

Darstellung und Kristallstrukturen halogenierter Carbonyl- derivate des Bicyclopentadienylidens

Johannes Niessing^b und Dieter Fenske^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe,
 D-7500 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Münster,
 D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 27. März 1982. Angenommen 26. April 1982)

Preparation and Crystal Structures of Halogenated Carbonylic Derivatives of Bicyclopentadienylidene

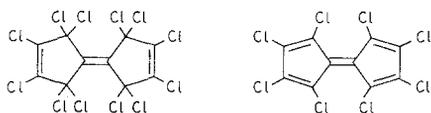
Treatment of dodecachlorobicyclopentenyldiene **1** with fuming nitric acid yields mainly octachlorobicyclopentenyldione **5** besides hexachloropentenyldione **6**. Both compounds are obtained as yellow crystalline solids. Octachlorobicyclopentadienylidene **2** reacts with fuming nitric acid forming yellow α -halo-nitro-carbonyl-compounds **7** and **8**. Thermal cleavage of NOCl from **7** in nitrobenzene leads to the orange tetrachlorobicyclopentenyldione **9**. The molecular structures of **7** and **8** are derived from their ir and mass spectra, whilst the molecular structure of **5**, **6** and **7** are established by single crystal x-ray diffraction. Bond distances and angles are given and discussed.

(*Keywords: Crystal structure; α -Halo-nitro-carbonyl-compounds; Hexachlorobicyclopentenyldione; Octachlorobicyclopentenyldione; Tetrachlorobicyclopentenyldione*)

Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über phosphinsubstituierte Maleinsäureanhydrid-Derivate¹ versuchten wir Ausgangsverbindungen für mehrzählige Phosphinliganden darzustellen, die aus zwei kondensierten Maleinsäureanhydrid-Ringen bestehen.

Als Ausgangsverbindung für derartige Liganden wählten wir polychlorierte Bicyclopentadienyliden-Derivate (**1**, **2**).



1

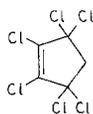
2

Diese können durch Umsetzung mit rauchender Salpetersäure in Carbonylverbindungen überführt werden, welche als Vorstufe zur Einführung der Phosphino-Gruppen mittels $(\text{CH}_3)_3\text{SiPPH}_2$ dienen sollten. Der Verlauf dieser Reaktionen war jedoch sehr uneinheitlich, so daß Art und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte stark mit den Darstellungsbedingungen variierten. Über die dabei von uns erhaltenen, bisher unbekanntenen Bicyclopentenyliden-Derivate, deren Strukturen wir mit Hilfe röntgendiffraktometrischer Methoden ermittelten, berichten wir in dieser Arbeit.

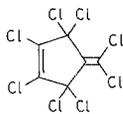
Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse mit 1

Dodecachlorobicyclopentenyliden **1** wurde erstmals von *Smith* und *West*² bei Untersuchungen über Halogenierungsreaktionen an Bicyclopentadienyliden-Derivaten dargestellt und beschrieben. Die vier geminalen Halogengruppen der Verbindung sollten durch Hydrolyse leicht in Carbonylgruppen überführbar sein. Vergleichbare Verbindungen wie Hexachloreyclopenten **3** oder Hexachlor-3-(dichlormethylen)cyclopenten **4** lassen sich nach *Roedig*³ bzw. *McBee*⁴ mit konz. Schwefelsäure in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Dicarbonylverbindungen umsetzen:



3



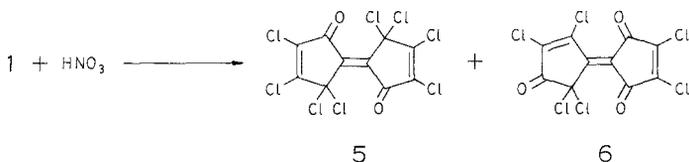
4

Während **1** unerwarteterweise allen Hydrolyseversuchen mit konz. H_2SO_4 widerstand, löst sich die Verbindung in rauch. HNO_3 beim Erwärmen rasch auf. Aus der Lösung können die Reaktionsprodukte durch Verdünnen mit Eiswasser abgeschieden werden. Die Ausbeute der Reaktionsprodukte ist dabei abhängig von der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer. Hohe Ausbeuten erhält man durch mehrtägiges Rühren von **1**, in rauch. HNO_3 bei Raumtemperatur. Während **1** in Lösung geht, fällt das Hauptprodukt **5** der Umsetzung in gelben Kristallen aus.

