

Polyhalogenierte Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-triene, IV¹⁾

Das Prinzip der aromatisierenden nucleophilen Substitution am Perchlorbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien

Alfred Roedig*, Hans-Hermann Bauer, Gerhard Bonse und Rainer Ganns

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland
Eingegangen am 9. Oktober 1973

Durch nucleophile Agenzien wird die Titelverbindung **1** sehr leicht in die Benzocyclobuten-derivate **4** umgewandelt. Das LiAlH₄-Produkt **5** besitzt *cis*-Konfiguration, wie seine Synthese aus 2,3,4,5-Tetrachlor-1,1-dimethoxycyclopentadien und *cis*-3,4-Dichlor-1-cyclobuten über die Zwischenstufen **7**, **8** beweist. Das Diazid **9** (wahrscheinlich *cis*-) spaltet in siedendem Xylol Stickstoff ab zum Perchlorchinoxalin (**10**). Mit Phenolaten und Thiophenolaten werden aus **1** die Verbindungen **11a—h** erhalten. Die Anwendung bifunktionaler Nucleophile wie Brenzcatechin und Glycol führt zur Angliederung eines weiteren Ringes (**12** bzw. **15a**). In den Thiophenol-Derivaten **11e, f** lassen sich auf *cis*-Konfiguration hinweisend die beiden Chloratome leicht durch eine Äthylendioxy-Brücke ersetzen. Es wird ein allgemeiner Mechanismus vorgeschlagen, der die Stereospezifität berücksichtigt und in einer S_N2'-Substitution im ersten und einer modifizierten Reaktion vom S_N1-Typ im zweiten Schritt besteht.

Polyhalogenated Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trienes, IV¹⁾

The Principle of Aromatizing Nucleophilic Substitution Exemplified by Reactions of Perchloro-[4.2.0]octa-1,5,7-triene

The title compound **1** reacts with nucleophilic agents under mild conditions to give the benzocyclobutene derivatives of the general formula **4**. LiAlH₄ generates **5**, for which *cis*-configuration is proved by an independent synthesis from 2,3,4,5-tetrachloro-1,1-dimethoxycyclopentadiene and *cis*-3,4-dichloro-1-cyclobutene via the intermediates **7**, **8**, **6**. With sodium azide **9** (probably *cis*-) is formed, which splits off nitrogen in boiling xylene to yield perchloroquinoxaline (**10**). The reaction of **1** with phenoxides and thiophenoxides yields the products **11a—h**. With bifunctional compounds such as catechol and glycol ring closure to **12** and **15a** occurs. In the arylthio derivatives **11e, f** the two chlorine atoms can be replaced easily by an ethylenedioxy bridge, indicating *cis*-configuration of these substances. A general mechanism taking into account stereospecificity and consisting in S_N2'-substitution in the first and a modified S_N1-type reaction in the second step is suggested.

Typisch für das chemische Verhalten des durch thermische Cyclodimerisierung von Perchlorbutenin leicht zugänglichen Perchlorbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-triens (α -C₈Cl₈) (**1**) ist seine Aromatisierungstendenz²⁾. Diese kommt nicht nur in der raschen und quantitativen Umlagerung zum Perchlorbenzocyclobuten (β -C₈Cl₈) (**3**) zum Ausdruck, sondern auch in seinen Reaktionen mit nucleophilen Agenzien³⁾. Dabei werden entweder

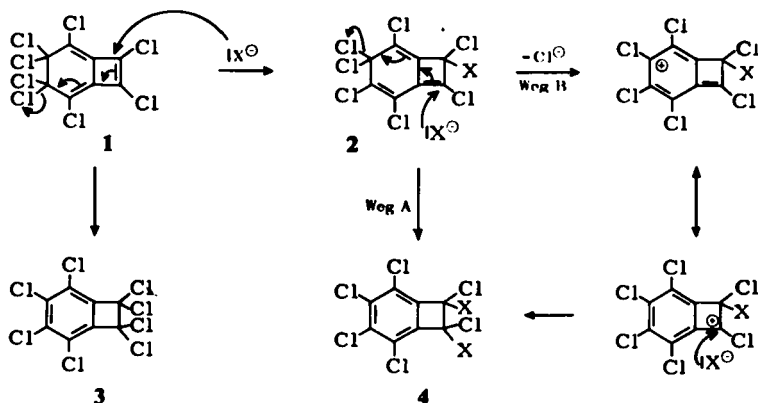
¹⁾ III. Mittel.: A. Roedig, G. Bonse, R. Ganns und V. Kimmel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlhaupt, Chem. Ber. 104, 3378 (1971).

