

Zur Struktur zweier stabiler 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolane aus Hexachlor-3a,6,7,7a-tetrahydro-1,6-methanoindenen

Siegmar Gäb*, Siegfried Nitz und Harun Parlar

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, D-8051 Attaching, und

Friedhelm Korte

Institut für Chemie der Technischen Universität München, D-8050 Freising-Weihenstephan

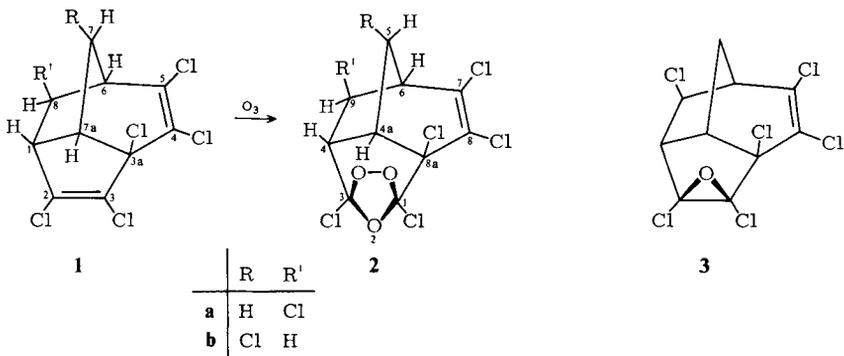
Eingegangen am 11. Juli 1977

Die chlorierten Olefine **1a** und **b** reagieren mit Ozon zu stabilen O_3 -Additionsverbindungen, den 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolanen **2a** und **b**. Reduktion mit KI führt zu den Öffnungsprodukten **8–10**. Die Konstitution der isolierten Verbindungen wird durch spektroskopische Methoden geklärt.

On the Structure of Two Stable 3,5-Dichloro-1,2,4-trioxolanes from Hexachloro-3a,6,7,7a-tetrahydro-1,6-methanoindenes

The chlorinated olefins **1a** and **b** react with ozone to give stable O_3 -addition compounds, the 3,5-dichloro-1,2,4-trioxolanes **2a** and **b**. Reductive opening with KI leads to the products **8–10**. The constitution of the isolated compounds is elucidated by spectroscopic methods.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ berichteten wir erstmals über die Isolierung einer stabilen Additionsverbindung aus Ozon und einem chlorierten Olefin, dem 2,3,3a,4,5,8-Hexachlor-3a,6,7,7a-tetrahydro-1,6-methanoinden (**1a**). Die von uns vorgeschlagene Struktur des 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolans **2a** wird durch spektroskopische Daten gestützt, die nun in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. In die Diskussion wird auch die strukturanaloge Verbindung **2b** einbezogen, die durch Ozonisierung von **1b** entsteht.



¹⁾ S. Gäb, S. Nitz, H. Parlar und F. Korte, *Angew. Chem.* **88**, 479 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 433 (1976).

Die in Tetrachlormethan, Methylenchlorid und Essigester in guten Ausbeuten erhältlichen O_3 -Additionsverbindungen besitzen die elementare Zusammensetzung $C_{10}H_6Cl_6O_3$. Aufgrund der für **2a** kryoskopisch bestimmten Molmasse von 399 (387 ber. Wert) scheiden oligomere Strukturen aus. Im Einklang damit steht auch das bei $m/e = 384$ (bezogen auf ^{35}Cl) mit geringer Intensität beobachtete Molekül-Ion. Das Auftreten eines Fragment-Ions bei $m/e = 242$, das sich formal durch Abspaltung von $C_2Cl_2O_3$ aus dem Molekül-Ion erklären läßt, weist auf das Vorliegen eines Dichlortrioxolan-Strukturelements in **2a** und **b** hin.

Die Tatsache, daß die O_3 -Verbindungen aus **1a** und **b** auch in Gegenwart von Tetracyanethylen (TCNE) entstehen, kann nicht zur Unterscheidung zwischen Primärozonid und Normalozonid herangezogen werden. Falls erstere vorlägen, sollten sie bei Raumtemperatur mit TCNE reagieren, während Normalozonide in Anwesenheit von TCNE überhaupt nicht entstehen dürften.

