

Hans Feichtinger und Hans-Werner Linden

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

## Über die Addition von 2.5-Dihydro-furan an Tetrachlorfuran

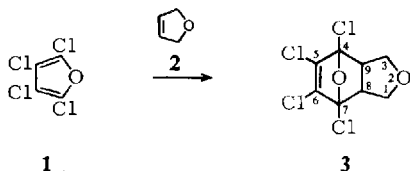
Aus dem Organisch-Chemischen Forschungslaboratorium der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holteln

(Eingegangen am 26. November 1968)

Durch Addition von 2.5-Dihydro-furan an Tetrachlorfuran werden im Gegensatz zur Addition an Hexachlorcyclopentadien die *endo*- und *exo*-Form des 4.5.6.7-Tetrachlor-4.7-epoxy-4.7.8.9-tetrahydro-phthalans (**3**) erhalten. Die Zuordnung der *endo*- und *exo*-Konfiguration durch chemisch-biologische Untersuchungen wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt.

In der Reihe der gewöhnlichen Drin-Insektizide haben Halogenderivate der 4.7.8.9-Tetrahydro-4.7-methano-indane und -phthalane besonders dann sehr gute insektizide Eigenschaften, wenn das Molekül *endo*-konfiguriert und symmetrisch mit den Halogenen Fluor und Chlor substituiert ist. Das trifft für die Verbindungen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Chlordan<sup>2,3)</sup>, Telodrin® und fluorierte Telodrine<sup>4)</sup> zu. Austausch der 10.10-Chlor-Substituenten durch Fluor führt zu beachtlichem Ansteigen der Toxizität. Es sollte im Rahmen dieser Arbeiten versucht werden, die 4.7-Methano-Brücke durch ein Sauerstoffatom zu ersetzen, um damit eventuell zu weiteren Aktivsubstanzen zu gelangen.

Die Addition von Tetrachlorfuran (**1**)<sup>5)</sup> an 2.5-Dihydro-furan (**2**) führt in glatter Reaktion zum 4.5.6.7-Tetrachlor-4.7-epoxy-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (**3**)<sup>6)</sup>.



Anders als bei der Addition von **2** an Hexachlorcyclopentadien, die ausschließlich zum *endo*-konfigurierten 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methano-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (**4**) führt<sup>7)</sup>, entstehen hier *endo*- und *exo*-Form (**3a**, **3b**) nebeneinander.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: H. Feichtinger und H.-W. Linden, Chem. Ber. 101, 2776 (1968).

<sup>2)</sup> Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger, S. Puschhof und H. Tummes), D. A. S. 13 195 IV b/12 o vom 17. 12. 53, Bekanntmachung am 2. 2. 56; Amer. Pat. 3 110 648 vom 28. 9. 54, C. A. 53, 1289 (1959).

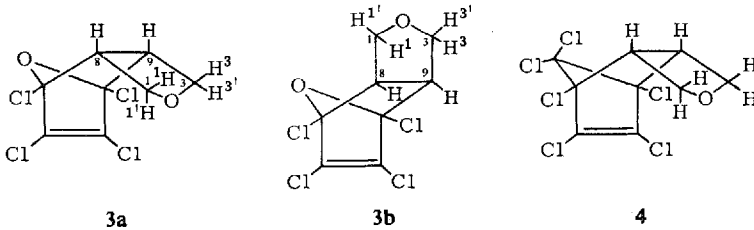
<sup>3)</sup> K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, Chem. Ber. 99, 421, 423, 426 (1966).

<sup>4)</sup> H. Feichtinger und H.-W. Linden, Chem. and Ind. 1965, 1938.

<sup>5)</sup> Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. H. Krzikalla und H. Linge), Dtsch. Bundes-Pat. 932612 vom 9. 5. 43, C. A. 52, 17287 (1958).

<sup>6)</sup> Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H.-W. Linden), Dtsch. Bundes-Pat. 1027461 vom 20. 4. 56, C. A. 54, 18864 (1960).

<sup>7)</sup> Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H. Tummes), Holländ. Pat. 83 106 vom 17. 6. 1954 und Holländ. Pat. 83 954 vom 12. 11. 1954, C. 1958, 19535; N. O. Brace, J. Amer. chem. Soc. 77, 4157 (1955).



Sie konnten in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule getrennt werden. Die Zuordnung von **3a** und **3b** geschah zunächst durch stufenweise Chlorierung<sup>8)</sup> und Bestimmung der  $\text{LD}_{50}^{24\text{h}}$  an *Musca domestica* ♀ im Kleinkammertest<sup>9)</sup>. Analog zu den halogenierten 4.7.8.9-Tetrahydro-4.7-methano-indanen und -phthalanen der *endo*-Konfiguration waren die aus **3a** erhaltenen Chlorierungsprodukte biocid weitaus wirksamer als die aus **3b** gewonnenen.

