

Hans Feichtinger, Hans-Werner Linden und Hellmut Singer \*)

Zur Kenntnis halogenerter 4.7.8.9-Tetrahydro-4.7-methano-phthalane, IV<sup>1)</sup>

## Über die Konfiguration 1.3-disubstituierter 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalane

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

(Eingegangen am 21. Februar 1968)

■  
Durch oxydativen Abbau von Telodrin<sup>®</sup> zur 1.2.3.4.7.7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6) (3) wird die *endo*-Konfiguration des anellierten 5-Ringes bewiesen. Weitere ohne Inversion verlaufende nucleophile sowie elektrophile Umsetzungen vom Friedel-Crafts-Typ beweisen, daß die beiden Chloratome in 1.3-Stellung den Wasserstoffatomen in 8- und 9-Stellung entsprechend der Formel **2i** gleichgerichtet sind. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen stützen diese Ergebnisse.

■  
Durch Chlorierung von 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalan<sup>2)</sup> (1) wurde 1954 eine einheitliche Octachlorverbindung erhalten, die als das Pflanzenschutzmittel Telodrin<sup>®</sup><sup>3)</sup> bekannt geworden ist. Hierbei wurde parallel zu Beobachtungen bei der Chlorierung aliphatischer Äther<sup>4)</sup> angenommen, daß eine Halogenierung der 1.3-ständigen Wasserstoffatome im Heterocyclus stattgefunden habe. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen an 1.3-substituierten Derivaten des Hexachlor-tetrahydro-4.7-methano-phthalans<sup>5)</sup> führten inzwischen zu dem Ergebnis, daß diese Substituenten den Wasserstoffatomen in 8- und 9-Stellung gleichgerichtet sind.

Zum chemischen Beweis der Konfiguration des Telodrins<sup>®</sup> dienten Abbaureaktionen sowie nucleophile und elektrophile Umsetzungen.

\*) Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz, z. Z. Imperial College, London S. W. 7, Chem. Department.

1) III. Mitteil.: H. Feichtinger und H.-W. Linden, Chem. Ber. **100**, 855 (1967).

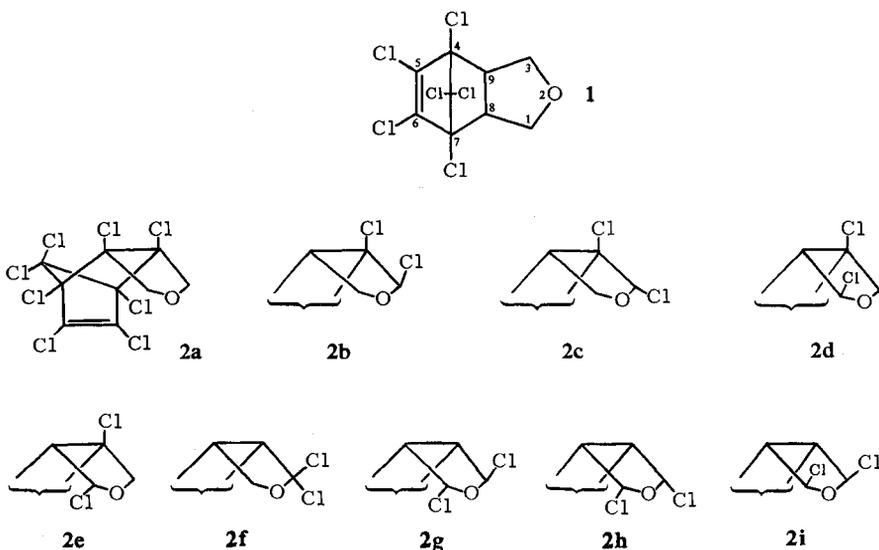
2) Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H. Tummes), Holl. Pat. 83106 v. 17. 6. 1954; N. O. Brace, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4157 (1955).