Für die Konstitution als normale Ozonide spricht die relativ große thermische Beständigkeit. Erst bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes tritt unter Gasentwicklung eine Zersetzung der reinen O_3 -Verbindungen ein. Als weiterer Hinweis auf die 1,2,4-Trioxolanstruktur von **2a** und **b** können die ^{13}C -NMR-Daten angesehen werden. Im Vergleich zu den Verschiebungswerten der C-Atome des Oxiranringes in **3** liegen die des 1,2,4-Trioxolanringes ($\delta = 118.50, 121.73$, **2a**, und $120.71, 121.39$, **2b**) etwa 34.5 ppm bei tieferem Feld. Die annähernd gleiche Differenz der chemischen Verschiebung zwischen Epoxid und Normalozonid wird auch in der Reihe der O-Additionsverbindungen des Biadamantylidens (Ad=Ad) beobachtet^{2,3)}.



$$\delta = 71,3$$

4



$$\delta = 94,1$$

5



$$\delta = 111,0$$

6



7

Hier liegt der entsprechende Verschiebungswert des Ozonids **6** 39.7 ppm bei tieferem Feld als der des Epoxids **4**. Der Verschiebungswert der C-Atome des Dioxetanringes in **5** dagegen von $\delta = 94.1$ entspricht in etwa dem arithmetischen Mittel aus den Werten von **4** und **6**. Für die experimentell nicht bekannte chemische Verschiebung entsprechender C-Atome eines wahren Primärozonids **7** sollte mit einem ähnlichen Wert wie für das Dioxetan gerechnet werden, da man annehmen kann, daß durch den Einschub eines Sauerstoffatoms in die Peroxidbrücke des Dioxetans (**5** \rightarrow **7**) die chemische Umgebung der dem Sauerstoff benachbarten C-Atome nicht wesentlich verändert wird. Ein sicherer Schluß auf die Konstitution von O_3 -Additionsverbindungen ist aber erst dann möglich, wenn auch die chemische Verschiebung der C-Atome im 1,2,3-Trioxolanring bekannt ist.

Da in **1a** und **b** jeweils zwei chlorierte Doppelbindungen vorliegen, stellt sich weiterhin die Frage, welche der beiden Doppelbindungen mit Ozon reagiert. Bekanntlich ist die Bildung stabiler monomerer Ozonide aus cyclischen Olefinen fast ausschließlich auf Cyclobutene und Cyclopentene beschränkt^{4,5)}, während Cyclohexen-ozonide nur

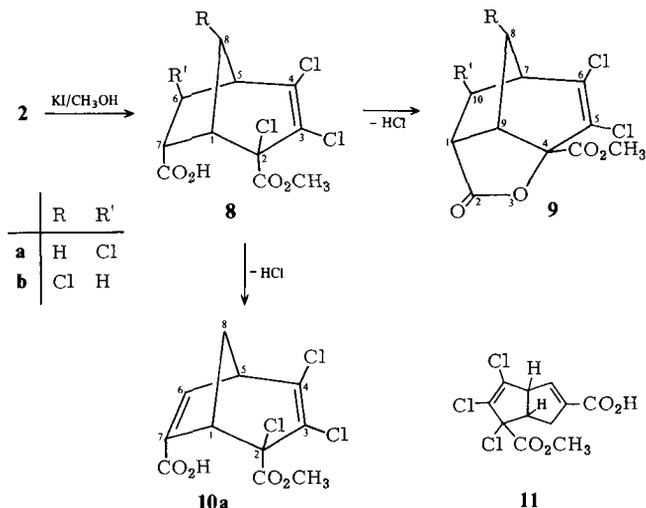
²⁾ H. Keul, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1973.

³⁾ H. Keul, Chem. Ber. **108**, 1207 (1975).