Aus dem Filtrat fällt beim Verdünnen mit Eiswasser neben **5** zusätzlich das gelbgefärbte Triketon **6** aus.

Von **5** und **6** konnten wir die Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ermitteln.

Die Reaktionsprodukte **5** und **6** können durch fraktionierte Umkristallisation aus Eisessig oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Elutionsmittel voneinander getrennt werden.

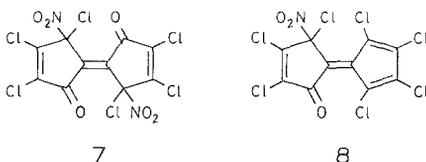


Im IR-Spektrum von **5** findet man im Bereich der $\nu\text{C}=\text{O}$ eine Bande starker Intensität bei 1726 cm^{-1} . Dagegen beobachtet man in **6** Banden bei 1760 und 1697 cm^{-1} . Im Bereich der $\nu\text{C}=\text{C}$ treten in **6** drei Absorptionsbanden bei 1608 (s), 1580 (m) und 1525 (s) cm^{-1} auf, während das höher symmetrische Diketon **5** nur eine starke Bande bei 1600 cm^{-1} besitzt.

Ergebnisse mit **2**

Die Gewinnung halogener Carbonylverbindungen durch Umsetzung polyhalogener Kohlenwasserstoffe mit rauch. HNO_3 ist seit langem bekannt. Beispiele für derartige Reaktionen sind die Darstellung von 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 aus Tetrachlornaphthalin⁵ und Umsetzungen von polyhalogenierten Derivaten des Pyrrols und Thiophens⁶.

Dies regte uns an, das bei der Synthese von **1** als Zwischenprodukt anfallende Octachlorobicyclopentadienylen **2** mit rauch. HNO_3 umzusetzen. Nach Auflösen der Substanz in HNO_3 wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben und die abgeschiedenen Reaktionsprodukte abfiltriert bzw. nach Extraktion mit Chloroform isoliert. Das Hauptprodukt der Umsetzung wurde mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse als **7** identifiziert.



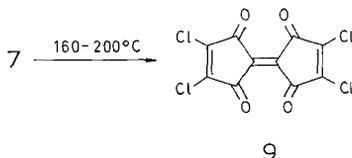
7 ist in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich. Im IR-Spektrum erkennt man die $\nu\text{C}=\text{O}$ und die $\nu\text{C}=\text{C}$ bei 1725 bzw. 1586 cm^{-1} , während die normalerweise um 1560 cm^{-1} absorbierende asymmetrische Valenzschwingung der NO_2 -Gruppe nicht sichtbar ist. Dagegen findet man bei 1330 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande, die der symmetrischen νNO_2 zugeordnet werden kann.

Diese ist hier durch die α,β -Halogensubstituenten um 30 cm^{-1} gegenüber der normalen Lage von 1360 cm^{-1} erniedrigt⁸. Erhöhung der Reaktionstemperatur und längere Reaktionszeiten führen zu einer Verringerung der Ausbeute an **7**. Bei entsprechend langer Reaktionszeit ($> 24\text{ h}$) erhält man nur noch wasserlösliche Verbindungen.

Bei Reaktionszeiten von etwa 5 min , oder Verwendung eines Gemisches aus rauch. und konz. HNO_3 (1:4), erhält man neben wenig **7** ein weiteres Reaktionsprodukt **8**. **8** kristallisiert aus Toluol/Dichlormethan in hellgelben Nadeln aus. Nach dem IR-Spektrum enthält **8** NO_2 - und CO -Gruppen. Im Massenspektrum beobachtet man keinen Molekülpeak, sondern nur das Fragment $M^+-\text{NO}_2$.