³⁾ S. a. A. Roedig, Angew. Chem. 81, 157 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 150 (1969).

Derivate von **3** oder je nach der Natur des Nucleophils unter Öffnung des Vierrings und gegebenenfalls erneutem Ringschluß andere aromatische Verbindungen gebildet. Alle diese Umsetzungen laufen anscheinend im Primärschritt gleichartig nach dem Prinzip einer S_N2'' -Reaktion⁴⁾ mit dem nucleophilen Angriff am Vierring beginnend ab. Im einfachsten Fall bleibt die Umsetzung nach nochmaliger nucleophiler Substitution an der energiereichen, nicht aromatischen Zwischenstufe **2** bei den Produkten **4** stehen. Vielfach werden aber anschließend die beiden am Vierring von **4** verbliebenen Cl-Atome ausgetauscht. Dies trifft z. B. für die bereits bekannte Reaktion von **1** mit methanolischer Natronlauge zu, bei der vier Methoxygruppen in den Vierring eintreten, ohne daß **4** oder gar **2** faßbar ist²⁾.

Die Aromatisierung der Zwischenstufe **2** könnte entweder durch eine weitere direkte S_N2'' -Substitution (Weg A) oder durch Ionisation von **2** über ein Carbeniumion im Sinne einer S_N1 -Reaktion (Weg B) erfolgen.



Die nachstehenden Versuchsergebnisse sprechen für einen modifizierten Reaktionsweg B.

Reaktion mit Lithiumalanat

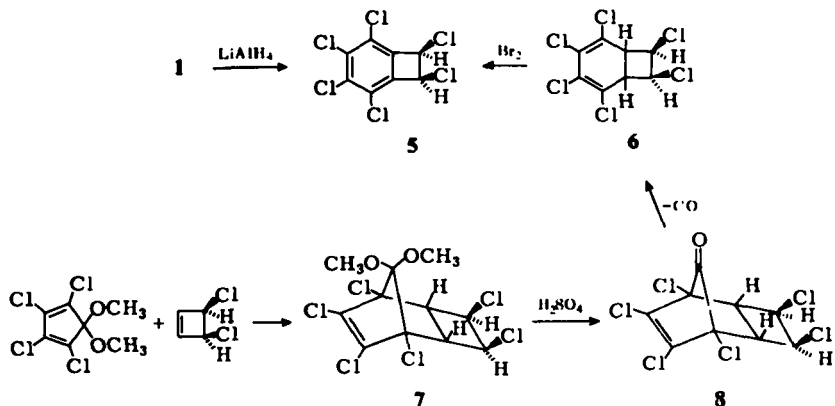
Während **1** bei der Hydrierung über dem Platinkatalysator nach Adams zum rasch dimerisierenden Perchlorbenzocyclobutadien dechloriert wird⁵⁾, tritt mit Lithiumalanat in siedendem Äther eine glatte nucleophile Substitution zu dem Benzocyclobuten-derivat **5** ein.

Das IR-Spektrum (in KBr) mit der typischen Polychlor-Aromatenbande bei 1381 cm^{-1} und das UV-Spektrum (in n-Heptan) mit den Maxima 223 nm ($\log \epsilon\ 4.49$), 287 (2.76), 297 (2.73) und den beiden Schulterstellen bei 243 und 278 nm , das abgesehen von einer geringen hypsochromen Verschiebung vollkommen mit dem von **3** übereinstimmt, weist **5** einwandfrei als Benzocyclobuten-derivat aus. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4/TMS extern) mit einem Singulett bei $\delta\ 5.70\text{ ppm}$ deutet *cis*-Konfiguration der beiden H-Atome am Vierring an, denn beim *cis*-7,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien wurde $\delta\ 5.66\text{ ppm}$ gefunden, während das Singulett der *trans*-Verbindung um 0.4 ppm zu höherem Feld verschoben ist⁶⁾.