Dieses auf chemisch-biologischem Wege erhaltene Ergebnis wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen vollauf bestätigt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** in Benzol ist dem von **4**<sup>10)</sup> völlig analog. Es zeigt ein Dublett für  $1'\text{-H}$ ,  $3'\text{-H}$  mit einem geringen  $\Delta$ -Wert ( $\Delta = \tau_{\text{CDCl}_3} - \tau_{\text{C}_6\text{D}_6}$ ) im Vergleich zu dem Multipllett für die restlichen 4 Protonen. Bei **3b** wurde für  $1'\text{-H}$ ,  $3'\text{-H}$  ein Doppeldublett mit den Kopplungskonstanten  $J_{1',1} = J_{3',3} = 9.85 \text{ Hz}$  und  $J_{1',8} = J_{3',9} = 2.85 \text{ Hz}$  gefunden. In den *endo*-Formen **4** bzw. **3a** beträgt die Kopplung der Methylenprotonen 10.0 bzw. 9.8 Hz; die vicinale Kopplung ist in ihnen nicht aufgelöst, beträgt vermutlich aber ungefähr 1–2 Hz. Das Doppeldublett von  $1'\text{-H}$ ,  $3'\text{-H}$  zeigt bei **3b** wie bei den zwei *endo*-Formen nur einen geringen  $\Delta$ -Wert, wie auch nach der Gestalt des Moleküls zu erwarten ist.

In **3b** stehen 1-H, 3-H und 8-H, 9-H „nach außen“ und haben deshalb größere  $\Delta$ -Werte; die Resonanzen dieser 4 Protonen fallen aber nicht zusammen wie bei **3a** und **4**, sondern geben zwei getrennte komplizierte Multiplletts. Tab. 1 faßt die Daten der erhaltenen Spektren zusammen.

Tab. 1. 100-MHz-Spektren<sup>11)</sup> von **3a** und **3b**

Verbindung	Proton	$\tau$ -Wert in $\text{C}_6\text{D}_6$	Kopplung in Hz (Absolutwerte)	$\Delta$ -Werte
<b>3a</b>	$1'\text{-H}$ , $3'\text{-H}$	6.40 d	$J_{1',1} = J_{3',3} = 9.8$	0.30
	1-H, 3-H, 9-H, 8-H	7.16 m		0.65
<b>3b</b>	$1'\text{-H}$ , $3'\text{-H}$	6.02 dd	$9.85 + 2.85$	0.19
	1-H, 3-H	6.67 m		0.51
	9-H, 8-H	7.72 m		0.79

d = Dublett, dd = Doppeldublett, m = Multipllett.

Eine chemische Auftrennung von **3** gelang durch Reaktion mit Zn-Staub in Äthanol, wobei **3a** unangegriffen erhalten bleibt, während **3b** eine noch nicht geklärte Umsetzung zu einer einheitlich siedenden Flüssigkeit eingeht.

<sup>8)</sup> Vgl. I. c. 6).

<sup>9)</sup> W. M. Hoskins und P. S. Messenger, *Agricultural Control Chemicals Advances in Chemistry*, Ser. 1, 93 (1950).

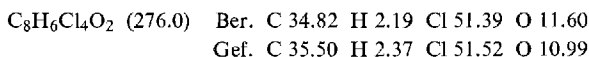
<sup>10)</sup> H. Singer und H. Ballschmiter, *Chem. Ber.* **101**, 17 (1968).

<sup>11)</sup> Die Aufnahme und Auswertung der Spektren (100-MHz-Gerät von Perkin Elmer) wurden freundlicherweise von Herrn Dr. H. Singer (Imperial College, Chem. Department, London S. W. 7) besorgt.

## Beschreibung der Versuche

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

*Addition von Tetrachlorfuran (1) an 2.5-Dihydro-furan (2) zu 4.5.6.7-Tetrachlor-4.7-epoxy-4.7.8.9-tetrahydro-phthalan (3):* 69.0 g (0.33 Mol) **1** und 47.0 g (0.67 Mol) **2**, ca. 6% Wasser enthaltend, erhitzte man 20 Stdn. in einem Schüttelautoklaven auf 100°. Nach dem Abkühlen wurde das überschüss. **2** abdestilliert, worauf der bräunliche Rückstand nach einigem Stehenlassen in der Kälte zum größten Teil durchkristallisierte. Durch Hochvak.-Destillation erhielt man 83.0 g (90%) **3** vom Sdp.<sub>0.05–0.06</sub> 103–107°. Das Schmp.-Intervall des kristallisierten Destillates lag zwischen 70 und 105°.