Auf Grund der Isotopenverteilung der beobachteten Fragmente enthalten die Bruchstücke $m/e = 397$ und 362 eine Cl_7 - bzw. Cl_6 -Isotopenverteilung. Vermutlich handelt es sich bei **8** (oder einem Isomeren von **8**) um eine Zwischenstufe der Bildung von **7**, in der nur ein Ring eine Halo-Nitro-Gruppe besitzt. Eine Bestätigung dieses Strukturvorschlags mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse war als Folge einer Fehlordnung unmöglich.

Beim langsamen Erhitzen von **7** in Nitrobenzol auf etwa 200°C erfolgt eine zunächst lebhaftere, dann schwächer werdende Entwicklung von NOCl . Nach Abkühlung scheidet sich ein orange gefärbtes, feinkristallines Reaktionsprodukt ab, das als Tetraketon **9** identifiziert wurde.



9 ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich und wird an der Luft langsam oxidiert.

Das Massenspektrum der Verbindung zeigt den der Summenformel $\text{C}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_4$ entsprechenden Molekülpeak bei $m/e = 324$ mit der für diese Zusammensetzung berechneten Isotopenverteilung. Entsprechend der

hochsymmetrischen Molekülstruktur ist das IR-Spektrum erheblich bandenärmer als das des Ausgangsstoffes **7**. Die $\nu\text{C}=\text{O}$ bei 1720 cm^{-1} erscheint etwas verbreitert, während die $\nu\text{C}=\text{C}$ bei 1600 cm^{-1} gegenüber der von **7** um 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Versuche zur Synthese PR_2 -substituierter Derivate von **5**, **6**, **7**, **8** und **9** führten bisher nicht zum Erfolg.

Tabelle 1. Lageparameter und Temperaturfaktoren von **5**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl 1	0,41237 (11)	0,31015 (10)	0,36605 (7)
Cl 2	0,64926 (14)	0,11405 (10)	0,59764 (8)
Cl 3	0,08057 (12)	0,18438 (8)	0,55555 (7)
Cl 4	0,94138 (13)	0,36548 (9)	0,73394 (6)
C 1	0,92748 (38)	0,45549 (26)	0,49876 (22)
C 2	0,91717 (41)	0,32154 (28)	0,57778 (21)
C 3	0,72363 (42)	0,26391 (30)	0,53434 (23)
C 4	0,62998 (40)	0,34138 (31)	0,44385 (23)
C 5	0,74069 (39)	0,46697 (28)	0,41616 (22)
O	0,68991 (31)	0,55925 (22)	0,34225 (17)

Atom	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Cl 1	3,27 (3)	5,77 (5)	4,06 (3)	−1,52 (3)	−0,19 (3)	−0,56 (3)
Cl 2	5,98 (5)	4,47 (4)	5,06 (4)	−2,62 (4)	0,47 (4)	1,33 (3)
Cl 3	4,66 (4)	2,48 (3)	4,15 (3)	0,32 (3)	0,62 (3)	0,35 (2)
Cl 4	5,29 (4)	4,41 (4)	2,11 (2)	−0,89 (3)	0,32 (3)	−0,15 (2)
C 1	3,18 (12)	2,13 (9)	2,11 (9)	−0,23 (9)	0,20 (9)	−0,12 (8)
C 2	3,66 (13)	2,42 (10)	2,12 (9)	−0,39 (10)	0,22 (9)	0,06 (8)
C 3	3,78 (14)	2,93 (11)	2,66 (11)	−1,04 (11)	0,53 (10)	−0,19 (9)
C 4	3,07 (12)	3,37 (12)	2,62 (10)	−0,79 (11)	0,27 (9)	−0,56 (9)
C 5	3,12 (13)	2,75 (11)	2,48 (10)	−0,24 (10)	0,12 (9)	−0,28 (9)
O	4,23 (11)	3,48 (9)	3,68 (9)	−0,34 (9)	−0,73 (8)	0,92 (8)

Kristall- und Molekülstrukturen von **5**, **6** und **7**

Zur Klärung der strukturellen Verhältnisse in **5**, **6** und **7** fertigten wir von den Verbindungen Kristallstrukturanalysen an (siehe exp. Teil). Die Tabellen 1—3 enthalten die Ortsparameter und Temperaturfaktoren. In Tabelle 4 werden die Bindungslängen und -winkel wiedergegeben.