⁴⁾ R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. **625**, 1 (1959).

⁵⁾ R. Criegee und G. Lohaus, Chem. Ber. **86**, 1 (1953).

in seltenen Ausnahmefällen entstehen^{6, 7)}. Im vorliegenden Fall sollte daher die Bildung eines stabilen Ozonids (1,2,4-Trioxolans) an der C-2/C-3-Doppelbindung erfolgen, da diese Teil eines fünfgliedrigen Ringes ist. Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich mit Hilfe der Öffnungsprodukte **8**–**10** belegen, die aus **2** durch Reduktion mit KI erhalten werden.



Aus der Produktanalyse geht hervor, daß nur einer der beiden möglichen Monomylester entsteht, was auf den Einfluß des zum Trioxolanring α -ständigen Chloratoms (Cl an C-8a) zurückzuführen ist. Die Dehydrochlorierung des Monomylesters **8** zu den Verbindungen **9** und **10**, für die ein Bicyclo[3.2.1]octen-Grundkörper charakteristisch ist, läuft bereits unter milden Bedingungen ab.

Würde dagegen die Ozonaddition an der C-4/C-5-Doppelbindung in **1** stattfinden, so sollten die entsprechenden Öffnungsprodukte Pentalenstruktur besitzen. Anstelle von **10a** zum Beispiel würde dann **11** vorliegen.

Die Entscheidung zwischen **10a** und **11** kann aber mit Hilfe der ¹H-NMR-Daten getroffen werden. Aus den Kopplungskonstanten (³J_{1,8'} = 4 Hz, ³J_{5,8'} = 4 Hz) von **10a** geht eindeutig hervor, daß Proton 8'-H zwei vicinale Kopplungspartner besitzt. Bei der Konstitutionsalternative **11** dagegen ist nur eine vicinale Kopplung des entsprechenden Protons der CH₂-Gruppe möglich, deren Betrag sich deutlich von dem in **10a** unterscheiden sollte.

Ein weiteres Argument für die Öffnung der C-2/C-3-Doppelbindung in **1a, b** liefern die Lactone **9a** und **b**, die aufgrund charakteristischer IR-Absorptionen bei 1790 (**9a**) und 1785 cm⁻¹ (**9b**) als Fünfringlactone vorliegen. Bei der Öffnung der Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 jedoch ist die Bildung eines Fünfring-Lactons wenig wahrscheinlich.

Zur endgültigen Klärung des Konstitutionsproblems wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die den für **2a** angegebenen Strukturvorschlag bestätigte⁸⁾.

⁶⁾ O. R. Roding und Z. Zanati, J. Org. Chem. **33**, 914 (1968).

⁷⁾ R. Criegee, G. Blust und G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 2 (1953).

⁸⁾ L. Born und S. Gäb, Z. Kristallogr., eingereicht.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 577. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Perkin-Elmer R 32, TMS interner Standard, δ -Skala. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT-20, TMS interner Standard, δ -Skala. — Massenspektren (MS): LKB 9000 S (70 eV). — DC: Fertigplatten, Kieselgel 60 F-254, Merck. Das Anfärben der Substanzen erfolgte durch Besprühen mit Diphenylamin und anschließender UV-Belichtung. — SC: Kieselgel, 0.063–0.200 mm, Merck. — GC: Carlo-Erba Fractovap 2200, FID, Säulenmaterial OV 1. — Schmp.: Schmelzpunktmikroskop, Reichert; nicht korrigiert.

1,3,7,8,8a,9-Hexachlor-4a,5,6,8a-tetrahydro-1,3-epidioxy-4,6-methanoisochroman (2a) und *1,3,5,7,8,8a-Hexachlor-4a,5,6,8a-tetrahydro-1,3-epidioxy-4,6-methanoisochroman (2b)*: Je 1.0 g **1a** und **1b** werden in je 100 ml Tetrachlormethan bei Raumtemp. bis zu bleibenden Blaufärbung ozonisiert. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons mit N_2 wird das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Laufmittel n-Hexan) gereinigt. Durch Einengen des Eluats erhält man farblose Kristalle. Ausb. 0.8–0.9 g (69–78%).