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

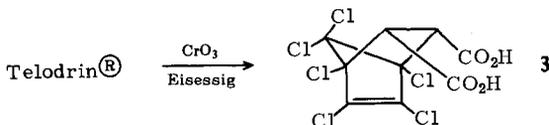
4) L. Summers, Chem. Reviews **55**, 320, 326, 330 (1955).

5) H. Singer und K. Ballschmiter, Chem. Ber. **101**, 17 (1968).

Bei der Dichlorierung von **1** können theoretisch die 9 Isomeren **2a–2i** entstehen:



Die Oxydation von Telodrin mit Chromtrioxid in Eisessig führte zur Dicarbonsäure **3**, deren Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit den Daten der aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid erhaltenen 1.2.3.4.7.7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6) (**3**)<sup>6)</sup> identisch waren.



Die *endo*-Konfiguration dieser Säure konnten *Riemschneider* und Mitarbb.<sup>7)</sup> beweisen. Damit können die Formeln mit Chlorsubstituenten an den Kohlenstoffatomen 8 bzw. 9 (**2a–2e**) ausgeschlossen werden. Somit blieb zwischen den Möglichkeiten **2f–2i** zu entscheiden.

Durch Umsetzen von Telodrin mit konz. Schwefelsäure trat kein der Formel **2f** entsprechendes Lacton der 1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-carbonsäure-(6)<sup>8)</sup> auf. Vielmehr wurden Polykondensate<sup>9)</sup> mit hohen Schmelzpunkten erhalten, die auf eine Polyacetal-Bildung schließen lassen. Das NMR-Spektrum dieser Produkte in CDCl<sub>3</sub> zeigte nicht aufgelöste Multipletts bei  $\tau$  3.92, 4.67 (H<sup>1'</sup>, H<sup>3'</sup>) und 6.48 (H<sup>8</sup>, H<sup>9</sup>). Die beiden letzten Banden können der

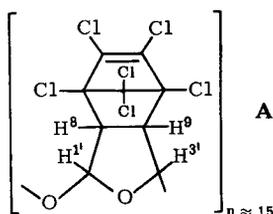
<sup>6)</sup> E. A. Prill, J. Amer. chem. Soc. **69**, 62 (1947).

<sup>7)</sup> R. *Riemschneider* und E. B. *Grabitz*, Botyu-Kagaku, Kyoto [Sci. Insect Control] **25**, 123 (1960); Festschrift R. *Riemschneider* und J. C. *Hilscher*, Z. Naturforsch. **15b**, 809 (1960).

<sup>8)</sup> *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. R. *Riemschneider*), D. A. S. 1117568 v. 13. 1. 1960, C. A. **1962**, 15386; K. *Pfordte*, J. prakt. Chem. (4) **5**, 196 (1958); F. *Korte*, W. *Kochen*, G. *Ludwig*, G. *Rechmeier*, H. J. *Schreiber*, M. *Stiasni* und J. *Vogel*, Angew. Chem. **74**, 503 (1962); K. *Ballschmiter* und G. *Tölg*, Angew. Chem. **78**, 775 (1966).

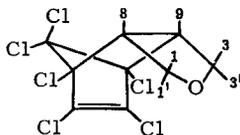
<sup>9)</sup> *Ruhrchemie AG* (Erf. H. *Feichtinger*), Dtsch. Bundes-Pat. 959 229 v. 1. 7. 1955, C. **1957**, 10627.

Polymereinheit **A** zugeordnet werden, während die Bande bei  $\tau$  3.92 (Intensitätsverhältnis zu den anderen Banden  $\approx 1:15$ ) den  $H^{1'}$ -Protonen endständiger Telodrin-Einheiten zugeschrieben werden muß (vgl. Tab. 1).



In den Hydrolyse-Produkten konnte weder durch chemische Reaktionen noch IR-spektroskopisch eine Lactongruppe nachgewiesen werden, so daß damit nur noch zwischen den Konfigurationen **2g**, **2h** und **2i** zu entscheiden war.