⁴⁾ L. S. Melvin jr. und B. M. Trost, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1790 (1972).

⁵⁾ A. Roedig, G. Bonse und R. Helm, Chem. Ber. **106**, 2825 (1973).

⁶⁾ M. Jones und R. H. Levin, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6411 (1969).



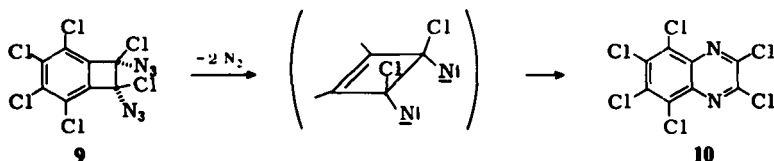
Zum Beweis der *cis*-Konfiguration von **5** wurde es ausgehend von 1,1-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien⁷⁾ und *cis*-Dichlorcyclobuten⁸⁾ über die Zwischenstufen **7**, **8** und **6** synthetisiert. Das Diels-Alder-Addukt **7** läßt sich mit konz. Schwefelsäure leicht zum Keton **8** hydrolysieren. Bei 120°C spaltet dieses quantitativ Kohlenoxid ab zum Bicyclus **6**, der mit Brom in siedendem Chlorbenzol zu **5** dehydriert wird. Die resultierende Verbindung ist in allen Eigenschaften mit dem Substitutionsprodukt von **1** identisch.

Reaktion mit Natriumazid

Mit dem stark nucleophilen Azid-Ion reagiert **1** in äthanolischer Lösung bereits bei Raumtemperatur nach dem allgemeinen Reaktionsschema zu dem Diazid **9**, dessen IR- und UV-Spektrum die Benzocyclobutenstruktur beweist.

Im IR-Spektrum (in KBr) tritt keine Bande unterhalb von 1389 cm⁻¹ (Polychloraromat) auf. Das UV-Spektrum (in n-Heptan) ist mit den Maxima 226 nm (log ε 4.82), 288 (3.20), 298 (3.23) und Schulterstellen bei 246 und 275 nm völlig analog dem von **3** und **5** gebaut. Nur die Extinktionen der langwelligen Maxima, die offenbar auf die Vierringssubstituenten zurück gehen, liegen höher.

Das Diazid **9** schmilzt bei 74°C. Bei raschem Erhitzen explodiert es heftig (~120°C). In siedendem Xylol läßt es sich aber gefahrlos unter Stickstoffabspaltung in Perchlorchinoxalin (**10**)⁹⁾ überführen. Seine Bildung erklärt sich durch eine zweifache Sextettumlagerung eines primär gebildeten Bisnitrens, die an beiden Stickstoffatomen gleichzeitig oder in zwei Reaktionsschritten erfolgt sein kann.



⁷⁾ J. S. Newcomer und E. T. McBee, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 946 (1949).

⁸⁾ M. Avram, J. Dinulescu, M. Elian, M. Farcasiu, E. Marica, G. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. **97**, 372 (1964).

