

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 20. Mitt.:¹

2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)*

Von

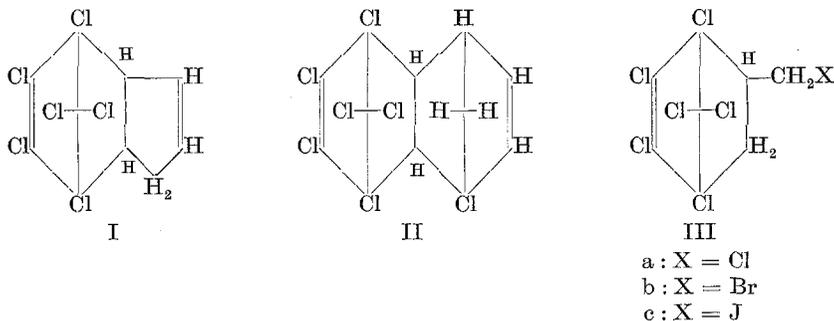
R. Riemschneider, F. Herzel und H. J. Koetsch²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 8. August 1960)

2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (IV) läßt sich sowohl durch Abspaltung von 1 Mol Halogenwasserstoff aus 2-Halogenmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-norbornenen (III) als auch durch Umsetzung von Hexachloreyclopentadien mit Allen erhalten.

Viele aus Hexachloreyclopentadien und ungesättigten Verbindungen synthetisierte Addukte zeigen eine bemerkenswerte Alkalistabilität, z. B. I—III. In den 2-Halogenmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]heptenen-(5) (IIIa—c) ist auch das exocyclisch gebundene Halogen verhältnismäßig reaktionsträge. Weder die Chlormethylverbindung IIIa noch die Jodverbindung IIIc tauschen mit NaJ bzw. NaCl in Aceton



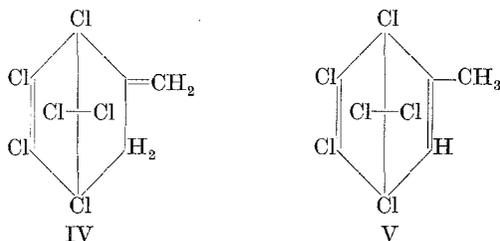
¹ 19. Mitt., Dtsch. Bund. Pat.-Anm. R 24 443 IVb/12o vom 24. Nov. 1958; 17. und 18. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 22, 41 (1960); 16. Mitt., l. c.¹⁰.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

* Auf Wunsch der Autoren erscheint die Arbeit erst im Herbst 1961.

Halogen aus. Bei Versuchen der Ätherbildung aus der Brommethylverbindung III b und Natriumäthylenglykolat wurde das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen. Aus der Jodmethylverbindung läßt sich keine *Grignard*-Verbindung herstellen. *E. K. Fields*³ hat beim Versuch der Halogenabspaltung aus III a und III b keine definierten Produkte isolieren können.

Es erscheint also bemerkenswert, daß sich unter bestimmten Versuchsbedingungen doch eine selektive Dehydrohalogenierung von III erreichen läßt, bei der das Hexachlorbicyclohepten-System intakt bleibt. Alle untersuchten III-Verbindungen liefern beim Erhitzen mit Na-Glykolat in Dioxan unter Abspaltung von 1 Mol Halogenwasserstoff in sehr guter



Ausbeute ein farbloses, alkali- und thermostabiles Produkt der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6$ vom Siedepunkt $105\text{--}107^\circ$ bei 0,8 mm, das Coniferengeruch zeigt. Die Ausbeute an $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6$ betrug, ausgehend von III a, b, c: 94, 88 bzw. 70%. Daß unter den genannten Bedingungen tatsächlich nur das in der 2-Halogenmethyl-Gruppe stehende Halogen (Cl, Br oder J) abgespalten wird, geht nicht nur daraus hervor, daß aus allen drei III-Verbindungen ein 6 Cl enthaltendes Abspaltungsprodukt gewonnen wird, sondern auch daraus, daß in der Reaktionslösung von III b bzw. III c nur Br' -Ionen bzw. nur J' -Ionen nachgewiesen werden konnten. Im Reaktionsprodukt läßt sich ferner Glykol nachweisen.

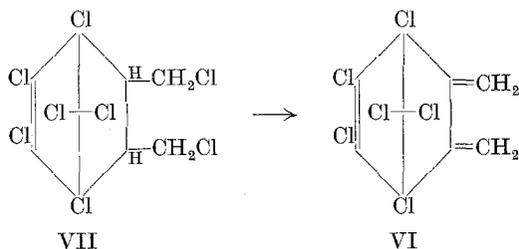
Die Abspaltungsgeschwindigkeit der Halogene nimmt von III a zu III c hin ab. Für die mit zunehmender Größe des Halogenatoms erschwerte Halogenwasserstoff-Abspaltung, in die das tert. H-Atom am C_2 verwickelt ist, dürften sterische Verhältnisse verantwortlich sein. Das für den Beginn der Reaktion wichtige H-Atom ist „eingeklemt“.

