

Ozonisierung chlorierter Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Derivate

Sigurd Schulte-Hostede und Siegmär Gäb*

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-8051 Freising-Weihenstephan

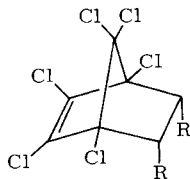
Eingegangen am 7. November 1977

Die chlorierten Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Derivate **1a–c**, **4**, **10a**, **b**, **15** und **19** wurden in Tetrachlormethan mit Ozon behandelt. Während die Verbindungen **1a–c** zu *exo*-Epoxiden und Ketonen reagieren, entstehen aus **10a**, **b** und **19** die entsprechenden C=C-Spaltprodukte. Bei **4** und **15** werden neben normalen Ozonolyseprodukten in kleinen Mengen *endo*-Epoxide gebildet. Die sterischen Effekte, die die Reaktion der chlorierten Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Grundkörpers bestimmen, werden diskutiert.

Ozonisation of Chlorinated Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene Derivatives

The chlorinated bicyclo[2.2.1]hept-2-ene derivatives **1a–c**, **4**, **10a**, **b**, **15**, and **19** were treated with ozone in carbon tetrachloride solution. While the compounds **1a–c** give *exo*-epoxides and ketones, **10a**, **b**, and **19** yield the corresponding products of C=C splitting. From **4** and **15** small amounts of *endo*-epoxides are formed in addition to the products of regular ozonolysis. The steric effects that control the reactions of the chlorinated double bond of the bicyclo[2.2.1]hept-2-ene derivatives are discussed.

In früheren Arbeiten^{1–3)} wurde gezeigt, daß die chlorierte Doppelbindung von Cyclo-dieninsektiziden wie Aldrin, Dieldrin, Chlorden und Heptachlor gegenüber Ozon stabil ist. Als Grund dafür werden von Hoffmann und Eichelsdörfer³⁾ die elektronegativen Chlorsubstituenten angeführt, die eine Verminderung des Doppelbindungscharakters bewirken und damit einen Ozonangriff auf den Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Grundkörper erschweren.



¹⁾ R. C. Slagel, J. Org. Chem. **31**, 593 (1966).

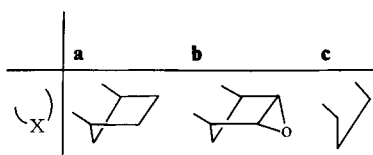
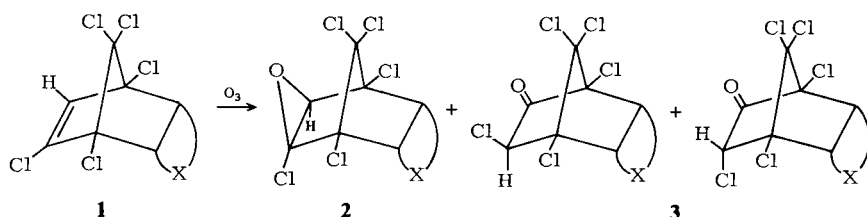
²⁾ J. E. Franz, W. S. Knowles und C. O'Such, J. Org. Chem. **30**, 4328 (1965).

³⁾ J. Hoffmann und D. Eichelsdörfer, Vom Wasser **38**, 197 (1971).

Aus ökologisch-chemischer Sicht war es von Interesse, zu untersuchen, welche Veränderungen am Grundkörper für eine Reaktion mit Ozon notwendig sind. Dazu wurden Modellsubstanzen hergestellt, die sich sowohl durch Zahl und Lage der Chlorsubstituenten als auch durch die *endo*-ständigen Reste unterscheiden. Die Ozonbehandlung dieser Verbindungen erfolgte bei Raumtemperatur in Tetrachlormethan.

Ozonisierung der Verbindungen 1 a – c und 4

Die Reaktion der an der Doppelbindung monodechlorierten Verbindungen 1 mit Ozon verläuft einheitlich und liefert in guten Ausbeuten die Epoxide 2. In geringen Mengen werden die Ketone 3 gebildet.



Daß die Epoxide in der *exo*-Form vorliegen, wird an den ^{13}C -NMR-Verschiebungswerten des Methylenebrücken-C-Atoms deutlich, das dem Oxiraning räumlich benachbart ist.

Die Differenz aus den Werten der Olefine ($\delta_{\text{C}} = 106$) und der Epoxide ($\delta_{\text{C}} = 95$) liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie beim entsprechenden Olefin-Epoxid-Paar Aldrin/*exo*-Dieldrin⁴⁾ und kann auf den γ -Effekt des Oxiransauerstoffes zurückgeführt werden⁵⁾. Die beiden isomeren Ketone 3 wurden dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen und als Gemisch untersucht. Die gewonnenen Daten ermöglichen jedoch keine Strukturzuordnung. Die Epoxide 2 lassen sich thermisch nicht zu den Ketonen 3 umlagern und erweisen sich im sauren Medium und bei der Chromatographie an Kieselgel als stabile Verbindungen. Daran wird deutlich, daß die Ketone 3 unter den experimentellen Bedingungen keine Folgeprodukte der Epoxide 2 sind, sondern direkt aus der Reaktion der Olefine mit Ozon hervorgehen.