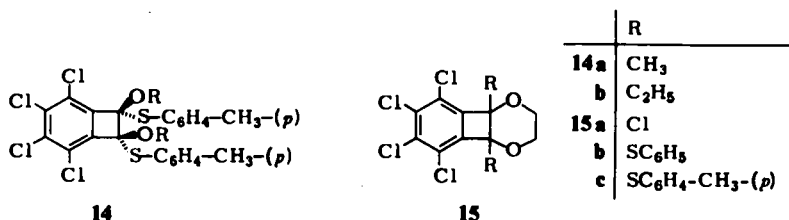
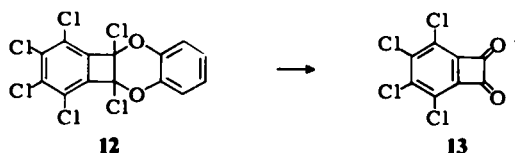
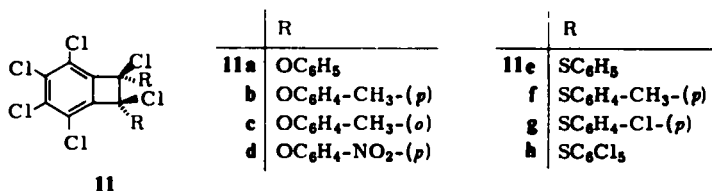
⁹⁾ G. Beck, H. Holtschmidt und H. Heitzer, Liebigs Ann. Chem. **731**, 45 (1970).

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Holtschmidt für die Überlassung einer Probe, die sich in allen Eigenschaften als identisch mit unserem Produkt erwies.

Die thermische conrotatorische Öffnung des Vierringes, die ebenfalls denkbar wäre und beim 7,8-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien bereits bei 50°C eintritt, und zwar bei der *trans*-Verbindung 70mal rascher als bei dem *cis*-Isomeren¹⁰⁾, findet nicht statt. Aus ihr müßten Perchlorchinazolin¹¹⁾ (aus *cis*-9) bzw. Perchlorphthalazin¹²⁾ (aus *cis*- oder *trans*-9) hervorgehen, die als Reaktionsprodukte *nicht* auftreten. Eine präzise Aussage über die Stereochemie von 9 ist nicht möglich. Wir halten aber die *cis*-Konfiguration für wahrscheinlicher.

Reaktion mit Phenolaten und Thiophenolaten

Auch Phenolate und Thiophenolate greifen 1 sehr leicht schon bei Raumtemperatur nucleophil substituierend an, wobei die Reaktion auch mit einem großen Überschuß dieser Reagenzien nicht über die Stufe 4 des allgemeinen Reaktionsschemas hinausgeht. Dargestellt wurden so die Benzocyclobutenderivate 11a – h. Sterische Hindernisse spielen offenbar keine entscheidende Rolle. Mit den *o*-substituierten Aromaten *o*-Kresol und Pentachlorthiophenol werden noch recht gute Ausbeuten an 11c bzw. h erzielt. Mit Brenzcatechin läßt sich spielend ein Ringschluß zu 12 herbeiführen. Daß die Reaktion auch hier normal verlaufen ist, beweist die Hydrolyse von 12 zu dem bekannten Diketon 13 mit konz. Schwefelsäure.



¹⁰⁾ R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Lett. **1964**, 3381.

¹¹⁾ Farbenfabriken Bayer AG. Belg. Pat. 673 779 (1964) [C. A. **63**, P 8381 b (1965)]; s. a. H. Holtschmidt, E. Degener, H. G. Schmelzer, H. Tarnow und W. Zecher, Angew. Chem. **80**, 942 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 856 (1968).

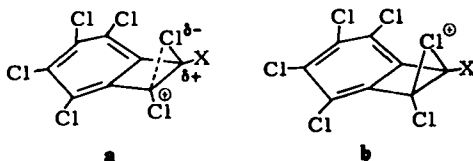
¹²⁾ R. D. Chambers, J. A. H. Mac Bride, W. K. R. Musgrave und I. S. Reilly, Tetrahedron Lett. **1970**, 57.

Die Chloratome im Vierring der Benzocyclobutene **11** werden durch Arylthio-
gruppen stark aktiviert. Bereits bei Raumtemperatur wandelt sich **11f** in Methanol oder
Äthanol in die gemischt-substituierten Produkte **14a** bzw. **b** um.