Die Weiterchlorierung von Telodrin zu Nona- und Decachlorderivaten verlief im Vergleich zu Beobachtungen von *Singer* und *Ballschmiter*<sup>5)</sup> nur sehr langsam. Diese abgestufte Reaktivität wird sterische Gründe haben: Die Substitution der Protonen  $H^1$  und  $H^3$  ist gegenüber der von  $H^{1'}$  und  $H^{3'}$  begünstigt. Daraus folgt für das Telodrin die Konfiguration **2i**.



Nucleophile Umsetzungen von Telodrin (**2i**) mit Natriummethylat in Methanol<sup>10)</sup> oder mit Silberacetat in Eisessig führten in sehr guten Ausbeuten zu den Verbindungen **4** und **5**. Daß dabei nur die Chlorsubstituenten in 1- und 3-Stellung ausgetauscht worden waren, ging aus den NMR-Spektren dieser Verbindungen hervor (Tab. 1). Bei keinem der vier Derivate zeigen sich Dubletts als Signale, wie es bei einer Substituierung der Protonen  $H^{1'}$  und  $H^{3'}$  zu fordern wäre. Denn damit müßte eine Kopplung auftreten, die  $J_{3,9}$  in **7**, **8** und **9** (7.0, 6.9 und 6.7 Hz) vergleichbar wäre.

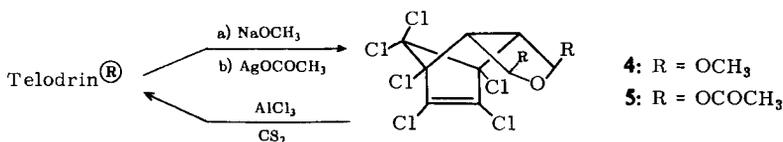
Tab. 1. 60-MHz-NMR-Spektren von 1,3-substituierten Derivaten des Hexachlor-tetrahydrophthalans **1** in  $CDCl_3$  ( $\tau$ -Werte)

$R^1, R^3$	$H^{1'}, H^{3'}$	$H^8, H^9$	$CH_2$	$CH_3$
H	5.97 d	6.5 m		
Cl	3.88 s	5.90 s		
$OCH_3$	5.02 s	6.47 s		6.58 s
$OC_2H_5$	4.97 s	6.47 s	6.38 q	8.80 t
$OCOCH_3$	3.68 s	6.37 s		7.92 s

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett.

Auch mit der Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen konnte nachgewiesen werden, daß die Reaktionen ohne Inversion ablaufen<sup>5)</sup>.

<sup>10)</sup> *Ruhrchemie AG* (Erf. *H. Feichtinger* und *S. Puschhof*), Dtsch. Bundes-Pat. 1022236 v. 11. 8. 1956, C. 1958, 12808.

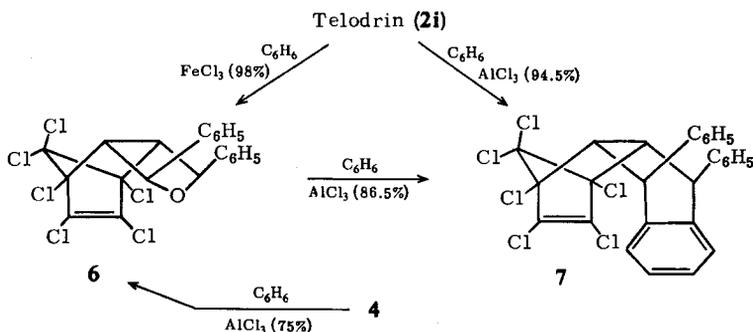


4 und 5 ließen sich durch Reaktion mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff<sup>11)</sup> mit ausgezeichneten Ausbeuten wieder in Telodrin mit unveränderten insektiziden Eigenschaften<sup>12)</sup> zurückverwandeln; also verlaufen auch diese Rückreaktionen ohne Inversion. Da aber durch diese Reaktionen die Konfiguration von Telodrin allein auf chemischem Wege nicht zwingend zu beweisen war, wurde nach Umsetzungsmöglichkeiten gesucht, die eine 1.1'-, 1',3- bzw. 1',3'-Besetzung (2f, 2g bzw. 2h) mit Sicherheit ausschließen.