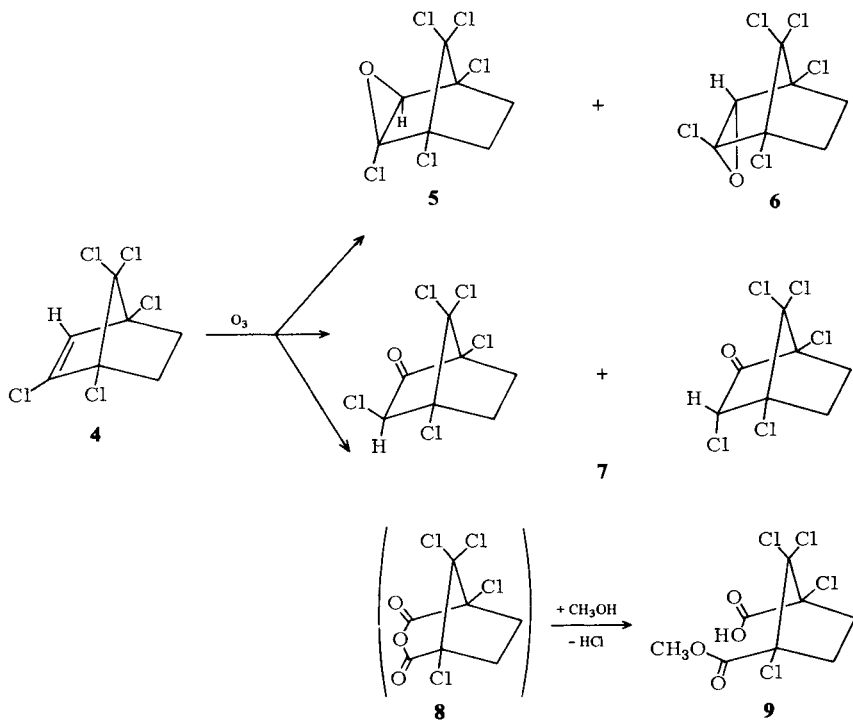
Während aus den Verbindungen 1 nur die *exo*-Epoxide 2 gebildet werden, entsteht aus Verbindung 4 neben dem *exo*-Epoxid 5 auch das *endo*-Epoxid 6.

Die Identifizierung des *endo*-Epoxids beruht auf dem Vergleich seiner ^{13}C -NMR-Daten mit denen des Olefin-Epoxid-Paares Aldrin/*endo*-Dieldrin⁴⁾. Die im Falle des Aldrin/*endo*-Dieldrin-Paares beobachtete paramagnetische Verschiebung des Signals des

⁴⁾ S. Nitz, private Mitteilung. Für die Methylenebrückenkohlenstoffe wurden folgende ^{13}C -NMR-Werte gemessen: Aldrin: $\delta_{\text{CH}_2} = 41$; *exo*-Dieldrin: $\delta_{\text{CH}_2} = 21$; *endo*-Dieldrin: $\delta_{\text{CH}_2} = 46$.

⁵⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1972.

Methylenbrücken-C-Atoms scheint beim *endo*-Epoxid **6** durch den γ -Effekt des *exo*-ständigen Cl-Atoms am C-2 kompensiert zu werden.



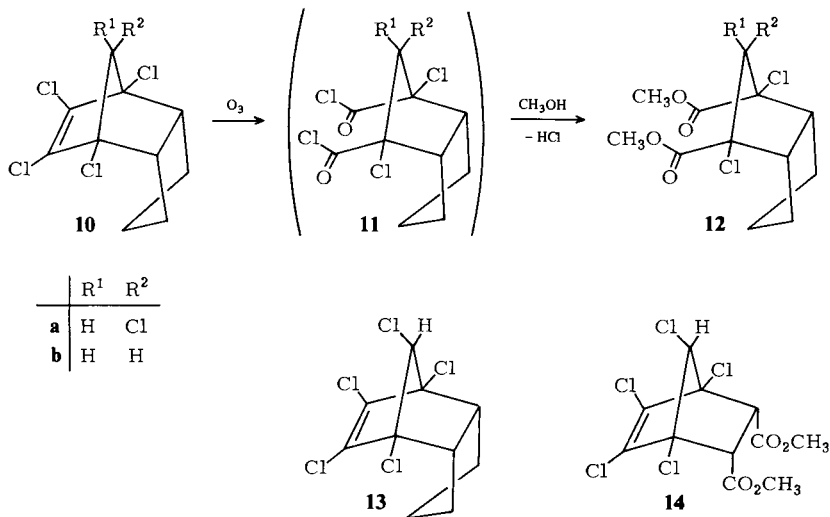
Sowohl die Epoxide **5** und **6** als auch die beiden isomeren Ketone **7** sind Nebenprodukte der Reaktion von **4** mit Ozon. Als Hauptprodukt entsteht durch Öffnung der Doppelbindung und anschließende Methanolyse über die nicht nachgewiesene Vorstufe **8** die Verbindung **9**.