*Chromatographische Trennung der endo- (3a) und exo- (3b)-Form von 3:* 11.0 g **3** wurden in konz. petrolätherischer Lösung auf eine Säule von 1200 mm Länge und 25 mm lichter Weite auf Aluminiumoxid nach Brockmann gegeben und mit Petroläther in 250-ccm-Fractionen eluiert. Dabei erhielt man aus den ersten 22 Fractionen 6.51 g **3a**, aus 16 weiteren Fractionen 1.77 g einer eutektischen Mischung von **3a** und **3b** und aus den letzten 30 Fractionen 2.08 g **3b**. Die aus den beiden Hauptfractionen gewonnenen Rückstände lieferten, aus Petroläther umkristallisiert, 5.2 g **3a** vom Schmp. 103–104° und 1.37 g **3b** vom Schmp. 105–106°.

**3a:** Gef. C 34.98 H 2.18 Cl 51.20 O 11.83

**3b:** Gef. C 34.63 H 2.23 Cl 50.97 O 11.78

Der eutektische Misch-Schmp. von **3a** und **3b** lag bei 67–68°.

*Stufenweise Chlorierung von 3a bzw. 3b und biocide Wirksamkeit (LD<sub>50</sub><sup>24h</sup>) der Chlorierungsprodukte:* In kleinen Bombenröhrchen von etwa 15 ccm Inhalt wurden je 276 mg (1 mMol) **3a** oder **3b** eingewogen und mit der für einen Chlorierungsgrad von 1.5, 2.0 und 2.5 g-Atomen notwendigen Menge Chlor in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Das Volumen wurde dann durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff jeweils auf etwa 10 ccm gebracht, die Röhrchen wurden abgeschmolzen und bei Raumtemperatur mit UV-Licht (500-Watt-Lampe) bestrahlt. Nach Ent-

Tab. 2. Stufenweise Chlorierung von **3a** bzw. **3b** und biocide Wirksamkeit (LD<sub>50</sub><sup>24h</sup>) der Chlorierungsprodukte

Einwaage [mg]	3.5proz. Cl <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub> - Lösung [ccm]	g-Atome Cl pro Mol C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Summenformel	Auswaage d. Rück- stände [mg]	LD <sub>50</sub> <sup>24h</sup> [γ/cm <sup>2</sup> ]
276 mg (1 mMol) <b>3a</b>	3.03	1.5	C <sub>8</sub> H <sub>4.5</sub> Cl <sub>5.5</sub> O <sub>2</sub>	ber. 330 gef. 342	1.6
	4.05	2.0	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	ber. 347 gef. 346	1.5
	5.05	2.5	C <sub>8</sub> H <sub>3.5</sub> Cl <sub>6.5</sub> O <sub>2</sub>	ber. 364 gef. 364	2.3
276 mg (1 mMol) <b>3b</b>	3.03	1.5	C <sub>8</sub> H <sub>4.5</sub> Cl <sub>5.5</sub> O <sub>2</sub>	ber. 330 gef. 357	18
	4.05	2.0	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	ber. 347 gef. 369	13
	5.05	2.5	C <sub>8</sub> H <sub>3.5</sub> Cl <sub>6.5</sub> O <sub>2</sub>	ber. 364 gef. 395	9

färbung, die stets plötzlich eintrat, öffnete man die Röhrrchen und bestimmte die  $LD_{50}^{24h}$  der vom Lösungsmittel befreiten Rückstände im Kleinkammertest<sup>12)</sup>.

*Abtrennung von 3a durch Behandlung von 3 mit Zn-Staub und Äthanol:* 10.0 g (36.2 mMol) **3** in 100 ccm Äthanol erhitzte man 8 Stdn. mit 15.0 g Zink-Staub auf dem Wasserbad unter Rückfluß, filtrierte heiß, dampfte ein und zog den braunen Rückstand wiederholt mit Petroläther aus: 4.0 g **3a**, Schmp. 103–104°, Misch-Schmp. mit dem durch chromatographische Abtrennung erhaltenen **3a** 103–104°. Der verbliebene Rückstand von 4.8 g destillierte einheitlich im Hochvak. als farblose, viskose Flüssigkeit: 4.5 g vom Sdp.<sub>0.05</sub> 90°,  $n_D^{20}$  1.5243.

Parallel hierzu wurden 0.5 g (1.81 mMol) **3a** mit 10 ccm Äthanol und 1.0 g Zink-Staub 24 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man die Ausgangsmenge an **3a** quantitativ zurück, Schmp. 103–104°.

<sup>12)</sup> Vgl. I. c. 9).