Tabelle 2. Lageparameter und Temperaturfaktoren von **6**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl 1	0,6563 (3)	0,0639 (1)	0,4238 (1)
Cl 2	0,4027 (3)	0,2400 (2)	0,4110 (1)
Cl 3	0,5883 (1)	0,0618 (1)	0,1658 (1)
Cl 4	0,8383 (3)	0,0775 (1)	0,1674 (1)
Cl 5	0,2041 (3)	0,1892 (1)	0,1664 (1)
Cl 6	0,3287 (4)	0,1531 (2)	0,0272 (1)
O 1	0,3643 (8)	0,2588 (4)	0,2726 (4)
O 2	0,7127 (8)	0,0115 (4)	0,2885 (3)
O 3	0,6600 (10)	0,0481 (6)	0,0454 (3)
C 1	0,4373 (11)	0,1948 (7)	0,2901 (5)
C 2	0,4764 (12)	0,1754 (7)	0,3548 (5)
C 3	0,5795 (12)	0,1079 (7)	0,3593 (5)
C 4	0,6216 (12)	0,0715 (7)	0,2976 (5)
C 5	0,5194 (12)	0,1242 (6)	0,2533 (6)
C 6	0,5083 (12)	0,1079 (5)	0,1936 (6)
C 7	0,3890 (11)	0,1424 (5)	0,1485 (6)
C 8	0,4325 (17)	0,1247 (7)	0,0905 (6)
C 9	0,5855 (16)	0,0721 (7)	0,0883 (5)
C 10	0,6283 (11)	0,0518 (5)	0,1554 (5)