Ozonisierung der Verbindungen **10**, **13** und **14**

Im Gegensatz zu den Verbindungen **1** wird bei der Ozonbehandlung der an der Methylenbrücke in *syn*-Stellung zur Doppelbindung monodechlorierten Verbindung **10a** und der didechlorierten Verbindung **10b** die Doppelbindung aufgespalten, wobei nach Zugabe von Methanol die Dimethylester **12** in Ausbeuten von 65–70% erhalten werden.

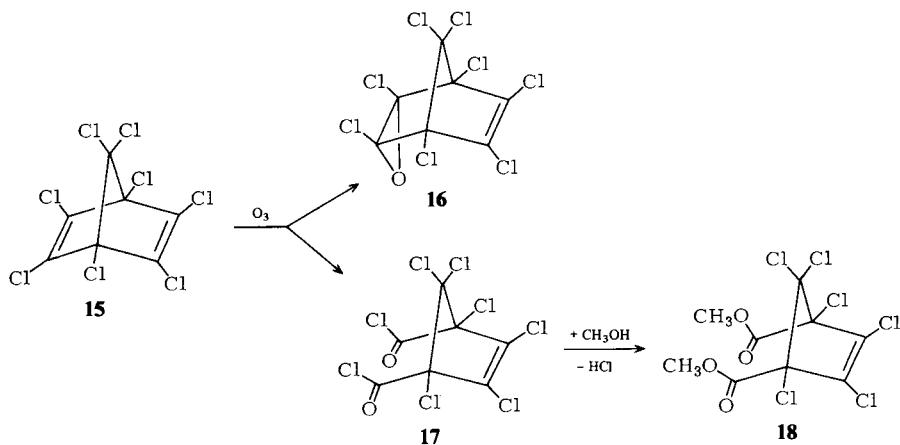
Da die Verbindungen **11** experimentell nicht nachgewiesen wurden, sind auch andere Vorstufen von **12** denkbar. Aufgrund der Tatsache aber, daß bei der Ozonolyse von **15** das Auftreten des Dicarbonsäuredichlorids **17** spektroskopisch gesichert wurde, können auch bei Ozonbehandlung von **10** die Verbindungen **11** als Ozonolyseprodukte angenommen werden.

Die an der Methylenbrücke in *anti*-Stellung zur Doppelbindung monodechlorierten Verbindungen **13** und **14** zeigen dagegen keine Reaktion mit Ozon.

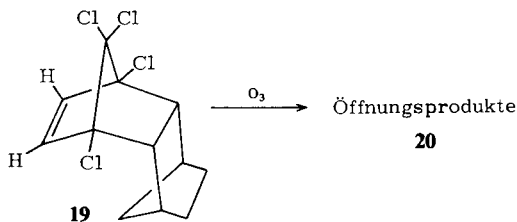


Ozonisierung der Verbindungen 15 und 19

Bei der Ozonreaktion von **15** entsteht unter Aufspaltung der Doppelbindung **17**, das durch Methanolyse in **18** übergeführt wird. In geringen Mengen wird auch das *endo*-Epoxid **16** gebildet, dessen Struktur durch ¹³C-NMR-spektroskopische Daten gesichert wurde.

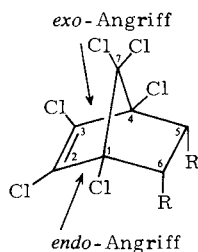


Auch die didechlorierte Verbindung **19** reagiert mit Ozon unter Öffnung der Doppelbindung. Aus den Spektren des Rohprodukts (IR, MS, ¹³C-NMR) geht hervor, daß mehrere Carbonylverbindungen **20** gebildet werden. Auf die genaue Strukturbestimmung wurde verzichtet.



Diskussion

Die Tatsache, daß die chlorierte Doppelbindung der Cyclodieninsektizide (Aldrin, Dieldrin, Chlorden und Heptachlor) nicht mit Ozon reagiert, dürfte auf ihre Abschirmung durch die voluminösen Chloratome und die *endo*-ständigen Reste am Bicyclohepten-Grundkörper zurückzuführen sein.



Erst die Substitution des Chloratoms an C-3 bzw. des *syn*-ständigen Chloratoms an C-7 durch Wasserstoff oder die Einführung einer Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 ermöglicht einen Ozonangriff auf die chlorierte Doppelbindung.

So reagieren die an der Doppelbindung monodechlorierten Verbindungen **1** mit Ozon unter Bildung der Epoxide **2** und der Ketone **3**. Die Konstitution der Epoxide zeigt, daß ein *exo*-Angriff auf die Doppelbindung des Moleküls erfolgt. Die Abweichung des Reaktionsverlaufes vom *Criegee*sehen Dreistufenmechanismus⁶⁾ kann nach *Bailey*^{7, 8)} nach Schema 1 dargestellt werden.