2a: Schmp. 100–101°C. DC (n-Hexan): $R_F = 0.18$, Substanzfleck färbt sich bereits beim Ansprühen mit Diphenylamin dunkelgrau; GC: 180°C. — IR (KBr): 2990, 2940, 2860 (CH); 1595 (C=C); 1440 (CH_2) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.25$ (5-H, d⁹), 2.34 (5'-H, m), 3.22 (4-, 6-H, m), 3.60 (4a-H, m), 4.24 (9-H, dd); $J_{5,5'} = 12.5$, $J_{4a,5'} = 3.5$, $J_{5',6} = 3.5$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.99$ (C-5, t), 50.52, 54.84, 59.42, 62.79 (C-4, -4a, -6, -9, d), 73.39 (C-8a, s), 118.50, 121.73 (C-1, -3, s), 126.26, 139.44 (C-7, -8, s). — MS: $m/e = 384$ (0.1%) M^+ , 349 (2) (M - Cl)⁺, 314 (13) (M - 2Cl)⁺, 305 (29) (M - CO₂, - Cl)⁺, 270 (20) (M - CO₂, - 2Cl)⁺, 242 (46) (M - CO₂, - CO, - 2Cl)⁺, 235 (46) (M - CO₂, - 3Cl)⁺, 207 (84) (M - CO₂, - CO, - 3Cl)⁺, 181 (100) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3^+$, 180 (89) $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3^+$.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3$ (387.0) Ber. C 31.01 H 1.55 Cl 55.04 O 12.40
Gef. C 31.12 H 1.60 Cl 54.17 O 12.63
Molmasse 399 (kryoskop. in Benzol)

2b: Schmp. 141–143°C. DC (n-Hexan): $R_F = 0.24$, Substanzfleck färbt sich bereits beim Ansprühen mit Diphenylamin dunkelgrau; GC: 180°C.

IR (KBr): 2980, 2960 (CH); 1600 (C=C); 1450 (CH_2) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.10$ (9-H, dd⁹), 2.70 (9'-H, m), 3.17 (6-H, m), 3.45 (4-H, m), 3.61 (4a-H, m), 4.54 (5-H, s⁹); $J_{9,9'} = 14$, $J_{4,9'} = 10$, $J_{6,9'} = 6$, $J_{4,9} = 5$, $J_{4,4a} = 5$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.52$ (C-9, t), 48.58, 52.00, 57.32, 61.47 (C-4, -4a, -5, -6, d), 74.96 (C-8a, s), 120.71, 121.39 (C-1, -3, s), 125.15, 140.53 (C-7, -8, s). — MS: $m/e = 384$ (0.005%) M^+ , 349 (0.05) (M - Cl)⁺, 314 (2) (M - 2Cl)⁺, 305 (2) (M - CO₂, - Cl)⁺, 270 (7) (M - CO₂, - 2Cl)⁺, 242 (11) (M - CO₂, - CO, - 2Cl)⁺, 207 (23) (M - CO₂, - CO, - 3Cl)⁺, 180 (100) $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3^+$.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3$ (387.0) Ber. C 31.01 H 1.55 Cl 55.04 O 12.40
Gef. C 31.24 H 1.79 Cl 54.12 O 12.42

2,3,3a,4,5,8-Hexachlor-2,3-epoxy-2,3,3a,6,7,7a-hexahydro-1,6-methanoinden (3): Eine Mischung aus 2.0 g **1a**, 6 g CrO_3 und 100 ml Eisessig wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und mit CHCl_3 extrahiert. Die Chloroformextrakte werden mit wäßriger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels Ausb. 1.1 g (53%), Schmp. 73–74°C (2mal aus n-Hexan umkristallisiert), DC (n-Hexan): $R_F = 0.29$; GC: 180°C.

