

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, 18. Mitt.:^{1, 2}

Hexachlorcyclopentadien und Allylglykoläther

Von

R. Riemschneider und H. J. Kötzsch

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem³

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. August 1959)

Es wird über Herstellung und Eigenschaften einiger Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und Mono- bzw. Diallyläthern von Äthylenglykolen berichtet.

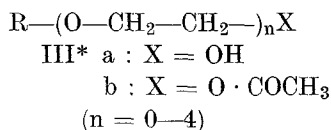
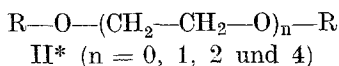
Zur Synthese von hantelartigen Molekülen, d. h. gestreckten Kettenmolekülen, an deren beiden Enden kugelförmige sich abstoßende negative Gruppen stehen, setzten wir den Diallyläther sowie Di-allyläther von Äthylenglykolen mit Hexachlorcyclopentadien (I) um und erhielten die in Tab. 1 unter lfd. Nr. 6—9 aufgeführten Diaddukte der Formel II. Zum Vergleich stellten wir durch Umsetzung von I mit Allylalkohol und Monoallyläthern von Äthylenglykolen die Monoaddukte der Formel IIIa her: Tab. 1, lfd. Nr. 1—5. Beide Adduktreihen ließen sich durch 20stdg. Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Rohr gewinnen. Diese Versuche waren auch insofern interessant, als sie zeigten, daß ungesättigte Äther und Ätheralkohole mit I zur Adduktbildung gebracht werden können, ohne daß I bzw. I-Zersetzungsprodukte bei 125—150° Spaltung

¹ Vorliegende Arbeit ist Fortsetzung der 17. Mitt.: R. Riemschneider und B. E. Grabitz, Mh. Chem. **90**, 787 (1959).

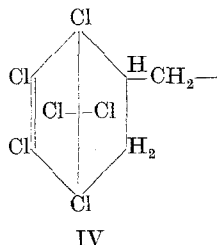
² Gleichzeitig 5. Mitt. der Reihe „Über Konstitution und Eigenschaften von Äthern“. — 4. Mitt.: R. Riemschneider und H. J. Kötzsch, Mh. Chem. **90**, 787 (1959).

³ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

der Ätherbrücke(n) zur Hauptreaktion machen oder in beträchtlichem Umfange Komplikationen mit der alkohol. Gruppe verursachen⁴.



Zweitsynthese der Diaddukte II durch Umsetzung der Na-Alkoholate der Monoaddukte IIIa (Tab. 1, lfd. Nr. 1—5) mit den entsprechenden Halogenkomponenten RX (R=IV) mißlang. Als Halogenkomponenten RX für diese Versuche wurden 2-Chlor-^{5, 6}, 2-Brom-^{5, 6} und das bisher noch nicht beschriebene 2-Jodmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (Tab. 1, lfd. Nr. 10—12) eingesetzt. Bei der Synthese von RX aus I und Allylchlorid, -bromid bzw. -jodid im geschlossenen Rohr nahm die Reaktionsgeschwindigkeit vom Chlorid zum Jodid hin zu.



Mit Ausnahme des Diallylätherdiadduktes und des Allylalkoholmonoadduktes sind alle dargestellten Glykoläthermono- und -diaddukte Öle (Tab. 1). Spaltung der Diaddukte mit HBr/Eisessig führte in jedem Falle zu 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (RBr; R = IV). Die aus den Monoaddukten IIIa hergestellten Acetate IIIb bildeten sich mit Acetanhydrid/Na-Acetat nur sehr langsam und verseiften beim Stehen an der Luft innerhalb kurzer Zeit von selbst; mit Na-Alkoholaten reagieren sie unter Chlorabspaltung. Die freien Monoaddukte IIIa sind wesentlich alkalistabiler.

Zum Vergleich der beiden Adduktreihen der Formel II und III ist in Abb. 1 die Abhängigkeit der Brechungsindices der Addukte von der Kettenlänge der Glykole graphisch dargestellt. An Stelle der Monoaddukte IIIa haben wir die Monoaddukt-acetate IIIb herangezogen, um

* R = IV.

⁴ Allgemeine Ausführungen über die Handhabung von I beim Umsatz mit ungesättigten Verbindungen sind in der 17. Mitt. dieser Reihe¹ gemacht worden.

⁵ R. Riemschneider, Mitt. physiolog.-chem. Inst. Univ. Berlin R 18, Juni 1948.

⁶ Spätere Literatur: C. Berger und O. Becher, Z. Naturforsch. **9b**, 684 (1954); E. K. Fields, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2709 (1954); E. T. McBee, H. Rakoff und R. K. Meyers, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4427 (1955).