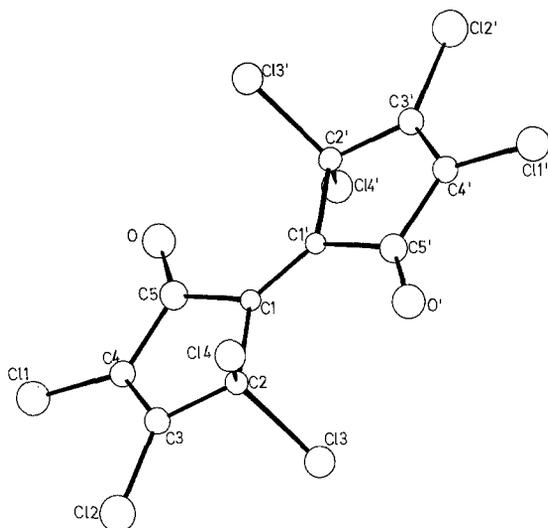
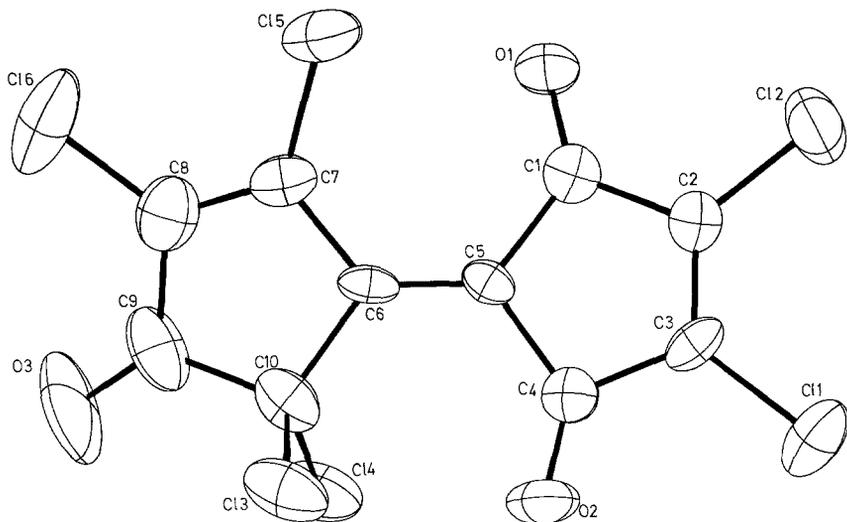
Atom	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Cl 1	6,23 (16)	5,56 (15)	4,10 (14)	0,16 (15)	—1,44 (13)	1,55 (13)
Cl 2	6,79 (17)	5,10 (13)	3,71 (13)	0,59 (14)	1,06 (14)	—0,91 (14)
Cl 3	4,04 (13)	2,92 (13)	7,87 (16)	—0,27 (11)	0,49 (13)	—1,71 (13)
Cl 4	2,43 (13)	4,09 (13)	7,51 (16)	—0,29 (12)	0,88 (13)	—1,01 (14)
Cl 5	3,63 (15)	3,63 (12)	6,69 (16)	0,92 (12)	—1,42 (13)	—0,05 (13)
Cl 6	10,83 (23)	9,32 (20)	4,26 (16)	—0,82 (20)	—2,57 (18)	2,27 (14)
O 1	6,50 (42)	3,32 (35)	4,12 (38)	2,46 (36)	—0,21 (32)	0,21 (32)
O 2	3,83 (39)	3,27 (34)	5,49 (39)	1,45 (32)	—0,58 (33)	—0,03 (36)
O 3	8,32 (58)	14,88 (65)	4,14 (47)	—0,39 (56)	3,58 (43)	—2,65 (47)
C 1	2,89 (54)	2,38 (63)	3,58 (74)	—0,88 (54)	0,42 (60)	0,44 (71)
C 2	2,87 (52)	2,57 (53)	2,78 (68)	—0,82 (49)	0,21 (48)	0,36 (55)
C 3	2,26 (52)	2,50 (53)	3,23 (72)	—0,49 (46)	—1,06 (51)	0,82 (54)
C 4	2,27 (60)	2,38 (56)	3,35 (66)	—0,58 (49)	—0,36 (64)	—0,31 (75)
C 5	1,70 (52)	2,24 (55)	2,73 (60)	—0,02 (44)	0,45 (63)	—0,24 (70)
C 6	1,60 (57)	1,28 (51)	3,73 (68)	0,04 (42)	0,47 (66)	0,29 (56)
C 7	2,62 (64)	1,80 (47)	4,46 (68)	—0,42 (47)	—0,22 (64)	0,53 (51)
C 8	5,00 (80)	4,33 (59)	3,92 (80)	—0,79 (60)	—0,16 (72)	0,45 (57)
C 9	4,57 (79)	6,30 (68)	3,95 (90)	—1,17 (65)	2,19 (68)	—0,69 (69)
C 10	3,38 (61)	3,00 (53)	4,59 (66)	—0,53 (49)	0,89 (54)	—0,76 (49)

Tabelle 3. Lageparameter und Temperaturfaktoren von **7**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl1	0,6179 (1)	0,2916 (1)	0,6510 (1)
Cl2	0,5081 (1)	0,4220 (1)	0,2358 (1)
Cl3	0,8433 (1)	0,4393 (1)	0,1102 (1)
C1	0,9330 (3)	0,4760 (2)	0,4864 (4)
C2	0,8809 (4)	0,3967 (2)	0,6181 (4)
C3	0,7214 (3)	0,3745 (3)	0,5403 (4)
C4	0,6781 (3)	0,4266 (3)	0,3775 (4)
C5	0,8043 (3)	0,4909 (2)	0,3205 (4)
O1	0,9552 (3)	0,3583 (2)	0,7590 (3)
O1N	0,7660 (3)	0,6651 (2)	0,4400 (4)
O2N	0,7005 (3)	0,6478 (2)	0,1422 (3)
N	0,7535 (3)	0,6159 (2)	0,2977 (4)