Hierzu diene die schon bei 1-substituierten 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalanen angewandte Friedel-Crafts-Reaktion<sup>13)</sup> mit Benzol. Mit Lewis-Katalysatoren unterschiedlicher Acceptorstärke (Aluminiumchlorid oder Eisen(III)-chlorid) konnte die Reaktion in verschiedene Richtungen gelenkt werden, nämlich die einer Substitution oder einer Ringöffnung.

Während sich bei den 1-substituierten Hexachlor-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalanen mit Benzol und Friedel-Crafts-Katalysatoren Verbindungen bilden, die die Phenylreste am C-Atom 1 tragen, werden bei 1.3-disubstituierten Verbindungen (2g–i oder 4) Derivate mit zwei oder drei Phenylkernen<sup>14)</sup> gebildet.

Das nachstehende Schema zeigt die eingeschlagenen Reaktionswege:



Setzt man Telodrin mit Benzol und Eisen(III)-chlorid um, so erhält man nahezu quantitativ das 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1.3-diphenyl-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalan (6).

<sup>11)</sup> Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H.-W. Linden), Dtsch. Bundes-Pat. 1084270 v. 2. 6. 1959, C. 1961, 2762.

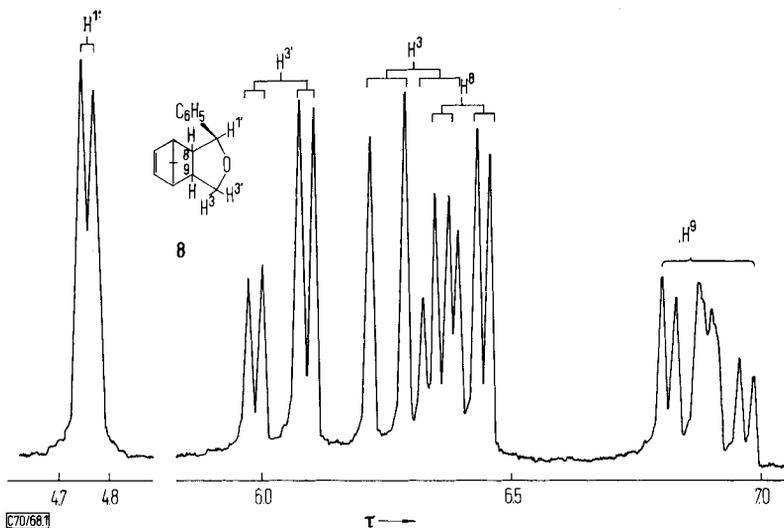
<sup>12)</sup> Die Bestimmung der  $\text{LD}_{50}^{24\text{h}}$  bei *Musca domestica*-♀ erfolgte nach W. M. Hoskins und P. S. Messenger, Agric. Control Chem. Advances Chem. Ser. 1, 93 (1950).

<sup>13)</sup> H. Feichtinger und H.-W. Linden, Chem. Ber. 97, 2779 (1964).

<sup>14)</sup> Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H.-W. Linden), Dtsch. Bundes-Pat. 1075121 v. 23. 12. 1957, C. 1960, 13525.

**6** wird auch aus **4**, jedoch nur mit dem stärker wirksamen Aluminiumchlorid, erhalten. Die auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen sind identisch und können in einer Folgereaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid zu 87% in das 1.2.3.4.15.15-Hexachlor-9.10-diphenyl-1.4.9.10.11.12-hexahydro-1.4-methano-anthracen<sup>15)</sup> (**7**) übergeführt werden. **7** kann auch auf direktem Wege aus Telodrin mit Benzol und Aluminiumchlorid erhalten werden, so daß **6** als Zwischenstufe anzusehen ist, die dann in **7** übergeht.

