil bemerkenswert. Besonders gute Wirksamkeit zeigen **3** und **10**.

Isomerie der Addukte

Die bei der Addition von Dienophilen an **1** entstehenden Norbornen-Derivate können in *endo*- und *exo*-Formen auftreten. Aus Dienophilen mit einer gem. Dihalogencyclopropyl-Gruppe können zwei *endo*- und zwei *exo*-Isomere gebildet werden, falls die beiden geminalen Halogenatome gleich sind. Sind diese verschieden, wird die Anzahl der möglichen Isomeren nochmals verdoppelt.

Zur Aufklärung der sterischen Verhältnisse wurde das zähflüssige Isomerengemisch **9** säulenchromatographisch aufgetrennt. Man erhielt zwei dünn-schichtchromatographisch einheitliche Isomere **9a** (Schmp. 55°) und **9b** (Schmp. 103°). In den Zwischenfraktionen waren dünn-schichtchromatographisch noch zwei Verbindungen, wahrscheinlich zwei weitere Isomere, nachweisbar, deren Trennung wegen ihres geringen Anteils und ihres zu kleinen R_F -Unterschieds nicht möglich war.

Man wird in Übereinstimmung mit der „Alder-Regel“⁶⁾ und den Untersuchungen von Williamson⁷⁾ am Hexachlor-cyclopentadien-System annehmen dürfen, daß **9a** und **9b** die beiden *endo*-Isomeren sind. Während die IR-Spektren sich nur wenig unterscheiden und keine Zuordnung gestatten, sind die NMR-Spektren wohl beweisend für die *endo*-Strukturen. Dabei ist zu bedenken, daß durch die Raumerfüllung der Chloratome und der Methylgruppe die freie Drehbarkeit um die C-C-Achse, die den

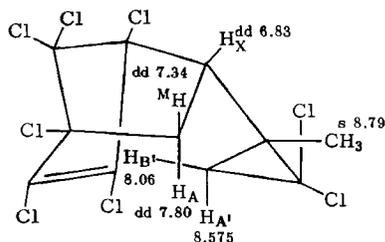


9a

$$J_{AM} = 12.8$$

$$J_{AX} = 5.9$$

$$J_{MX} = 9.2$$



9b

$$J_{AM} = 12.5$$

$$J_{AX} = 5.0$$

$$J_{MX} = 9.1$$

$$J_{A'B'} = 8.0$$

Bicyclus mit dem Dreiring verbunden, stark eingeschränkt ist, und bestimmte Vorzugs-lagen dominieren werden. So glauben wir, daß durch Vergleich des AMX-Teils des NMR-Spektrums mit den Spektren ähnlicher Derivate von **1**^{7,8)} und durch die Signale der geminalen Cyclopropanprotonen die skizzierten Konfigurationen für **9a** und **9b** nahegelegt werden.

⁶⁾ K. Alder und G. Stein, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).

⁷⁾ K. L. Williamson, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 516 (1963).

⁸⁾ E. W. C. Wong und C. C. Lee, *Canad. J. Chem.* **42**, 1245 (1964).

Die praktisch identischen Kopplungskonstanten im AMX-Teil beweisen gleichförmige Anordnung, d. h. zwei *endo*-Formen. Die Cyclopropanprotonen liegen in **9a** und **9b** in zwei extremen Situationen vor. An Modellen kann gezeigt werden, daß die beiden Protonen in **9a** (Singulett bei 8.73τ) sich in quasi-gleicher chemischer Umgebung befinden. Der Einfluß des Hexachlor-cyclopentadienyl-Restes, der die chemische Verschiebung wesentlich bestimmt, ist auf beide Protonen etwa gleich.

In **9b** erscheint dieses Signal als AB-Spektrum mit relativ großen Differenzen für die beiden τ -Werte. Ein Proton befindet sich dicht unterhalb des Hexachlor-cyclopentadien-Ringes und absorbiert bei um etwa 0.5τ niedrigerem Feld. Ähnlich lassen sich die Unterschiede in der Lage der Methylprotonen, die allerdings wesentlich geringer sind, erklären.