Tabelle 1. Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und Allylverbindungen

Lfd. Nr.	Allylverbindungen* $R = CH_2=CH-CH_2-$	Summenformel	Ausbeute % **	Schmp.	Sdp. (° C/mm Hg)	n_D^{20}
1	$R-O-H$	$C_8H_6Cl_6O$	67	155—165° 5	166—168°/0,2	—
2	$R-O-CH_2-CH_2OH$	$C_{10}H_{10}Cl_6O_2$	60		137—139°/0,02	1,5461
3	$R(O-CH_2-CH_2)_2OH$	$C_{12}H_{14}Cl_6O_3$	76		210—214°/0,2	1,5321
4	$R(O-CH_2-CH_2)_3OH$	$C_{14}H_{18}Cl_6O_4$	42		159—163°/0,01	1,5264
5	$R(O-CH_2-CH_2)_4OH$	$C_{16}H_{22}Cl_6O_5$	38			1,5260
6	$R-O-R$	$C_{16}H_{10}Cl_{12}O$	82	170—172°		—
7	$R-O-CH_2-CH_2-O-R$	$C_{18}H_{14}Cl_{12}O_2$	94		$d_{4,4}^{24} = 1,6007$	1,5598
8	$R(O-CH_2-CH_2)_2O-R$	$C_{20}H_{18}Cl_{12}O_3$	91		$d_{4,4}^{24} = 1,5420$	1,5512
9	$R(O-CH_2-CH_2)_4O-R$	$C_{24}H_{26}Cl_{12}O_5$	75		$d_{4,4}^{24} = 1,4372$	1,5294
10	RCl	$C_8H_5Cl_7$	88	55° 5		—
11	RBr	$C_8H_5BrCl_6$	93	77—78° 5		—
12	RJ	$C_8H_5JCl_6$	72	109—110°		—

* R. Riemerschneider und H. J. Kötzsch.²

** Bezogen auf Allylverbindungen.

einen eventuellen Einfluß der freien Hydroxylgruppe auf die Lichtbrechung auszuschalten. Die Diaddukte II zeigen mit zunehmender Länge der Glykolätherkette einen relativ steilen Abfall der Lichtbrechung: Abb. 1. Auch die Dichten werden mit zunehmendem Molekulargewicht beträchtlich kleiner (Exper. Teil). Diese Tatsachen sprechen dafür, daß die beiden großen negativen Ringsysteme im II-Molekülverband vor-

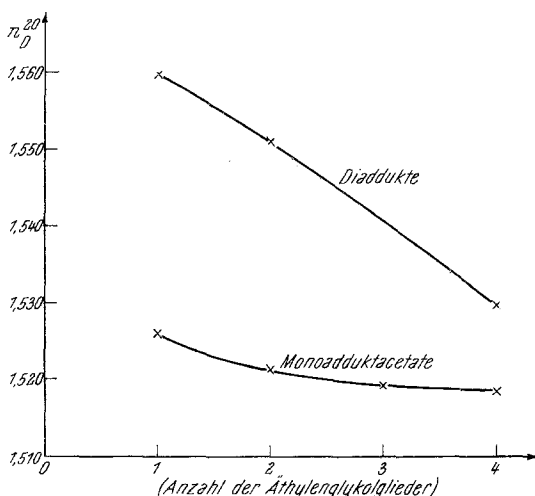


Abb. 1. Abhängigkeit der Brechungsindizes der Addukte von der Kettenlänge der Glykole.

wiegend in der größtmöglichen Entfernung voneinander stehen und den Diadduktmolekülen durch Strecken der Ätherkette Hantelform geben. Demgegenüber zeigen die Brechungsindizes der Monoadduktacetate IIIb mit zunehmendem Molekulargewicht eine viel geringere Abnahme: Abb. 1.

Experimenteller Teil

Über die Herstellung der Mono- bzw. Diallyläther von Äthylenglykolen haben wir an anderer Stelle² ausführlich berichtet.

Darstellung der Monoaddukte

2-Hydroxymethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (Tab. 1, lfd. Nr. 1) wurde, wie bereits 1948⁵ beschrieben, im Einschlußrohr aus 27 g I und 6 g Allylalkohol durch 20stdg. Erhitzen auf 125° und Umkristallisation aus Ligroin in 67proz. Ausb. gewonnen: Schmp. 155–165°⁵.

Acetat, Sdp._{0,8} 140–142°, n_D^{20} = 1.5336⁷, 91% Ausb.

Äthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tabelle 1, lfd. Nr. 2): a) 10 g Äthylenglykol-monoallyläther² und 27 g I wurden im Bombenrohr 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Zur Reinigung des entstandenen

⁷ Sdp.₂ 154–155°, n_D^{20} = 1.5332 nach MacBee⁶.

zählen hellbraunen Öls haben wir das Rohprodukt einer 5stdg. Wasserdampfdestillation unterworfen (bis das übergehende Destillat keine Trübung mehr zeigte). Anschließend wurde das im Destillationskolben vorliegende Produkt dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft, der Rückstand in absol. Xylol gelöst und das Xylol im Wasserstrahlpumpenvak. wieder abgezogen. Destillation des Rückstands lieferte schließlich 22 g Addukt vom Sdp._{0,2} 166—168°, Ausb. 60%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{O}_2$ (374,90). Ber. C 32,1, H 2,7. Gef. C 32,1, H 2,8.

b) In 49proz. Ausb. ließ sich das Addukt durch 60stdg. Rückflußkochen einer Lösung von 30 g Äthylenglykolmonoallyläther², 81 g I und 15 ccm Xylol bei 140° Badtemp. und Aufarbeitung des so erhaltenen schwarzen Öles nach a) erhalten.

Acetat. — 5 g des Adduktes, 1 g Na-Acetat und 20 ccm Acetanhydrid wurden 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Acetanhydrids ließen sich aus dem Rohprodukt durch Destillation 5 g (90%) Äthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methylätheracetat vom Sdp._{0,01} 115—118° und $n_D^{20} = 1,5259$ gewinnen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{O}_3$ (416,95). Ber. C 34,7, H 2,9. Gef. C 34,8, H 3,2.

Diäthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 3) wurde analog a) aus 14,6 g Diäthylenglykolmonoallyläther² und 27,2 g I in 76proz. Ausb. erhalten: Sdp._{0,02} 137—139°, Sdp._{0,2} 192—194°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{O}_3$ (418,93). Ber. C 34,4, H 3,4. Gef. C 34,6, H 3,6,

und analog b) aus 43,5 g Diäthylenglykolmonoallyläther² und 81 g I in 44proz. Ausb.

Acetat: Sdp._{0,01} 144—148°, $n_D^{20} = 1,5214$, Ausb. 77%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{O}_4$ (461,00). Ber. Cl 46,0. Gef. Cl 45,8.

Triäthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 4) wurde analog a) aus 19 g Triäthylenglykolmonoallyläther² und 27 g I in 42proz. Ausb. erhalten: Sdp._{0,2} 210—214°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{O}_4$ (462,98). Ber. C 36,4, H 3,9. Gef. C 36,5, H 4,1

und analog b) aus 38 g Triäthylenglykolmonoallyläther² und 54 g I in 28proz. Ausb.

Acetat: Sdp._{0,01} 162—167°, $n_D^{20} = 1,5188$, Ausb. 34%.

Tetraäthylenglykolmono-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 5) wurde analog a) aus 13 g Tetraäthylenglykolmonoallyläther² und 14 g I in 38proz. Ausb. gewonnen: Sdp._{0,01} 159—163°, Sdp._{0,2} 226—232°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{O}_5$ (507,04). Ber. C 37,8, H 4,4. Gef. C 37,8, H 4,1.

Daneben wurden 3 g eines Produktes vom Schmp. 152—163° (aus Ligroin) isoliert, dessen Mischschmelzpunkt mit 2-Hydroxymethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-(5) keine Depression zeigte.

Tetraäthylenglykolmono-(1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2))-methylätheracetat, Sdp._{0,01} 165—174°, $n_D^{20} = 1,5185$, entstand in 30proz. Ausb.

Darstellung der Diaddukte

Bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 6): 10 g Diallyläther² und 54 g I wurden im Bombenrohr 20 Stdn. auf 150° erhitzt, wobei ein zähes gelbes Öl entstand, das beim Abkühlen zu kompakten weißen Kristallen erstarrte. Das Produkt wurde bis zur Schmelzpunktkonstanz aus je 50 cem Ligroin umkristallisiert: 52 g (82%) Di-addukt vom Schmp. 170—172°.

$C_{16}H_{10}Cl_{12}O$ (643,64). Ber. C 29,9, H 1,6, Cl 66,2. Gef. C 30,0, H 1,7, Cl 66,3.