Aus Kalottenmodellen geht hervor, daß die Diphenylverbindung die Phenylsubstituenten nur *exo*-ständig (entsprechend Formel **6**) enthalten kann. Diese Konfiguration wird durch das NMR-Spektrum gestützt, insbesondere durch Vergleich mit dem Spektrum des Monophenylderivates **8**<sup>13)</sup>.



Abbild. 1. 100-MHz-Spektrum von 1-Phenyl-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalan (**8**)<sup>13)</sup> in Benzol-d<sub>6</sub>

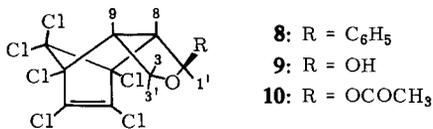
Tab. 2. 100-MHz-NMR-Signale von **8** in Benzol-d<sub>6</sub>

Proton	$\tau$ -Wert	Multipliz.	Kopplungen in Hz (Absolutwerte)	$\Delta$ -Wert
H <sup>1'</sup>	4.76	d	$J_{1',8} = 2.5$	0.0
H <sup>3'</sup>	6.06	d-d*)	$J_{3,3'} = 10.5$ ; $J_{3',9} = 2.8$	0.2
H <sup>3</sup>	6.30	d-d	$J_{3,3'} = 10.5$ ; $J_{3,9} = 7.0$	0.35
H <sup>8</sup>	6.41	d-d	$J_{8,9} = 8.3$ ; $J_{1',8} = 2.5$	0.2
H <sup>9</sup>	6.90	m	$(8.3 + 7.0 + 2.8)$	0.7

\*) d-d = Doppeldublett.  $\Delta = \tau \text{CDCl}_3 - \tau \text{C}_6\text{D}_6$ .

<sup>15)</sup> Die Bezifferung des Anthracenringsystems erfolgte nach Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., E II 5, S. 569.

Das 100-MHz-Spektrum von **8** in Benzol- $d_6$  ist so gut aufgelöst, daß alle Kopplungskonstanten direkt aus ihm abgelesen werden können (Abbild. 1, Tab. 2). Sie entsprechen recht genau denen analoger Derivate mit  $R = OH$  (**9**) und  $R = OCOCH_3$  (**10**)<sup>4)</sup>.



$J_{1',8}$ , das in **8** 2.5 Hz und in **9** und **10**  $< 0.5$  Hz ist, weicht ab. Es ist begründet, diesen Unterschied auf die verschiedenen Elektronegativitäten von  $R$  zurückzuführen, da nur die Kopplung der unmittelbar  $R$  benachbarten Protonen so stark verändert ist.

Ein Doppelstrahlresonanzspektrum mit Einstrahlung auf der  $H^9$ -Frequenz bestätigte die Zuordnungen im Spektrum von **8**: Die Doppeldoublets von  $H^{3'}$  und  $H^3$  geben dann einfache Doublets mit  $|J| = 10.5$  Hz.

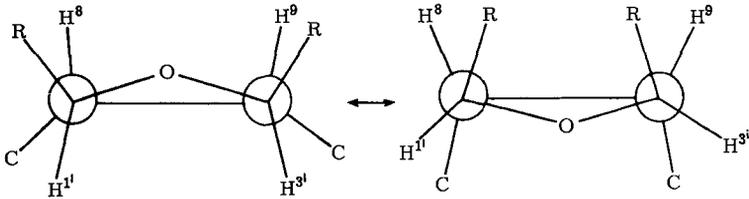
Neben den Kopplungskonstanten sind auch die  $\Delta$ -Werte von **8** ( $\Delta = \tau_{CDCl_3} - \tau_{C_6D_6}$ ) entsprechend wie in **9** und **10**<sup>5)</sup> im Einklang mit einer Substitution von  $H^1$ : Der konstante Wert der chemischen Verschiebung von  $H^{1'}$  in beiden Lösungsmitteln und die sehr differenzierte Beeinflussung der Resonanzen von  $H^8$  und  $H^9$  durch das aromatische Lösungsmittel sind in allen drei Fällen charakteristisch für die Abschirmung, die der Substituent im Tetrahydrofuranring auf  $H^8$  und besonders auf  $H^{1'}$  ausübt.