Name	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Cl1	4,16 (4)	4,60 (5)	4,40 (4)	−1,41 (4)	1,31 (3)	0,72 (3)
Cl2	3,14 (4)	4,77 (5)	4,89 (4)	−0,95 (4)	−0,91 (3)	0,58 (4)
Cl3	5,03 (5)	4,73 (5)	2,57 (3)	−0,34 (4)	0,79 (3)	−0,53 (3)
C1	2,59 (13)	2,64 (13)	2,11 (10)	0,29 (10)	0,39 (10)	0,19 (10)
C2	3,17 (14)	2,75 (13)	2,53 (12)	−0,09 (11)	0,70 (11)	−0,10 (10)
C3	2,81 (14)	2,87 (15)	3,05 (14)	−0,45 (12)	0,80 (11)	−0,16 (11)
C4	2,81 (14)	2,77 (14)	3,08 (13)	−0,20 (12)	0,12 (11)	−0,19 (11)
C5	2,89 (14)	2,71 (13)	2,34 (11)	−0,13 (11)	0,23 (10)	0,23 (10)
O1	3,85 (11)	4,41 (12)	2,95 (9)	−0,41 (9)	−0,04 (9)	1,33 (9)
O1N	6,04 (15)	3,78 (13)	5,61 (15)	1,08 (11)	−0,19 (12)	−1,29 (11)
O2N	5,01 (14)	4,83 (13)	4,75 (13)	−0,05 (11)	−0,75 (11)	1,90 (11)
N	2,78 (12)	3,49 (13)	3,59 (13)	−0,26 (11)	−0,23 (11)	0,65 (11)

Abb. 1 gibt die Projektion der Molekülstruktur von **5** wieder. **5** besitzt ein Inversionszentrum zwischen C1 und C1'. Die zentrale Doppelbindung C1—C1' ist mit 133,3 (0,4) pm etwas kürzer als die entsprechende C=C-Bindung in **2**, für die *Ammon* und *Wheeler*⁹ eine Länge von 136,5 pm angeben. Die beiden Fünfringe in **5** sind coplanar angeordnet. Dagegen beobachtet man in **2** einen Diederwinkel von 37°⁹. *Ammon* führt die starke Verdrillung der zentralen Doppelbindung auf starke Abstoßungskräfte zwischen den sich gegenüberstehenden Chloratomen zurück. In **5** findet man infolge der sp³-Hybridisierung an C2 bzw. C2' die beiden Chlorsubstituenten ober- bzw. unterhalb der Ringebene, so daß der Abstand zum Sauerstoff der anderen Molekül-

Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im KristallAbb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall

hälfte so groß wird, daß eine coplanare Orientierung der beiden Fünfringe die sterisch günstigste Anordnung darstellt.

In Abb. 2 wird die Molekülstruktur von **6** angegeben.

Auf Grund der Bindungsabstände muß man davon ausgehen, daß zwischen C2—C3, C7—C8 und C5—C6 Doppelbindungen vorliegen.

Dies bedeutet, daß relativ zum Ausgangsprodukt **1**, wo die Doppelbindungen zwischen C8—C9, C2—C3 und C5—C6 lagen, eine Umlagerung stattgefunden hat.

Der Diederwinkel zwischen den beiden Fünfringebenen beträgt 17° . Ursache dafür könnten Abstoßungskräfte zwischen O1 und Cl5 bzw. O2 und Cl3, Cl4 sein. Als Folge davon liegen O1 und Cl5 21 pm