Für $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6$ haben wir auf Grund seiner Entstehung außer Formel IV, die sich, wie im folgenden gezeigt wird, als richtig erwies, noch die Formel V in Betracht gezogen. Die Entscheidung zugunsten von IV ließ sich vor allem auf Grund von Syntheserversuchen zusammen mit IR-spektroskopischen Untersuchungen treffen: Die Zweitsynthese von IV gelang durch Umsetzung von Allen mit Hexachlorcyclopentadien im Rohr bei 130° .

³ J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2709 (1954).

Im IR-Spektrum von $C_8H_4Cl_6$ erscheint eine Unterscheidung zwischen IV und V auf Grund der Feststellung der Lage der γ -(CH)-Schwingungen möglich (cyclisch im allgemeinen 840 cm^{-1} , semicyclisch im allgemeinen $885\text{--}890\text{ cm}^{-1}$). Bei $C_8H_4Cl_6$ treten im Bereich zwischen 800 und 900 cm^{-1} zwei Banden auf, die an sich auch in dem Ausgangsprodukt IIIa zu beobachten sind, beide in geänderter Lage. Die Bande bei 884 cm^{-1} ist relativ stärker als in dem Ausgangschlorid. Man kann sie daher, obgleich die Vergleichssubstanzen (Terpenkohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$) alle etwas stärkere γ_{CH} -Banden aufweisen, als Indiz für das Vorliegen einer semicyclischen Doppelbindung ansehen.

Eine Charakterisierung der semicyclischen Doppelbindung in IV gelang durch Addition von Chlor und Brom unter verschiedenen Bedingungen sowie durch „Anlagerung“ von salpetriger Säure. IV ist sowohl gegen Alkalien als auch gegenüber Säuren sehr stabil, im Gegensatz zu VI, das sich durch Abspaltung von 2 Mol HCl aus VII darstellen läßt:



Für VI ist kürzlich von *O. Frensch* und Mitarbeitern⁴ sowie auch von amerikanischen Autoren⁵ hohe Polymerisationsfreudigkeit nachgewiesen worden.

Experimenteller Teil

2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (IV)⁶

a) aus 2-Halogenmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (IIIa).

In ein Gemisch von 60 ml absol. Dioxan und 24 g (0,387 Mol) Äthylen-glykol wurden 2 g (0,087 g-Atom) Na eingetragen und unter Erwärmen aufgelöst. Darauf wurde eine Lösung von 28 g (0,08 Mol) IIIa vom Schmp. $55^{\circ}7,8$ in 70 ml absol. Dioxan zugegeben und 2—3 Stdn. gekocht. Anschließend

⁴ Privatmitteilung.

⁵ *P. E. Hoch* und *J. M. Clegg*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5413 (1959).

⁶ Für Herstellung und Verwendung dieser Verbindung(en) ist Patentschutz beantragt worden¹. Die Vorschriften sind unserer Anmeldung entnommen.

⁷ *R. Riemschneider* und *H. J. Koetsch*, 18. Mitt., Mh. Chem. **91**, 41 (1960).

⁸ *R. Riemschneider*, Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln. R 18, Juni 1948; erneut veröffentlicht in Z. angew. Entomol. **48**, 301 (1961).

wurde das Dioxan weitgehend abdestilliert und der Rest 2mal mit je 80 ml Äther extrahiert. Die äther. Phase wurde dann mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Bei der anschließenden Destillation wurden 23 g IV (94% d. Th.) als farbloses Öl vom Sdp.₂: 118—120° bzw. Sdp._{0,8}: 105—107°, n_D^{22} : 1,5620 gewonnen.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6$ (312,86). Ber. C 31,0, H 1,3, Cl 67,8.

Gef. C 31,0, H 1,3, Cl 67,6.

Aus 12 g (0,39 Mol) Äthylenglykol und 1 g Na in 40 ml Dioxan und 15,5 g (0,04 Mol) IIIb vom Schmp. 77—78°^{7,8} in 40 ml Dioxan wurden durch 12stdg. Kochen und nach Aufarbeitung wie oben 11 g (88% d. Th.) IV gewonnen; aus 18 g (0,04 Mol) IIIc vom Schmp. 109—110°⁷ durch 32stdg. Kochen analog 9,5 g (70% d. Th.) IV.

b) aus Hexachlorcyclopentadien und Allen

24 g (0,12 Mol) 2,3-Dibrompropen-1 vom Sdp. 142—143°⁹ wurden langsam zu einem Gemisch von 25 g Zinkstaub, 200 ml Äther und 20 ml Methanol zugetropft und das entweichende Gas in einem mit flüssiger Luft gekühltem Einschlußrohr aufgefangen, in das vorher 27,3 g (0,1 Mol) Hexachlorcyclopentadien gegeben worden waren. Nach Beendigung der Allenentwicklung wurde das Rohr zugeschmolzen, allmählich auf 130° erwärmt und 15 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Der Inhalt wurde dann im Vak. fraktioniert. Nach dem Übergehen geringer Mengen nicht umgesetzten Hexachlorcyclopentadiens destillierte das Reaktionsprodukt bei 2 mm zwischen 118 und 121° über; nach Redestillation: $n_D^{22} = 1,5620$. Ein Teil redestillierten Adduktes erstarrte wachsartig (bei Handwärme wieder zerfließend). Der wachsartige Anteil erwies sich, bei geringfügig abweichendem Brechungsindex (n_D^{20} : 1,5556), nach seinem IR-Spektrum als identisch mit den öligen Anteilen (IV).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6$ (312,86). Ber. C 31,0, H 1,3, Cl 67,8.