Bei der Reaktion des Olefins **21** mit Ozon kann zwar über den π -Komplex **22** der σ -Komplex **23** gebildet werden, doch wird auf Grund sterischer Hinderungen der 1,2,3-Trioxolanring nicht geschlossen. Über die Ausweichreaktionen a und b entstehen unter Abspaltung von Sauerstoff das Epoxid **25** und das Keton **26**.

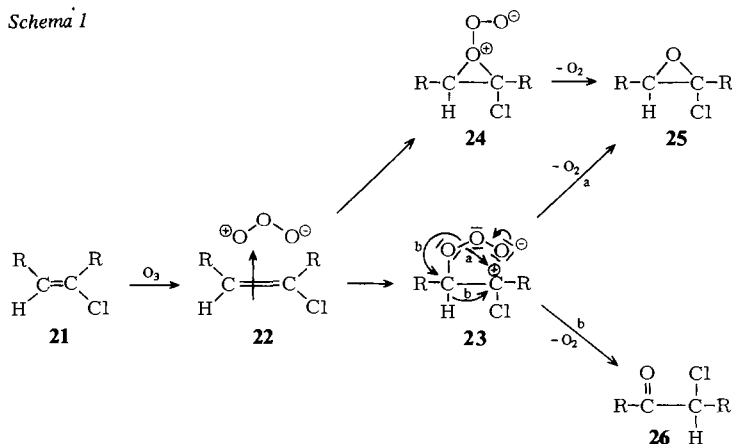
Das Peroxepoxid **24** kann ebenfalls als Zwischenprodukt bei der Bildung des Epoxids **25** angenommen werden. Die sterischen Hinderungen, die den Reaktionsverlauf der Verbindungen **1** mit Ozon in der beschriebenen Weise beeinflussen, können auf das Zusammenwirken des *syn*-ständigen Chloratoms an der Methylenbrücke und des vinyli-schen Chloratoms zurückgeführt werden. Die Beseitigung der vom *syn*-ständigen Chloratom ausgehenden sterischen Hinderung läßt im Falle der Verbindungen **10** die 1,3-dipolare Addition von Ozon an die chlorierte Doppelbindung zu. Die nachfolgende Öffnung der Doppelbindung unter Bildung von Säurechloriden wurde bereits von *Griesbaum*

⁶⁾ R. Criegee, *Angew. Chem.* **87**, 765 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 745 (1975).

⁷⁾ P. S. Bailey und A. G. Lane, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4473 (1967).

⁸⁾ P. S. Bailey, J. W. Ward, R. E. Hornisch und F. E. Potts III, *Adv. Chem. Ser.* **112**, 1 (1972).

Schema 1



und Hofmann⁹⁾ am Beispiel des *trans*-2,3-Dichlor-2-butens beschrieben. Die 1,3-dipolare Addition von Ozon an den Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Grundkörper wird aber auch dann möglich, wenn beide vinylischen Chloratome durch Wasserstoff ersetzt werden. Die Ozonreaktion der didechlorierten Verbindung **19** führt daher zu den Öffnungsprodukten **20**.

In den bisher diskutierten Fällen wird stets ein *exo*-Angriff von Ozon auf die Doppelbindung des Moleküls angenommen, da der *endo*-Angriff durch voluminöse Reste sterisch gehindert ist. Werden diese Hinderungen aufgehoben, so sollte auch ein *endo*-Angriff möglich sein.

Während die Doppelbindung des 1,2,3,4,7,7-Hexachlorbicyclo[2.2.1]hept-2-ens für einen Ozonangriff sterisch nicht zugänglich ist, liefert die monodechlorierte Verbindung **4** sowohl die Reaktionsprodukte eines *exo*- als auch eines *endo*-Angriffs. Neben den in geringen Mengen gebildeten *exo*- und *endo*-Epoxiden **5** und **6** und Ketonen **7** wird in guten Ausbeuten das Öffnungsprodukt **9** isoliert.

Da bei den monodechlorierten Verbindungen **1** keine Öffnung der Doppelbindung beobachtet wird, darf man annehmen, daß die Öffnung der Doppelbindung in **4** auf Grund eines *endo*-Angriffs erfolgt.

Im Falle des Octachlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens **15** dagegen ist die Doppelbindung durch das Fehlen *endo*-ständiger Reste für einen *endo*-Angriff des Ozons zugänglich. Der *exo*-Angriff dürfte wie bei den Verbindungen Aldrin, Dieldrin, Chlorden und Heptachlor durch die Chloratome sterisch gehindert sein.

Der Einfluß der Brückenkopf-Cl-Atome auf den Ablauf der Ozonolyse chlorierter Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Derivate wurde nicht untersucht, scheint aber den vorliegenden Ergebnissen zufolge nur von geringer Bedeutung zu sein.