IR (KBr): 2980, 2975, 2940 (CH); 1600 (C=C), 790 (Oxiran) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.98$ (7-H, d⁹), 2.30 (7'-H, m), 3.06 (7a-H, m), 3.16 (6-H, m), 3.45 (1-H, dd), 4.18 (8-H, d⁹); $J_{7,7'} = 12.5$, $J_{1,7a} = 7$, $J_{6,7'} = 4$, $J_{7a,7'} = 4$, $J_{1,8} = 2$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 30.00$ (C-7),

⁹) Multiplizität unter Nichtberücksichtigung kleiner Kopplungen $J < 1.5$ Hz.

54.89, 57.28, 59.38, 61.76 (C-1, -6, -7a, -8), 74.95 (C-3a), 84.69, 87.75 (C-2, -3), 128.47, 140.68 (C-4, -5). – MS: $m/e = 352$ (3%) M^+ , 317 (2) $(M - Cl)^+$, 316 (1) $(M - HCl)^+$, 289 (2) $(M - Cl, - CO)^+$, 281 (6) $(M - Cl, - HCl)^+$, 253 (4) $(M - CO, - Cl, - HCl)^+$, 215 (33), 193 (16), 181 (100), 172 (42).

$C_{10}H_6Cl_6O$ (355.0) Ber. C 33.80 H 1.69 Cl 60.00 O 4.51
Gef. C 34.04 H 1.92 Cl 59.14 O 4.54

2,3,4,6-Tetrachlorbicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,7-dicarbonsäure-2-methylester (**8a**) und 5,6,10-Trichlor-2-oxo-3-oxatricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-5-en-4-carbonsäure-methylester (**9a**): 0.5 g **2a** in 30 ml Methanol werden mit überschüssigem KI versetzt. Die braune Reaktionsmischung wird durch Zugabe einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung entfärbt und anschließend mit Chloroform extrahiert. Die Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Durch Verreiben des öligen Rückstands mit Petrolether/Essigester/Methanol (15:5:1) kristallisieren 185 mg (46%) **9a**. Die Mutterlauge wird eingedampft und der ölige Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen. In der Kälte kristallisieren 110 mg (25%) **8a**.

8a: Schmp. 164–165°C, DC (Petrolether/Essigester/Methanol 15:5:1): $R_F = 0.38$. **8a** wandelt sich bei der Chromatographie an Kieselgel quantitativ in **9a** um. – IR (KBr): 3300–2750 (OH); 1760, 1695 (C=O); 1620 (C=C) cm^{-1} . – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 2.50$ (8'-H, m), 2.65 (8-H, dd), 3.15 (5-H, dd), 3.45–3.75 (1-, 7-H, m), 3.75 (OCH₃, s), 4.57 (6-H, dd), 5.20 (OH, s, breit); $J_{8,8'} = 12.5$, $J_{6,7} = 5$, $J_{1,8'} = J_{5,8'} = 4$, $J_{1,5} = 1.5$ –2.0, $J_{6,8} = 1.5$ –2.0 Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): ($\delta = 34.24$ (C-8, t), 53.40 (OCH₃, q), 51.55, 55.21, 59.59, 60.09 (C-1, -5, -6, -7, d), 74.93 (C-2, s), 129.18, 137.58 (C-3, -4, s), 166.67, 169.26 (2 CO, s). – MS: Übereinstimmend mit dem von **9a** (vermutlich wird in der Ionenquelle **8a** thermisch in **9a** umgewandelt).