Für die stärker kugelige Gestalt von **9b** spricht auch der höhere Schmelzpunkt. Die Möglichkeit, daß es sich bei **9a** und **9b** um eingefrorene Konformationen einer einzigen Konfiguration handelt, ist auszuschließen. Nach einstündigem Erhitzen von **9a** bzw. **9b** auf 200° unter Stickstoff ließen sich nicht einmal Spuren des jeweiligen anderen Isomeren nachweisen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop V der Fa. Bock, Frankfurt/M., bestimmt. Die Elementaranalysen wurden von A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Sämtliche Dienophile wurden dargestellt wie unter 1. c.⁵⁾ beschrieben.

Allgemeine Vorschrift

Hexachlor-cyclopentadien (**1**) und das Dienophil wurden im zugeschmolzenen Rohr aus Pyrex-Glas im thermostatisierten Heizbad oder im Rohrofen der Fa. Heraeus, Hanau, auf die in der Tab. (S. 3809) angegebene Temperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde i. Feinvak. destilliert, wobei nacheinander nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien und Diels-Alder-Addukt übergingen. Zur Reinigung wurde im allgemeinen redestilliert. Abweichungen von dieser Vorschrift werden im folgenden gesondert vermerkt.

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[2.2-dichlor-cyclopropyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (**2**): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 6.9 g (0.05 Mol) 2.2-Dichlor-1-vinyl-cyclopropan: 15.2 g (74%) vom Sdp._{0.05} 94–97°; n_D^{20} 1.5624 (Lit.³⁾; Sdp._{0.5} 140°; n_D^{20} 1.5619.

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[2.2-fluor-2-chlor-cyclopropyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (**3**): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 6.0 g (0.05 Mol) 2-Fluor-2-chlor-1-vinyl-cyclopropan: 12.8 g (65%) vom Sdp._{0.04} 90–94°; n_D^{20} 1.5437.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_7\text{F}$ (393.4) Ber. C 30.53 H 1.54 Cl 63.09 F 4.83
Gef. C 30.20 H 1.63 Cl 63.11 F 5.04

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[2.2-difluor-cyclopropyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (**4**): Aus 27.4 g (0.10 Mol) **1** und 5.2 g (0.05 Mol) 2.2-Difluor-1-vinyl-cyclopropan. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde zweimal redestilliert: 12.8 g (68%) vom Sdp._{0.012} 65°; n_D^{20} 1.5265.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{F}_2$ (376.9) Ber. C 31.87 H 1.60 Cl 56.45 F 10.08
Gef. C 31.90 H 1.68 Cl 56.52 F 9.80

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[2.2-dichlor-cyclopropylmethyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (5): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 7.5 g (0.05 Mol) 2.2-Dichlor-1-allyl-cyclopropan: 15.5 g (73%) vom Sdp_{0.03} 114–117°; n_D^{20} 1.5580.

$C_{11}H_8Cl_8$ (423.8) Ber. C 31.17 H 1.90 Cl 66.92 Gef. C 31.36 H 2.06 Cl 66.36

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[β -(2.2-dichlor-cyclopropyl)-äthyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (6): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 8.3 g (0.05 Mol) 2.2-Dichlor-1-[buten-(3)-yl]-cyclopropan: 13.9 g (63%) vom Sdp_{0.04} 120–122°; n_D^{20} 1.5532 (Lit.³); Sdp_{0.2} 149°; n_D^{20} 1.5540.

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[β -(2-fluor-2-chlor-cyclopropyl)-äthyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (7): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 7.4 g (0.05 Mol) 2-Fluor-2-chlor-1-[buten-(3)-yl]-cyclopropan: 15.8 g (75%) vom Sdp_{0.04} 105–106°; n_D^{20} 1.5368.

$C_{12}H_{10}Cl_7F$ (421.4) Ber. C 34.20 H 2.39 Cl 58.90 F 4.51
Gef. C 34.14 H 2.47 Cl 58.77 F 4.69

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[β -(2.2-difluor-cyclopropyl)-äthyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (8): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 6.6 g (0.05 Mol) 2.2-Difluor-1-[buten-(3)-yl]-cyclopropan: 13.1 g (65%) vom Sdp_{0.05} 92–93°; n_D^{20} 1.5200.