Anscheinend verläuft auch die nucleophile Substitution mit Phenolaten und Thio-
phenolaten *cis*-stereospezifisch oder mindestens stark *cis*-bevorzugt. In diese Richtung
deutet schon die bereits erwähnte glatte Bildung von **12** und die von **15a** aus **1** mit
Natriumglycolat. Während **15a** mit Natriumthiophenolat die 7,8-Äthylendioxy-
gruppe unter Erhalt der Chlorsubstituenten wieder abspaltet zu **11e**, wird diese bei der
Umsetzung von **11e** und **f** mit Glycol unter sehr milden Bedingungen komplikations-
los zu **15b** bzw. **c** angegliedert. Wir betrachten dies als ein stichhaltiges Argument für
die *cis*-Konfiguration der Thiophenolderivate von **1**. Bei *trans*-ständigen Substitu-
enten ist der Einbau eines so kleinen Ringes in das Cyclobutensystem, wie Betracht-
ungen an Dreiding-Modellen lehren, nicht möglich.

Der Einwand, daß **11e** und **f**, die gut kristallisierbar sind, *trans*-Konfiguration
besitzen und unter den Reaktionsbedingungen (40°C) mit den zugehörigen *cis*-Ver-
bindungen ein Gleichgewicht ausgebildet haben könnten, läßt sich widerlegen. *cis*-
trans-Isomerisierungen sind uns nur von einem Benzocyclobutenderivat (7,8-Di-
phenylbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien) bekannt. Bei 50°C stellt sich von beiden Seiten
aus ein Gleichgewicht ein, in dem das stabilere *trans*-Isomere zu 92% vorherrscht¹³.
Demgegenüber bleibt **11f** bei 160°C über 6 Stunden völlig unverändert.

Weder Weg A noch Weg B für den zweiten Reaktionsschritt erklären den stereo-
spezifischen Ablauf. Dieser wird aber verständlich unter der Annahme, daß das nach B
gebildete Benzocyclobutenium-Ion nicht frei, sondern als Chlor-verbrücktes Carben-
iumion **a**¹⁴ bzw. Chloroniumion **b**¹⁵ vorliegt, so daß es von dem Nucleophil nur von
der Gegenseite angegriffen werden kann.



Diese Erklärung erscheint zumindest für die SR-Substituenten plausibel, die das am
gleichen C-Atom haftende Halogen stark negativieren und damit umso mehr zur
Übernahme positiver Ladung befähigen.

Die Untersuchungen zur aromatisierenden nucleophilen Substitution werden unter
präparativen und mechanistischen Aspekten an **1** und ähnlichen Systemen fortgesetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie
für finanzielle Unterstützung sowie den Farbenfabriken Bayer AG (Leverkusen) für Chemika-
lienspenden.

¹³ G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff und M. Finke, Liebigs Ann. Chem. **693**, 44
(1966); s. a. L. A. Carpino, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2196 (1962).

¹⁴ P. D. la Mare, M. A. Wilson und M. J. Rosser, J. C. S. Perkin II **1973**, 1480.

¹⁵ G. A. Olah, Angew. Chem. **85**, 183 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 173 (1973).

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: UV mit dem Beckman-Gerät DB, IR mit dem Perkin-Elmer-Gerät 137, ¹H-NMR mit dem Varian Gerät A 60.

cis-2,3,4,5,7,8-Hexachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**5**): Zu 0.5 g (1.3 mmol) **1** in 25 ml absol. Äther werden bei Raumtemp. 0.3 g (8 mmol) LiAlH₄, in 20 ml Äther suspendiert, getropft. Nach 6 h Rückflußkochen wird etwas Äthanol zugegeben und auf ein Eis/Schwefelsäuregemisch gegossen. Durch Ausäthern erhält man 0.29 g (72%) eines farblosen Pulvers. Farblose Nadelchen vom Schmp. 148–150°C (aus Aceton).

C₈H₂Cl₆ (310.8) Ber. C 30.91 H 0.65 Cl 68.45 Gef. C 31.17 H 0.74 Cl 67.62

1,3,4,6,7,8-Hexachlor-9,9-dimethoxytricyclo[4.2.1.0^{2.5}]non-7-en (**7**): 14.3 g (1.16 mmol) *cis*-3,4-Dichlor-1-cyclobuten⁸) und 30.7 g (1.16 mmol) 2,3,4,5-Tetrachlor-1,1-dimethoxycyclopentadien⁷) werden in 20 ml absol. Toluol 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelbliches Öl, das, in 20 ml Methanol aufgenommen, bei –70°C 20.8 g (46%) farblose Kristalle liefert. Schmp. 107°C (aus Methanol). -- IR (KBr) C=C 1599 cm⁻¹.