Das NMR-Spektrum von **6** in  $CDCl_3$  zeigt Multipletts bei  $\tau$  2.58 für die Phenylprotonen, bei 5.30 für  $H^{1'}$ ,  $H^{3'}$  und bei 6.45 für  $H^8$ ,  $H^9$ . Daß  $H^1$  und  $H^3$  durch die Phenylgruppen substituiert sind — analog wie im Telodrin durch Chloratome —, zeigt sich beim Wechsel des Lösungsmittels ( $CDCl_3$  und  $C_6D_6$ ), weil die chemischen Verschiebungen für  $H^{1'}$ ,  $H^{3'}$  und  $H^8$ ,  $H^9$  davon nicht beeinflußt werden. Dagegen ist das Multiplett der Phenylprotonen lösungsmittelabhängig und in Benzollösung aufgespalten in ein Multiplett bei  $\tau \approx 2.5$  und ein zweites bei  $\tau \approx 2.8$  (relative Intensitäten wie 2 : 3), die den *o*-Protonen einerseits und den *p*- und *m*-Protonen andererseits zugeordnet werden können.

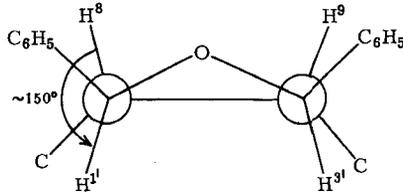
Das Spektrum von **6** unterscheidet sich grundlegend dadurch von denen der analogen disubstituierten Derivate (Tab. 1), daß für  $H^{1'}$ ,  $H^{3'}$  und  $H^8$ ,  $H^9$  Multipletts vom  $A_2B_2$ -Typ auftreten ( $J_{1',8} = 7.1$  Hz), dagegen bei den anderen Derivaten nur leicht verbreiterte Singulets ( $J_{1',8} \leq 2$  Hz). Nach dem Wert für  $J_{1',8}$  ist für das Telodrin ein im Mittel ebener Tetrahydrofuranring anzunehmen, in dem nur das Sauerstoffatom aus der Ringebene etwas herauschwingen kann (Abbild. 2), während die C-Atome durch die Bindung an das starre Bicycloheptensystem fixiert sind. Dadurch wird der Winkel, den  $H^{1'}$  mit  $H^8$  und  $H^{3'}$  mit  $H^9$  im Mittel bildet, ungefähr  $120^\circ$  betragen. Für diesen Winkel sollte nach der Karplus-Gleichung<sup>16)</sup>  $J_{1',8}$  ungefähr 2 Hz sein, was mit den erhaltenen Werten übereinstimmt.

Für **6** läßt sich aus  $J_{1',8} = 7.1$  Hz ein Winkel in der Größenordnung von etwa  $150^\circ$  errechnen. Das bedeutet, daß in **6**, bedingt durch die wesentlich größeren Phenylsubstituenten, der Tetrahydrofuranring im Mittel nicht mehr eben ist, sondern als wahrscheinlichste die in Abbild. 3 skizzierte Konformation einnimmt.

<sup>16)</sup> M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 11 (1959).



Abbild. 2. Die Schwingung im Ätherring des Telodrins® und analoger Derivate



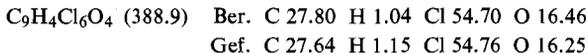
Abbild. 3. Die Konfiguration von 4.5.6.7.10-Hexachlor-1.3-diphenyl-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalan (6)

## Beschreibung der Versuche

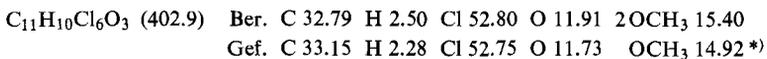
Die Schmp. wurden mit dem Apparat nach Dr. Tottoli gemessen.