Sowohl die Reaktion des Octachlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens **15** als auch das unterschiedliche Verhalten der beiden isomeren Verbindungen **10a** und **13** lassen erkennen, daß in erster Linie sterische Effekte und weniger elektronische Einflüsse der elektronegativen Chlorsubstituenten das Verhalten der Doppelbindung des chlorierten Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Grundkörpers gegenüber Ozon bestimmen.

⁹⁾ K. Griesbaum und P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2877 (1976).

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Perkin-Elmer R 32, TMS interner Standard, δ -Skala. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20, TMS interner Standard, δ -Skala. — Massen-Spektren (MS): LKB 9000 S (70 eV). — DC: Fertigplatten, Kieselgel 60 F-254, Merck. Das Anfärben der Substanzen erfolgte durch Besprühen mit Diphenylamin und anschließende UV-Belichtung. — SC: Kieselgel, 0,063–0,2 mm Merck. — GC: Carlo Erba Fractovap 2200, FID, Säulenmaterial OV 1. — Schmp.: Schmelzpunktmikroskop Reichert, nicht korrigiert. — Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Pascher, Bonn, durchgeführt.

Ozonisierungsverfahren

Die Ozonisierungen wurden für alle Verbindungen gleich in zylindrischen Gaswaschflaschen durchgeführt, wobei durch eine CCl₄-Lösung (ca. 150 ml) über ein Einleitungsrohr mit Glasfritte ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch geleitet wurde. Die Reaktionen wurden bei Raumtemp. so lange fortgesetzt, bis eine dauernde Blaufärbung der Lösung eine Beendigung der Reaktion anzeigte. Die Lösung wurde dann mit Stickstoff gespült, um alles überschüssige Ozon auszutreiben.

Zur Aufarbeitung wurden alle Reaktionsgemische im Rotationsverdampfer schonend eingengt, das so gewonnene Rohprodukt auf eine Kieselgel-Trockensäule gegeben und mit einem geeigneten Lösungsmittel eluiert.

Laufmittelsysteme: Petrolether/Essigester/Methanol (30:3:1) = A; Petrolether/Essigester/Methanol (30:10:3) = B.

1,2,4,10,10-Pentachlor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (1a) und *4,5,7,8,8-Pentachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-inden (1c)*: Je 1,0 g der Verbindungen Aldrin und Chlorden werden in 100 ml Methanol katalytisch (Pd/C, 10%) hydriert. Nach Abtrennen des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels wird das kristalline Produkt in n-Hexan aufgenommen und die Lösung ca. 20 min mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 W, Philips) durch einen Kühlfinger aus Quarzglas bestrahlt. Die Bestrahlung wird dann beendet, wenn das didechlorierte Produkt dünnstichtchromatographisch nachweisbar wird. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit n-Hexan erhält man 727 mg (79,8%) der monodechlorierten Verbindung **1a**, Schmp. 76–77,5°C, und 798 mg (88,3%) der monodechlorierten Verbindung **1c**, Schmp. 133–135°C.

1a: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30,56, 31,10, 34,76 (CH₂); 35,82, 36,08, 55,98, 56,59 (CH); 77,73, 81,64 (CCl); 106,19 (CCl₂); 130,71, 134,75 (C=C).

1c: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26,41, 27,14, 27,89 (CH₂); 53,86, 54,70 (CH); 78,44, 82,77 (CCl); 106,45 (CCl₂); 130,90, 136,88 (C=C).

1,2,4,10,10-Pentachlor-6,7-exo-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (1b): 300 mg Dieldrin werden in 100 ml n-Hexan gelöst und in der oben beschriebenen Weise mit UV-Licht bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethanol/Wasser (2:1) umkristallisiert. 137 mg (50,4%) **1b** werden rein erhalten; Schmp. 149°C.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21,09 (CH₂); 37,17, 37,63 (CH); 50,95, 51,27 (Oxiran); 53,41, 54,17 (CH); 76,70, 80,55 (CCl); 106,19 (CCl₂); 131,60, 135,82 (C=C).

1,2,4,7,7-Pentachlorbicyclo[2,2,1]hept-2-en (4): 1,2,3,4,7,7-Hexachlorbicyclo[2,2,1]hept-2-en wurde nach einer Vorschrift von Wilcox und Zajacek¹⁰⁾ dargestellt (Schmp. 38,5°C, Lit.¹⁰⁾ 38°C).

2,0 g dieser Verbindung werden in 250 ml n-Hexan gelöst und wie oben beschrieben photochloriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch SC an Kieselgel mit n-Hexan gereinigt. Man erhält 1,07 g (60,5%) **4**, Schmp. 93–95°C.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 33,77, 35,69 (CH₂); 75,53, 79,84 (CCl); 103,27 (CCl₂); 130,81, 136,86 (C=C).

¹⁰⁾ C. F. Wilcox, Jr. und J. G. Zajacek, J. Org. Chem. **29**, 2209 (1964).