C₁₁H₁₀Cl₆O₂ (386.9) Ber. C 34.15 H 2.61 Cl 54.98 Gef. C 34.17 H 2.76 Cl 54.82

1,3,4,6,7,8-Hexachlortricyclo[4.2.1.0^{2.5}]non-7-en-9-on (**8**): 10.0 g (0.25 mmol) **7** werden in 20 ml konz. Schwefelsäure 14 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Gießen auf Eis wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausb. 5.8 g (65%). Farblose Kristalle vom Schmp. 112–113°C (aus Benzin 50–70°C). -- IR (KBr) C=C 1570, C=O 1825 cm⁻¹.

C₉H₄Cl₆O (340.8) Ber. C 31.72 H 1.18 Cl 62.41 Gef. C 31.59 H 1.13 Cl 62.50

cis-2,3,4,5,7,8-Hexachlorbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**6**): 6.2 g (0.18 mol) **8** werden 2 h auf 120°C erhitzt. Das erstarrte Produkt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 5.2 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 104–105°C. -- IR (KBr) C=C 1608 cm⁻¹.

C₈H₄Cl₆ (312.8) Ber. C 30.72 H 1.29 Cl 68.00 Gef. C 30.76 H 1.29 Cl 67.68

Dehydrierung von **6**: 1.0 g (3.2 mmol) **6** werden mit 0.51 g (3.2 mmol) Brom in 20 ml Chlorbenzol 7 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der gelbliche Rückstand aus Benzin (50–70°C) unter Zusatz von Aktiv-Kohle umkristallisiert. Man erhält 0.75 g (75%) **5** vom Schmp. 149–150°C. Weitere Identifizierung durch das IR- und NMR-Spektrum.

cis-2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bisazidobicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**9**): 2.0 g (5.2 mmol) **1** werden mit 5.0 g (77 mmol) Natriumazid in 250 ml Äthanol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Chloroform und Wasser aufgenommen. Aus der mit Na₂SO₄ getrockneten Chloroformlösung isoliert man durch Eindampfen i. Vak. ein farbloses Öl, das in wenig Petroläther (30–50°C) aufgenommen wird. Bei –15°C scheiden sich 1.3 g (62%) eines weißen Pulvers ab. Schmp. 74°C (aus Petroläther 30–50°C).

C₈Cl₆N₆ (392.9) Ber. C 24.46 H 0.00 N 21.39 Gef. C 25.02 H 0.33 N 21.42

Perchlorchinoxalin (**10**): 0.40 g (1.02 mmol) Diazid **9** werden 1 h in 50 ml Xylol zum Sieden erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende feste Rückstand wird auf Ton abgepreßt und bei 12 Torr (Badtemp. 190°C) sublimiert. Ausb. 0.23 g (71%) gelblich-weiße Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 200–202°C⁹).

C₈Cl₆N₂ (336.8) Ber. C 28.52 H 0.00 Cl 63.15 N 8.31
Gef. C 28.92 H 0.00 Cl 62.60 N 8.32

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-diphenoxycyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11a): 1.0 g (2.6 mmol) **1** werden mit 3.0 g (21.5 mmol) Natriumphenolat in 100 ml Äthanol 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2 N wäbr. NaOH wird das abgeschiedene Produkt in Äther aufgenommen. Die Lösung wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Eindampfen i. Vak. erhält man 1.2 g (92%) weißes Pulver. Farblose Kristalle vom Schmp. 172–174°C (aus Benzin 50–70°C).