3,3 g Di-addukt mit 20 cem HBr/Eisessig (d_4^{20} 1,34) im Bombenrohr 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abdestillieren des Eisessigs wurde das zurückbleibende schwarze Öl in 70proz. Methanol gelöst und viermal mit Aktivkohle je 15 Min. unter Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen schieden sich nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser 3,5 g (85%) weiße Kristalle aus, die, aus 70proz. Methanol umkristallisiert, bei 76—78° schmolzen und beim Mischschmelzpunkt mit authentischem 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (RBr; R = IV) keine Depression zeigten.

Äthylenglykol-bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 7): 7,1 g Äthylenglykol-diallyläther² und 27,2 g I wurden im geschlossenen Rohr 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Das Rohprodukt wurde einer 5stdg. Wasserdampfdestillation unterworfen (bis das übergehende Destillat keine Trübung mehr zeigte). Das im Destillationskolben vorliegende Produkt wurde dreimal mit je 50 cem Äther ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft, der Rückstand in absol. Xylol gelöst, das Xylol im Wasserstrahlpumpenvak. wieder abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl 4 Tage lang in Exsikkator bei 0,2 mm Hg über Paraffin aufbewahrt: 32,3 g (94%) Di-addukt, d_4^{24} 1,6007.

$C_{18}H_{14}Cl_{12}O_2$ (687,69). Ber. C 31,4, H 2,1. Gef. C 31,2, H 2,5.

Spaltung von 3,3 g Di-addukt mit HBr/Eisessig lieferte 3 g (80%) 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen.

Diäthylenglykol-bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 8) wurde in analoger Weise aus 9,3 g Diäthylenglykoldiallyläther² und 27,2 g I in 91proz. Ausb. gewonnen: d_4^{24} = 1,5420.

$C_{20}H_{18}Cl_{12}O_3$ (731,94). Ber. C 32,7, H 2,5. Gef. C 32,8, H 2,6.

Spaltung von 3,3 g des Di-adduktes mit HBr/Eisessig lieferte 2,8 g (79%) 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen.

Tetraäthylenglykol-bis-di-[1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen-yl-(2)]-methyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 9) wurde in analoger Weise aus 5,5 g Tetraäthylenglykol-diallyläther² und 10,9 g I durch Kochen der Lösung in absol. Äthanol mit Kohle in 75proz. Ausb. gewonnen: d_4^{24} = 1,4372.

$C_{24}H_{26}Cl_{12}O_5$ (819,89). Ber. C 35,2, H 3,2. Gef. C 35,5, H 3,7.

Spaltung von 3,3 g des Di-adduktes mit HBr/Eisessig lieferte 2,2 g (69%) 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen.

Darstellung der Allylhalogenidaddukte

*2-Chlormethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen*⁵ (Tab. 1, lfd. Nr. 10): 15 g Allylchlorid und 54 g I wurden im Rohr 40 Stdn. auf 140° erhitzt. Das in

350 ccm 70proz. heißem Methanol gelöste Rohprodukt wurde zweimal mit Aktivkohle gekocht. Die mit Wasser gefällten weißen Kristalle ließen sich aus 70proz. Methanol umkristallisieren. Durch dreimaliges Umkristallisieren erhielten wir insgesamt 61 g (88%) reines Produkt vom Schmp. 55°.

*2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen*⁵ (Tab. 1, lfd. Nr. 11): In analoger Weise wurden 18 g Allylbromid und 41 g I im Bombenrohr 20 Stdn. auf 125° erhitzt. Das in 350 ccm 70proz. heißem Methanol gelöste Rohprodukt wurde mit Aktivkohle gekocht. Nach dem Abkühlen wurden unter schnellem Rühren 150 ccm kaltes Wasser zugefügt, wobei sich sofort sehr feine weiße Kristalle ausschieden, die noch zweimal aus 70proz. Methanol umkristallisiert wurden: 54 g (93%) vom Schmp. 77—78°.

2-Jodmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlornorbornen (Tab. 1, lfd. Nr. 12): 16,8 g Allyljodid und 27,3 g I wurden im Rohr eingeschmolzen und 12 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Rohprodukt wurde in 150 ccm Ligroin heiß gelöst, dreimal mit Aktivkohle gekocht, die Lösung auf ein Viertel ihres Volumens eingeeengt und im Eisschrank aufbewahrt. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden bis zur Schmelzpunktkonstanz noch mehrmals aus 70proz. Methanol umkristallisiert: 31,5 g (72%) vom Schmp. 109—110°.

$C_8H_5Cl_6J$ (440,80). Ber. C 21,8, H 1,2, Cl 48,2, J 28,8.

Gef. C 21,4, H 1,2, Cl 48,6, J 28,6.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.