4,5,6,7,8-anti-Pentachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-inden (**10a**): Die Diels-Alder-Reaktion von Pentachlorcyclopentadien mit Cyclopentadien wird nach einer Vorschrift von *McBee* und *Smith*¹¹⁾ durchgeführt. Die katalytische Hydrierung des Diels-Alder-Addukts (Schmp. 99.5–100.5 °C, Lit.¹¹⁾ 100–101 °C) führt quantitativ zu **10a**. Schmp. 68–70 °C.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.27, 27.44 (CH₂); 54.35 (CH); 75.35 (CCl); 80.62 (CHCl); 131.99 (C=C).

4,5,6,7-Tetrachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-inden (**10b**): 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien als Ausgangsverbindung für die Synthese wird nach einer Vorschrift von *McBee* et al.¹²⁾ hergestellt. Die Diels-Alder-Reaktion von Tetrachlorcyclopentadien mit Cyclopentadien wird nach einer Vorschrift von *Goldman* und *Kleiman*¹³⁾ durchgeführt. Die katalytische Hydrierung des Diels-Alder-Addukts (Schmp. 54–55 °C; Lit.¹³⁾ 55–57 °C) führt quantitativ zu **10b**; Schmp. 48.5–50 °C.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.93, 26.48, 57.53 (CH₂); 66.56 (CH); 72.28 (CCl); 132.58 (C=C).

1,4,10,10-Tetrachlor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (**19**): 1.0 g Aldrin wird wie oben beschrieben katalytisch hydriert und anschließend photodechloriert. Nach Reinigung des Rohprodukts durch SC an Kieselgel mit n-Hexan erhält man 487 mg (59.9%) **19**, Schmp. 104 °C.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.13 (CH₂); 36.17, 56.38 (CH); 78.68 (CCl); 107.94 (CCl₂); 135.66 (C=C).

Ozonisierung von **1a**: 3.67 g **1a** werden wie oben beschrieben ozonisiert und aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Trennung des Reaktionsgemisches wird mit n-Hexan als Laufmittel durchgeführt. 2.64 g (68.4%) 1,2,4,10,10-Pentachlor-2,3-exo-epoxyperhydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (**2a**) werden durch Umkristallisieren aus n-Hexan rein erhalten. Die Ausb. der isomeren Ketone 1,3-endo(exo),4,10,10-Pentachlor-2-oxoperhydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (**3a**), die im Verhältnis von ca. 10:1 (Keton I:Keton II) entstehen, beträgt 415 mg (10.8%).

2a: Schmp. 103–105 °C. DC: R_F (n-Hexan): 0.24. – MS (70 eV): m/e = M⁺ fehlt, 311 (100%), 283 (36%), 275 (45%), 247 (38%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–2.35 (m, 6H), 2.4–2.8 (m, 4H), 3.98 (s, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.70, 31.14, 34.41 (CH₂); 37.16, 38.11, 59.33, 59.75 (CH); 60.97, 73.65 (Oxiran); 74.32, 78.78 (CCl); 95.68 (CCl₂).

C₁₂H₁₁Cl₅O (348.4) Ber. C 41.32 H 3.16 Cl 50.93 O 4.59

Gef. C 41.56 H 3.36 Cl 50.08 O 4.58

3a (Isomerengemisch): DC: R_F (n-Hexan): 0.1 (Keton I), 0.05 (Keton II). – Keton I: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–1.8 (m, 6H), 2.2–3.0 (m, 4H), 4.83 (s, 1H). – IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (C=O).

Ozonisierung von **1b**: 2.38 g **1b** werden wie oben beschrieben ozonisiert und aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Trennung des Reaktionsgemisches erfolgt mit Laufmittelsystem A. 1.33 g (53.2%) 1,2,4,10,10-Pentachlor-2,3-exo:6,7-exo-diepoxyperhydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (**2b**) werden rein erhalten. Die Ausb. der isomeren Ketone 1,3-endo(exo),4,10,10-Pentachlor-2-oxo-6,7-exo-epoxyperhydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (**3b**), die im Verhältnis von ca. 20:1 (Keton I:Keton II) entstehen, beträgt 450 mg (18.0%).

2b: Schmp. 219–220 °C. DC: R_F (Benzol): 0.63. – MS (70 eV): m/e = 360 (M⁺, 90%), 325 (97%), 307 (78%), 289 (57%), 243 (100%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3–2.0 (m, 2H), 2.5–3.0 (m, 4H),

¹¹⁾ E. T. *McBee* und D. K. *Smith*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 389 (1955).

¹²⁾ E. T. *McBee*, R. K. *Mayers* und C. F. *Baranackas*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 86 (1955).

¹³⁾ *Velsicol Chemical Corp.* (Erf. A. *Goldman* und M. *Kleiman*), US-Pat. 300973 (19. Sept. 1961) [Chem. Abstr. **57**, 2097h (1962)].