$C_{11}H_{10}Cl_4O_4$ (348.0) Ber. C 37.93 H 2.87 Cl 40.80 O 18.39
Gef. C 37.94 H 2.99 Cl 40.64 O 18.43

9a: Schmp. 176–177°C, DC: vgl. **8a**. – IR (KBr): 2980, 2960 (CH); 1790, 1730 (C=O); 1610 (C=C) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.48$ (8-, 8'-H, m), 3.20 (1-H, m), 3.40 (7-, 9-H, m), 3.89 (OCH₃, s), 4.38 (10-H, s). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 34.19$ (C-8), 49.07, 53.76, 55.68, 55.98, 60.88 (C-1, -7, -9, -10, OCH₃), 88.14 (C-4), 129.06, 139.34 (C-5, -6), 167.08, 173.13 (2 CO). – MS: $m/e = 310$ (100%) M^+ , 282 (5) $(M - CO)^+$, 275 (10) $(M - Cl)^+$, 266 (12) $(M - CO_2)^+$, 251 (60) $(M - CO_2CH_3)^+$, 247 (80) $(M - CO, - Cl)^+$, 231 (76) $(M - CO_2, - Cl)^+$, 223 (60) $(M - CO_2CH_3, - CO)^+$, 159 (88).

$C_{11}H_9Cl_3O_4$ (311.5) Ber. C 42.38 H 2.89 Cl 34.19 O 20.55
Gef. C 42.55 H 2.97 Cl 34.10 O 20.45

5,6,8-Trichlor-2-oxo-3-oxatricyclo[5.2.1.0^{4,9}]dec-5-en-4-carbonsäure-methylester (**9b**): 0.5 g **2b** werden analog **2a** mit KI umgesetzt. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Petrolether/Essigester/Methanol 15:5:1) gereinigt. Durch Einengen der chromatographisch reinen Fraktionen erhält man 170 mg (42%) kristallines **9b**. Schmp. 153–155°C, DC (Petrolether/Essigester/Methanol 15:5:1): $R_F = 0.43$.

IR (KBr): 3000, 2960 (CH), 1785, 1760 (CO), 1625 (C=C) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.17$ (10-H, dd), 2.78 (10'-H, m), 3.15–3.55 (1-, 7-, 9-H, m), 3.92 (OCH₃, s), 4.68 (8-H, s); $J_{10,10'} = 14$ Hz. – MS: $m/e = 310$ (87%) M^+ , 282 (1.2) $(M - CO)^+$, 266 (32) $(M - CO_2)^+$, 251 (91) $(M - CO_2CH_3)^+$, 231 (100) $(M - CO_2, - Cl)^+$, 223 (93) $(M - CO, - CO_2CH_3)^+$.

$C_{11}H_9Cl_3O_4$ (311.5) Ber. C 42.38 H 2.89 Cl 34.19 O 20.55
Gef. C 42.31 H 2.98 Cl 34.39 O 20.49

2,3,4-Trichlorbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2,7-dicarbonsäure-2-methylester (**10a**): 24stündiges Erwärmen einer Aceton-Lösung von **8a** auf 40–50°C liefert in glatter Reaktion nahezu quantitativ **10a**. Schmp. 183–185°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.50$ (8'-H, m), 2.70 (8-H, d⁹), 3.4–3.75 (1-H, 5-H, m), 3.70 (OCH_3 , s), 5.15 (OH, s, breit), 7.52 (6-H, d); $J_{8,8'} = 12$, $J_{1,8'} = J_{5,8'} = 4$, $J_{5,6} = 3$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 43.21$ (C-8), 50.58, 52.86, 53.90 (C-1, -5, OCH_3), 74.06 (C-2), 127.63, 138.38, 139.25, 151.86 (C-3, -4, -6, -7), 164.64, 166.69 (2CO). – MS: $m/e = 310$ (37%) M^+ , 275 (7) $(\text{M} - \text{Cl})^+$, 251 (55) $(\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3)^+$, 234 (100) $(\text{M} - \text{CO}_2, - \text{CH}_3\text{OH})^+$, 199 (36) $(\text{M} - \text{HCl}, - \text{CO}_2, - \text{OCH}_3)^+$, 171 (41) $(\text{M} - \text{HCl}, - \text{CO}_2, - \text{CO}_2\text{CH}_3)^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$ (311.5) Ber. C 42.38 H 2.89 Cl 34.19 O 20.55

Gef. C 42.27 H 2.85 Cl 34.03 O 20.86

[234/77]