Für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde ein Varian A-60-Gerät (Meßtemperatur  $37^\circ$ , TMS als innerer Standard) und ein Varian HA-100-Apparat ( $30^\circ$ ) benutzt.

1) 1.2.3.4.7.7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6) (3) aus Telodrin (2i): Zu 4.12 g (10 mMol) 2i in 50 ccm Eisessig wurden unter Erwärmung zum Rückfluß innerhalb 2 Stdn. portionsweise 10 g Chromtrioxid gegeben. Nach Eindampfen i. Vak. zur Trockne wurde in Wasser gelöst und im Extraktionsapparat nach Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert. Aus dem mit A-Kohle und Natriumsulfat behandelten Extrakt fielen 0.5 g 3 aus, Schmp.  $230^\circ$  (aus Toluol). Keine Schmp.-Depression mit 3 nach l. c.<sup>6)</sup>



2) 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1.3-dimethoxy-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalan (4): 20.60 g (50 mMol) Telodrin (2i) in 150 ccm Benzol gelöst, wurden 2.53 g (110 mg-Atom) Natrium in 50 ccm Methanol zugesetzt. Nach 3 Stdn. Rückflußkochen wurde eingedampft, mit 100 ccm Wasser aufgenommen, das rohe 4 abfiltriert und aus Petroläther ( $30-40^\circ$ ) umkristallisiert; 18.55 g (92%), Schmp.  $167-168^\circ$ . 4 war mit alkoholischer KOH-Lösung nicht weiter umsetzbar.



\* Nach Zeisel (Mikromethode).

3) 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1.3-diacetoxy-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalan (5): 20.60 g (50 mMol) Telodrin wurden mit 1000 ccm Eisessig und 16.70 g (100 mMol) Silber-

acetat 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Vom ausgeschiedenen Silberchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der verbleibende Rückstand ergab aus Petroläther (30–40°) 18.85 g **5** (82%) vom Schmp. 168–168.5°.

$C_{13}H_{10}Cl_6O_5$  (459.0) Ber. C 34.02 H 2.20 Cl 46.35 O 17.43  
Gef. C 34.13 H 2.30 Cl 46.17 O 17.44

4) **2i** aus **4**: 8.24 g (20 mMol) **4** in 100 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff wurden unter gutem Rühren 2 Stdn. mit 7.1 g (53 mMol) *Aluminiumchlorid* zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 2*n* HCl ausgeschüttelt und die organische Phase anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel abdestilliert. 8.10 g *Telodrin* (**2i**) blieben zurück; Schmp. 122° (aus Äthanol); Ausb. 96%.

Keine Schmp.-Depression mit reinem *Telodrin*<sup>17)</sup>. Die LD<sub>50</sub><sup>24h</sup> im Kleinkammertest<sup>12)</sup>, gemessen bei *Musca domestica*-♀, 4 Tage alt, lag bei 0.03 γ/cm<sup>2</sup>.

5) **2i** aus **5**: Entsprechend 4) behandelte man 5.51 g (12 mMol) **5** mit 4.0 g (30 mMol) frisch subl. *Aluminiumchlorid* in 50 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach 1 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade hatte sich die Hauptmenge der Reaktionsteilnehmer umgesetzt. Man erhitzte noch weitere 2 Stdn., arbeitete mit 5*n* HCl auf und erhielt aus Petroläther (30–40°) 4.04 g **2i**; Schmp. 122°; Ausb. 82%. (LD<sub>50</sub><sup>24h</sup> 0.03 γ/cm<sup>2</sup>).