3.05–3.2 (m, 2H), 4.07 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.61 (CH_2); 35.89, 38.30 (CH); 50.64, 51.41 (Oxiran); 56.19, 56.25 (CH); 61.28, 72.67 (Oxiran); 74.49, 78.04 (CCl); 95.57 (CCl_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{O}_2$ (362.4) Ber. C 39.73 H 2.48 Cl 48.97 O 8.83
Gef. C 39.90 H 2.65 Cl 48.56 O 8.88

3b (Isomerengemisch): DC: R_F (Benzol): 0.59 (Keton I), 0.48 (Keton II). – Keton I: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.3–2.0 (m, 2H), 2.55–3.0 (m, 4H), 3.05–3.25 (m, 2H), 4.83 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.4 (CH_2); 35.77, 37.47 (CH); 50.82, 51.94 (Oxiran); 54.23, 64.28, 73.95 (CH); 79.54, 82.27 (CCl); 97.73 (CCl_2); 178.83 (C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{O}_2$ (362.4) Ber. C 39.73 H 2.48 Cl 48.97 O 8.83
Gef. C 39.90 H 2.64 Cl 49.50 O 8.58

Ozonisierung von 1c: 400 mg **1c** werden wie oben beschrieben ozonisiert und aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Trennung erfolgt mit n-Hexan als Laufmittel. 276 mg (65.6%) *4,5,7,8,8-Pentachlor-5,6-exo-epoxyperhydro-4,7-methano-1H-inden* (**2c**) werden rein erhalten. Die Ausb. der isomeren Ketone *4,6-endo(exo),7,8,8-Pentachlor-5-oxoperhydro-4,7-methano-1H-inden* (**3c**), die im Verhältnis 2:1 (Keton I:Keton II) gebildet werden, beträgt 63 mg (15%).

2c: Schmp. 132–135.5°C. DC: R_F (n-Hexan): 0.2. – MS (70 eV): m/e = M^+ fehlt, 285 (13%), 257 (7%), 249 (17%), 221 (100%), 185 (48%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.7–2.6 (m, 6H), 3.1–3.3 (m, 2H), 3.99 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.76, 26.51, 28.21 (CH_2); 54.71, 56.26 (CH); 60.51, 73.74 (Oxiran); 77.63, 78.03 (CCl); 96.00 (CCl_2).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{O}$ (322.3) Ber. C 37.21 H 2.79 Cl 55.04 O 4.96
Gef. C 37.63 H 2.93 Cl 54.51 O 5.17

3c (Isomerengemisch): DC: R_F (n-Hexan): 0.1 (Keton I), 0.07 (Keton II). – Keton I: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.2–2.5 (m, 6H), 3.0–3.75 (m, 2H), 4.58 (s, 1H). Keton II: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.2–2.5 (m, 6H), 3.0–3.75 (m, 2H), 5.27 (d, 1H).

Ozonisierung von 4: 1.68 g **4** werden wie beschrieben ozonisiert. Das Rohprodukt wird in Methanol aufgenommen und wie beschrieben aufgearbeitet. Zur säulenchromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte wird zunächst mit n-Hexan eluiert. 160 mg (9%) *1,2,4,7,7-Pentachlor-2,3-endo-epoxybicyclo[2.2.1]heptan* (**6**) sowie 12 mg (0.7%) *1,2,4,7,7-Pentachlor-2,3-exo-epoxybicyclo[2.2.1]heptan* (**5**) werden rein erhalten. Die Ausb. der isomeren Ketone *1,3-endo(exo),4,7,7-Pentachlor-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan* (**7**), die im Verhältnis von ca. 3:1 (Keton I:Keton II) gebildet werden, beträgt 78 mg (4.4%). Durch anschließendes Eluieren mit Lösungsmittelsystem A werden 1.1 g (61.8%) *1,2,2,3-Tetrachlor-1,3-cyclopentandicarbonsäure-1-methylester* (**9**) rein erhalten.

6: DC: R_F (n-Hexan): 0.45. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.95–2.35 (m, 4H), 4.18 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 32.42, 33.05 (CH_2); 68.25, 71.48 (Oxiran); 77.49, 79.44 (CCl); 102.73 (CCl_2).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ (282.3) Ber. C 29.78 H 1.77 Cl 62.79 O 5.67
Gef. C 29.91 H 1.83 Cl 62.42 O 5.59

7 (Isomerengemisch): Keton I: DC: R_F (n-Hexan): 0.18. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.9–3.0 (m, 4H), 4.9 (d, 1H). – MS (70 eV): m/e = 280 (M^+ , 4%), 245 (35%), 217 (20%), 209 (7%), 181 (55%), 169 (100%), 132 (30%). Keton II: DC: R_F (n-Hexan): 0.22. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.9–2.6 (m, 4H), 3.87 (s, 1H).