C₂₀H₁₀Cl₆O₂ (495.0) Ber. C 48.52 H 2.03 Cl 42.97 Gef. C 49.24 H 2.36 Cl 42.70

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bis(p-tolyloxy)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11b): Analog **11a** aus 2.0 g (5.2 mmol) **1** mit 6.0 g (46 mmol) Natrium-*p*-kresolat in 200 ml Äthanol. Man erhält 2.4 g hellgelbes Öl, das in wenig Petroläther (30–50°C) aufgenommen wird. Nach einer Woche Aufbewahren bei –15°C haben sich 0.40 g (15%) farblose Kristalle vom Schmp. 157–158°C abgeschieden.

C₂₂H₁₄Cl₆O₂ (523.1) Ber. C 50.51 H 2.69 Cl 40.66 Gef. C 51.05 H 2.76 Cl 40.44

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bis(o-tolyloxy)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11c): Analog **11a** aus 2.0 g (5.2 mmol) **1** mit 6 g (46 mmol) Natrium-*o*-kresolat in 200 ml Äthanol. Rohausb. 2.3 g (84%). Schmp. 169–171°C (aus Aceton).

C₂₂H₁₄Cl₆O₂ (523.1) Ber. C 50.52 H 2.70 Cl 40.67 Gef. C 50.99 H 2.66 Cl 40.88

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bis(p-nitrophenoxy)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11d): Analog **11a** aus 2.0 g (5.2 mmol) **1** und 5.7 g (36 mmol) Natrium-*p*-nitrophenolat in 200 ml Äthanol. Nach Abziehen des Äthanols i. Vak. wird der Rückstand mehrmals mit viel heißem Wasser gewaschen, bis dieses keine gelbe Farbe mehr annimmt, und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (33%) farblose Kristalle vom Schmp. 222–224°C (aus Aceton).

C₂₀H₈Cl₆N₂O₆ (585.0) Ber. C 41.06 H 1.37 Cl 36.36 N 4.78
Gef. C 40.81 H 1.53 Cl 36.58 N 4.74

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-(o-phenylendioxy)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (12): Aus 1.0 g (2.6 mmol) **1** mit 5 g (32.5 mmol) Dinatrium-brenzcatechinat in 100 ml Äthanol nach 4 h bei Raumtemp. Bei Wasserzugabe scheiden sich 0.65 g (77%) eines weißen Pulvers ab. Farblose Kristalle vom Schmp. 208–210°C (aus Benzin 50–70°C).

C₁₄H₄Cl₆O₂ (416.9) Ber. C 40.33 H 0.96 Cl 51.02 Gef. C 40.29 H 0.84 Cl 50.62

2,3,4,5-Tetrachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7,8-dion (13): 0.20 g (0.48 mmol) **12** werden 30 min in 10 ml konz. Schwefelsäure bei 100°C gerührt. Aufarbeitung nach Lit.²⁾. Ausb. 0.10 g (77%) vom Schmp. 220°C. Identifizierung durch das IR-Spektrum.

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bis(phenylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11e)

a) **Aus 1:** 2.0 g (5.2 mmol) **1** werden mit 7.8 g (45 mmol) Natriumthiophenolat in 200 ml Äthanol 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das bei Zugabe von 2 N wäbr. NaOH ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Rohausb. 2.5 g (91%). Weißes Pulver vom Schmp. 152–153°C (aus Petroläther 30–50°C).

C₂₀H₁₀Cl₆S₂ (527.2) Ber. C 45.57 H 1.91 Cl 40.35 S 12.17
Gef. C 45.84 H 2.07 Cl 40.06 S 12.19

b) **Aus 15a:** 4.0 g (1.2 mmol) **15a** werden mit 3.2 g (2.4 mmol) Natriumthiophenolat in 80 ml wäbr. Dioxan bei 80°C 8 h gerührt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende bräunliche Öl wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 5.5 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 152–153°C. IR-Spektrum identisch mit dem des aus **1** gewonnenen Produktes.

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bis(p-tolylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11f): Analog **11e**. Rohausb. 2.4 g (84%) weißes Pulver vom Schmp. 149–150°C (aus Aceton).