$C_{12}H_{10}Cl_6F_2$ (404.9) Ber. C 35.59 H 2.49 Cl 52.53 F 9.38
Gef. C 35.50 H 2.55 Cl 52.62 F 9.24

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[2.2-dichlor-1-methyl-cyclopropyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (9): Aus 34.1 g (0.125 Mol) **1** und 18.9 g (0.125 Mol) 2.2-Dichlor-1-methyl-1-vinyl-cyclopropan. Das hellgrüne Reaktionsgemisch, das freien Chlorwasserstoff enthielt, lieferte 14.8 g (28%) eines schwach hellblauen Destillats vom Sdp_{0.04} 124° (Lit.³); Sdp_{0.3} 139°.

$C_{11}H_8Cl_8$ (423.8) Ber. C 31.17 H 1.90 Cl 66.92 Gef. C 31.32 H 1.92 Cl 67.01

Isomerentrennung: 21.0 g **9** wurden in Portionen von 3.0 g von einer Silicagel-Säule (120 cm Länge, 16 mm \varnothing , Korngröße 0.2–0.5 mm) mit Petroläther (40–60°) eluiert. Von 50-ccm-Fractionen wurde das Lösungsmittel abgezogen und die kristallinen bzw. schmierigen Rückstände nach ihren Schmelzpunkten und Dünnschichtchromatogrammen (Silicagel, Petroläther, konz. Schwefelsäure) in 3 Gruppen zusammengefaßt. Durch zweimal wiederholte Chromatographie des vorgetrennten Materials wurden zwei dünn-schichtchromatographisch einheitliche, farblose Substanzen erhalten.

9a: 12.4 g vom Schmp. 55° (aus Petroläther), zuerst eluiert.

Gef. C 31.43 H 2.07 Cl 66.50

9b: 5.4 g vom Schmp. 103° (aus Petroläther), als letzte Fraktion eluiert.

Gef. C 31.56 H 2.07 Cl 66.77

In den schmierig-kristallinen, hellblauen Zwischenfraktionen ließen sich dünn-schichtchromatographisch in sehr untergeordneten Mengen zwei weitere Verbindungen nachweisen, die nicht getrennt werden konnten. Eine Fraktion dieses Gemisches, die praktisch frei von **9a** und **9b** war, wurde analysiert.

Gef. C 32.87 H 2.09 Cl 65.05

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-[2-fluor-2-chlor-1-methyl-cyclopropyl]-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (10): Aus 34.1 g (0.125 Mol) **1** und 13.0 g (0.01 Mol) 2-Fluor-2-chlor-1-methyl-1-vinyl-cyclopropan: 12.2 g (30%) vom Sdp_{0.1} 120–122°.

$C_{11}H_8Cl_7F$ (407.3) Ber. C 32.43 H 1.98 Cl 60.92 F 4.66
Gef. C 32.60 H 2.00 Cl 60.87 F 4.69

1.2.3.4.9.9.14.14-Octachlor-tetracyclo[9.2.1.0^{5.13}.0^{8.10}]tetradecen-(2) (**11**): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 9.6 g (0.05 Mol) *9.9-Dichlor-bicyclo[6.1.0]nonen-(4)*. Das Reaktionsgemisch wurde auf -70° gekühlt. Beim Auftauen trat teilweise Kristallisation ein. Die Kristalle (**11a**) wurden aus Petroläther umkristallisiert: 9.6 g vom Schmp. $195-197^{\circ}$. Aus der Mutterlauge wurden durch Zugabe von wenig Äthanol 2.0 g **11b** vom Schmp. $218-224^{\circ}$ isoliert (Lit.⁹⁾: Schmp. $234.5-235.5^{\circ}$. Gesamtausbe. 50%.

$C_{14}H_{12}Cl_8$ (464.0) Ber. Cl 61.13 Gef. Cl 61.22 (**11a**), Cl 61.16 (**11b**)

9-Fluor-1.2.3.4.9.14.14-Heptachlor-tetracyclo[9.2.1.0^{5.13}.0^{8.10}]tetradecen-(2) (**12**): Aus 13.7 g (0.05 Mol) **1** und 8.7 g (0.05 Mol) *9-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.1.0]nonen-(4)*. Beim Abkühlen fielen 5.9 g (22%) vom Schmp. 165° aus. Aus Petroläther Schmp. $173-175^{\circ}$.

$C_{14}H_{12}Cl_7F$ (447.4) Ber. C 37.58 H 2.70 Cl 55.47 F 4.27
Gef. C 37.36 H 2.80 Cl 55.09 F 4.73

⁹⁾ G. I. Fray, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4284.