9: DC: R_F (Laufmittelsystem A): 0.04. – MS (70 eV): m/e = 308 (M^+ , 2%), 273 (9%), 169 (100%), 99 (98%), 59 (53%).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_4$ (309.9) Ber. C 31.00 H 2.58 Cl 45.76 O 20.65
Gef. C 31.17 H 2.71 Cl 45.53 O 20.56

Ozonisierung von 10a: 500 mg **10a** werden wie beschrieben ozonisiert. Das Rohprodukt wird in Methanol aufgenommen und wie beschrieben aufgearbeitet. Zum Eluieren der Kieselgelsäule wird Lösungsmittelsystem A verwendet. Man erhält 359.5 mg (66.6%) *1-exo,2-exo,3-exo-Trichlorperhydro-1-endo,3-endo-pentalendicarbonsäure-dimethylester (12a)*. Schmp. 161–163.5°C. DC: R_F (Laufmittelsystem A): 0.24. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0\text{--}2.1$ (m, 6H), 3.25–3.5 (m, 2H), 3.84 (s, 6H, OCH_3), 5.52 (s, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_4$ (329.5) Ber. C 43.70 H 4.55 Cl 32.32 O 19.42
Gef. C 43.78 H 4.62 Cl 32.05 O 19.32

Ozonisierung von 10b: 843 mg **10b** werden wie beschrieben ozonisiert. Das Rohprodukt wird in Methanol aufgenommen und wie beschrieben aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit Laufmittelsystem A. Man erhält 615.4 mg (67.3%) *1-exo,3-exo-Dichlorperhydro-1-endo,3-endo-pentalendicarbonsäure-dimethylester (12b)*. Schmp. 93.5–95°C (aus Chloroform). DC: R_F (Laufmittelsystem A): 0.4. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3\text{--}2.25$ (m, 6H), 2.55–2.85 (m, 2H), 3.15–3.45 (m, 2H), 3.83 (s, 6H, OCH_3). – MS (70 eV): $m/e = 294$ (M^+ , 2%), 262 (51%), 227 (51%), 199 (100%), 59 (18%). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.59, 31.62, 48.00$ (CH_2); 52.98 (OCH_3); 57.64 (CH); 73.64 (CCI); 169.96 (CO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (295.0) Ber. C 48.48 H 5.38 Cl 23.91 O 21.55
Gef. C 48.95 H 5.46 Cl 23.84 O 21.77

Ozonisierung von 1,2,3,4,5,6,7,7-Octachlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (15)¹⁴⁾: 2.0 g **15** (Schmp. 88.5°C, Lit.¹⁴⁾ 88°C) werden wie beschrieben mit Ozon behandelt. Das Rohprodukt (**16** und **17**) wird in Methanol aufgenommen und wie beschrieben aufgearbeitet. Über eine Kieselgelsäule werden zunächst 135 mg (6.5%) *1,2,3,4,5,6,7,7-Octachlor-5,6-endo-epoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (16)* mit n-Hexan eluiert. Durch anschließendes Eluieren mit Lösungsmittelsystem B werden 1.42 g (67.9%) *1,2,2,3,4,5-Hexachlor-4-cyclopenten-1,3-dicarbonsäure-dimethylester (18)* erhalten.

15: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 85.80$ (CCI); 112.85 (CCl_2); 137.21 (C=C).

16: Schmp. 130–133°C. DC: R_F (n-Hexan): 0.65. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 79.15$ (Oxiran); 83.99 (CCI); 105.08 (CCl_2); 131.4 (C=C). – MS (70 eV): $m/e = 380$ (M^+ , 1%), 364 (3%), 345 (23%), 329 (23%), 294 (9%), 259 (34%), 247 (74%), 212 (100%), 177 (43%), 165 (26%), 130 (17%).

$\text{C}_7\text{Cl}_8\text{O}$ (383.7) Ber. C 22.46 Cl 75.93 O 4.28 Gef. C 21.89 Cl 75.07 O 4.28

17: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 84.61$ (CCI); 96.14 (CCl_2); 133.78 (C=C); 162.98 (CO).

18: Schmp. 141–141.5°C. DC: R_F (Laufmittelsystem A): 0.47. – MS (70 eV): $m/e = 388$ (M^+ , 1%), 353 (1%), 329 (5%), 294 (11%), 270 (7%), 259 (7%), 235 (44%), 200 (5%), 165 (20%), 130 (18%), 95 (16%), 59 (100%). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 53.98$ (OCH_3); 79.05 (CCI); 89.16 (CCl_2); 134.10 (C=C); 162.94 (CO).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_4$ (390.8) Ber. C 27.62 H 1.54 Cl 54.48 O 16.37
Gef. C 27.72 H 1.61 Cl 54.50 O 16.38

Ozonisierung von 19: 200 mg **19** werden wie beschrieben mit Ozon behandelt. Dabei fällt ein farbloses Produkt aus, das nach Beendigung der Reaktion abfiltriert wird. Die Ausb. des so gewonnenen Rohprodukts **20** beträgt 100.3 mg. – IR (KBr): 2870–2960 (CH), 1700–1750 (CO), 1050–1150 cm^{-1} . – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 160\text{--}180$ (CO).

¹⁴⁾ C. H. M. Adams, K. McKenzie und P. R. Young, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 1859.