$C_{22}H_{14}Cl_6S_2$ (555.2) Ber. C 47.59 H 2.54 Cl 38.31 S 11.55
Gef. C 47.27 H 2.33 Cl 38.80 S 11.28

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bis(p-chlorphenylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11g): Analog **11e**. Rohausb. 3.0 g (98%). Farblose Kristalle vom Schmp. 164–166°C (aus Aceton).

$C_{20}H_8Cl_8S_2$ (592.0) Ber. C 40.58 H 1.36 S 10.16 Gef. C 40.48 H 1.43 S 10.25

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-7,8-bis(pentachlorphenylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (11h): 2.0 g (5.2 mmol) **1** werden mit 3.2 g (10.4 mmol) Natrium-pentachlorthiophenolat 4 h in 40 ml wäbr. Dioxan bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Rohausb. 3.2 g (70%). Farblose Kristalle vom Schmp. 276°C (aus Toluol).

$C_{20}Cl_{16}S_2$ (871.5) Ber. C 27.56 H 0.00 Cl 65.08 Gef. C 27.29 H 0.00 Cl 65.20

2,3,4,5-Tetrachlor-7,8-dimethoxy-7,8-bis(p-tolylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (14a): Die Suspension von 0.5 g (0.9 mmol) **11f** in 50 ml Methanol wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird aus Äthanol umkristallisiert. Weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 160–161°C, Ausb. quantitativ.

$C_{24}H_{20}Cl_4O_2S_2$ (546.4) Ber. C 52.76 H 3.69 S 11.74 Gef. C 52.99 H 3.63 S 11.71

7,8-Diäthoxy-2,3,4,5-tetrachlor-7,8-bis(p-tolylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (14b): Analog **14a** aus 0.5 g (0.9 mmol) **11f** 48 h bei Raumtemp. in 50 ml Äthanol oder 30 min in 20 ml siedendem Äthanol. Weiße glänzende Blättchen vom Schmp. 176–177°C. Ausb. quantitativ.

$C_{26}H_{24}Cl_4O_2S_2$ (574.4) Ber. C 54.37 H 4.21 Cl 24.69 S 11.16
Gef. C 54.26 H 4.21 Cl 24.61 S 11.19

7,8-Äthylendioxy-2,3,4,5,7,8-hexachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (15a): Die Lösung von 1.0 g (3.3 mmol) Natrium in 100 ml trockenem Äthylenglycol wird mit 1.0 g (2.6 mmol) **1** in 50 ml Äther überschichtet und 8 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der getrockneten Ätherlösung isoliert man 0.71 g (74%) weißes Rohprodukt. Schmp. 136–137°C (aus Methanol).

$C_{10}H_4Cl_6O_2$ (368.9) Ber. C 32.56 H 1.09 Cl 57.67 Gef. C 32.39 H 0.97 Cl 58.70

7,8-Äthylendioxy-2,3,4,5-tetrachlor-7,8-bis(phenylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (15b): 3.0 g (5.7 mmol) **11e** werden 48 h bei 40°C in 100 ml Äthylenglycol gerührt. Durch Eindampfen i. Vak. isoliert man 2.4 g (86%) Rohprodukt. Farblose Kristalle vom Schmp. 148°C (aus Aceton).

$C_{22}H_{14}Cl_4O_2S_2$ (516.2) Ber. C 51.18 H 2.73 Cl 27.46 S 12.42
Gef. C 51.01 H 2.80 Cl 27.44 S 12.39

Mol.-Masse 514 (massenspektrometr., bezogen auf ^{35}Cl)

7,8-Äthylendioxy-2,3,4,5-tetrachlor-7,8-bis(p-tolylthio)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (15c): Analog **15b** aus 2.0 g (3.6 mmol) **11f** in 100 ml Äthylenglycol nach 48 h bei 40°C. Rohausb. 1.8 g (92%). Farblose Kristalle vom Schmp. 138°C (aus Aceton).

$C_{24}H_{18}Cl_4O_2S_2$ (544.2) Ber. C 52.95 H 3.33 Cl 26.05 S 11.78
Gef. C 52.80 H 3.18 Cl 25.83 S 11.07