Gef. C 31,1, H 1,25, Cl 67,7.

Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Versuch ist in unserem Laboratorium 1955 im Rahmen von Untersuchungen über die Stabilität von Chlorverbindungen in fl. NH_3 durchgeführt worden: Das Addukt IV spaltet auch nach 3jährigem Stehen in fl. NH_3 kein Cl ab¹⁰. — Dieser Hinweis erscheint notwendig, da IV inzwischen, unabhängig von uns, auch von H. Pledger¹¹ synthetisiert worden ist.

Additionsreaktionen des 2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]-heptens-(5) (IV)

a) Halogenadditionen

Die unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführten Chlorierungen führten zu Reaktionsprodukten, denen nach Analysen die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_8$ zukommt; entsprechend resultierten bei Bromierungen Produkte der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_6$:

10 g (0,032) Mol IV wurden im Quarzkolben bei Raumtemp. unter UV-Strahlung nach Zusatz katalytischer Mengen von Jod und Eisen 12 Stdn. chloriert (keine HCl-Entwicklung). Das Reaktionsprodukt wurde in Äther

⁹ S. Gustavson und N. Demjanov, J. prakt. Chem. [2] **38**, 202 (1920).

¹⁰ Z. Naturforsch. **16b**, 2 (1961), Mitt. v. 11. 5. 1959.

¹¹ J. org. Chem. **25**, 278 (1960).

neutral gewaschen und im Vak. destilliert, wobei 10,8 g (88% d. Th.) eines schwach gelblichen Öles vom Sdp.₂: 152—155° erhalten wurden, das nach mehreren Stdn. wachstartig erstarrte.

$C_8H_4Cl_8$ (383,77). Ber. Cl 74,0. Gef. Cl 74,0.

Die analoge Chlorierung von 10 g IV (0,032 Mol) unter Erhöhung der Reaktionstemp. auf 150° führt zu 10,5 g (86% d. Th.) eines schwach gelb gefärbten Öles vom Sdp.₂ 157—160°, n_D^{22} : 1,5793.

$C_8H_4Cl_8$ (383,77) Ber. Cl 74,0. Gef. Cl 74,2.

24,8 g (0,08 Mol) IV wurden in 50 ml CCl_4 mit 44 g (0,32 Mol) SO_2Cl_2 unter Zusatz von 150 mg Benzoylperoxyd 25 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des restlichen Sulfurylchlorids wurde mit Äther neutral gewaschen und im Vak. destilliert. Hierbei wurden 22,5 g (74% d. Th.) eines schwach gelblichen Öles vom Sdp.₂ 159—160° und n_D^{22} : 1,5723 erhalten.

$C_8H_4Cl_8$ (383,77). Ber. Cl 74,0. Gef. Cl 73,6.

Testversuche mit diesen $C_8H_4Cl_8$ -Präparaten und verwandten Verbindungen sind in der 19. Mitt.¹ beschrieben worden.

3,1 g (0,01 Mol) IV wurden sowohl in Eisessig als auch in Substanz bei Zimmertemp. unter UV-Bestrahlung erschöpfend bromiert. Nach Neutralwaschen des in Äther gelösten Reaktionsproduktes mit Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden in 93- bzw. 72proz. Ausb. 4,4 bzw. 3,4 g eines gelblichen Öles vom n_D^{22} : 1,5992 gewonnen.

$C_8H_4Br_2Cl_6$ (472,7). Ber. Cl 44,95, Br 34,0.
Gef. Cl 44,6, Br 34,2.

b) Umsetzung von IV mit salpetriger Säure

15,5 g (0,05 Mol) IV wurden in 80 ml Ligroin gelöst und mit einer gesätt. Natriumnitritlösung unterschichtet. Beim Ansäuern mit Eisessig perlte die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure durch die Ligroinlösung. Nach 2 Tagen wurde die blaugrün gefärbte Ligroinphase abgetrennt, 3mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es wurden 16,8 g (90% d. Th.) eines grünblauen Öles vom n_D^{22} : 1,5649 erhalten. Die Elementaranalyse ergab: 26,2 bis 27,5% C, 1,2 bis 1,5% H, 3,75% N und 61,6% Cl, was etwa der Aufnahme von 1 Mol HNO_2 entspricht.