6) 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-1.3-diphenyl-4.7.8.9-tetrahydro-4.7-methano-phthalan (**6**) aus **2i**: 100.0 g (243 mMol) *Telodrin*, 300 ccm absol. *Benzol* und 10.0 g (62 mMol) frisch subl. *Eisen(III)-chlorid* wurden in einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührereinrichtung und Rückflußkühler) zum Sieden erhitzt. Nach einigen Min. setzt die Reaktion unter stürmischer HCl-Entwicklung ein. Der anfänglich gebildete farblose Niederschlag geht bei weiterem Erhitzen wieder in Lösung. Nach 1 stdg. Sieden wurde die tiefbraune Reaktionsmischung mit etwa der gleichen Menge *Benzol* verdünnt, mit 100 ccm 2*n* HCl versetzt und die sich abscheidende organische Phase mehrmals mit 2*n* HCl und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen über CaCl<sub>2</sub> wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbad entfernt; es blieb ein gelber Rückstand. Unter Zusatz von etwas A-Kohle aus Essigester 117.3 g (98%) **6**, farblose Kristalle vom Schmp. 187–189°.

$C_{21}H_{14}Cl_6O$  (495.1) Ber. C 50.95 H 2.85 Cl 42.97 O 3.23  
Gef. C 51.03 H 2.96 Cl 42.88 O 3.15

7) **6** aus **4**: In der Apparatur nach 6) wurden 20.2 g (50 mMol) **4** unter schwachem Erwärmen in 250 ccm absol. *Benzol* gelöst und mit 10.0 g (75 mMol) frisch subl. *Aluminiumchlorid* versetzt. Man erhitzte unter kräftigem Rühren zum Sieden. Nach kurzer Zeit setzte HCl-Entwicklung ein, die nach etwa 10 Min. nachließ. Die Reaktionsmischung hatte sich rot bis schwarz gefärbt. Man erhitzte noch 50 Min. und erhielt nach entsprechender Behandlung und Aufarbeitung 18.5 g (75%) **6** vom Schmp. 187–189° (Essigester); keine Schmp.-Depression mit **6** aus *Telodrin*.

8) 1.2.3.4.15.15-Hexachlor-9.10-diphenyl-1.4.9.10.11.12-hexahydro-1.4-methano-anthracen (**7**) aus **2i**: Nach 6) werden 100.0 g (243 mMol) **2i** in 350 ccm absol. *Benzol* portionsweise mit 32.4 g (243 mMol) subl. AlCl<sub>3</sub> versetzt. Sofort setzte eine stürmische HCl-Entwicklung ein. Nach beendeter AlCl<sub>3</sub>-Zugabe wurde langsam erwärmt und etwa 1 Stde. bei mäßigem Sieden

<sup>17)</sup> *Ruhrchemie AG* (Erf. H. Feichtinger, H. Tummes und S. Puschhof), Dtsch. Bundes-Pat. 1020346 = Holl. Pat. 83632, und Dtsch. Bundes-Pat. 968171 = Holl. Pat. 83955, C. 1958, 6081, 13088.

gehalten. Allmählich schieden sich feine Kristalle ab. Man schüttelte das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 100 ccm 5*n* HCl aus, filtrierte die organische Phase und wusch den erhaltenen Rückstand noch 3 mal mit 2*n* HCl. Der Rückstand der benzolischen Phase und der gewaschene Filtrierückstand wurden vereinigt und auf dem Tonteller getrocknet. Aus Toluol 127.5 g **7** (94%); Schmp. 276.5–277°.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>6</sub> (555.2) Ber. C 58.41 H 3.27 Cl 38.32 Gef. C 58.62 H 3.12 Cl 38.28

9) **7** aus **6**: 24.7 g (50 mMol) **6** in 150 ccm absol. Benzol wurden mit 6.7 g (50 mMol) frisch subl. AlCl<sub>3</sub> versetzt. Unter Rühren und Rückflußkühlung erhitze man 1 Stde. zum Sieden. Anschließend wurde entsprechend **8**) aufgearbeitet; 24.0 g (87%); Schmp. 276.5–277° (aus Toluol). Misch-Schmp. mit **7** aus Telodrin (**2i**) 276.5–277°.

[70/68]