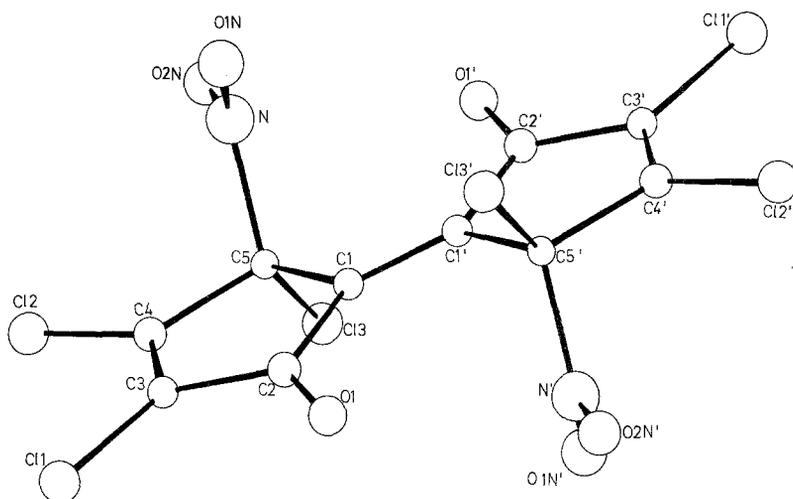


Abb. 3. Molekülstruktur von **7** im Kristall

unterhalb bzw. 31 pm oberhalb der Fünfringebenen. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von **7**. **7** besitzt ebenso wie **5** ein Inversionszentrum. Dementsprechend sind die Fünfringe coplanar. Der Abstand C1—C1' entspricht mit 133,3 (4) pm den entsprechenden Werten in **5** und **6**. Mit 157,5 pm ist N—C5 größer als im CH_2ClNO_2 , wo 149 pm gefunden wurden¹⁰. Dagegen liegt er im gleichen Bereich wie im CCl_3NO_2 ¹¹ bzw. CBr_3NO_2 ¹² [159 (2) pm].

Der relativ große C—N-Abstand in **7** sollte zu einer Lockerung der Bindung führen, die eine leichte Abspaltung von NO_2 ermöglichen würde. Vom Trichlornitromethan ist bekannt, daß es sich leicht unter Bildung von Cl_2CO und NOCl zersetzt¹³. Tatsächlich läßt sich **7** unter Abspaltung von NOCl in das Tetraketon **9** überführen. Die übrigen Bindungsabstände in **5**, **6** und **7** sind weitgehend identisch (siehe Tab. 4).

Tabelle 4. Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel in 5, 6 und 7

5

Bindungsabstände

C1—C1': 133,3 (4)	C3—C4: 133,0 (4)
—C2: 153,1 (3)	—Cl2: 168,6 (3)
—C5: 151,0 (4)	
C2—C3: 150,5 (4)	C4—C5: 147,4 (4)
—Cl3: 178,3 (3)	—Cl1: 169,4 (3)
—Cl4: 178,3 (2)	C5—O: 120,1 (3)

Bindungswinkel ($\pm 0,2^\circ$)

C2—C1—C1': 127,1	C2—C3—Cl2: 120,2
C5—C1—C1': 126,4	C4—C3—Cl2: 127,2
C2—C1—C5: 106,5	C4—C3—C2: 112,6
C1—C2—Cl3: 112,8	C3—C4—Cl1: 127,7
C1—C2—Cl4: 112,6	C5—C4—Cl1: 121,3
C1—C2—C3: 103,6	C3—C4—C5: 111,0
C3—C2—Cl3: 108,3	C4—C5—O: 126,1
C3—C2—Cl4: 109,0	C1—C5—O: 127,6
Cl3—C2—Cl4: 110,3	C4—C5—C1: 106,3

6

Bindungsabstände

C1—C2: 148,1 (15)	C6—C7: 147,5 (16)
—C5: 150,2 (15)	—C10: 153,9 (14)
—O1: 120,6 (12)	
C2—C3: 133,0 (14)	C7—C8: 134,5 (19)
—Cl2: 168,8 (11)	—Cl5: 169,7 (10)
C3—C4: 149,9 (15)	C8—C9: 147,1 (18)
—Cl1: 168,5 (11)	—Cl6: 167,6 (13)
C4—C5: 150,6 (15)	C9—C10: 154,2 (16)
—O2: 119,3 (12)	—O3: 117,3 (14)
C5—C6: 133,6 (19)	C10—Cl3: 178,5 (9)
	—Cl4: 175,3 (9)

Bindungswinkel ($\pm 0,9^\circ$)

C2—C1—O1: 124,8	C4—C5—C6: 124,6
C5—C1—O1: 129,0	C1—C5—C6: 129,1
C2—C1—C5: 106,0	C4—C5—C1: 106,2
C1—C2—Cl2: 120,4	C7—C6—C5: 129,3
C3—C2—Cl2: 128,4	C10—C6—C5: 126,5
C1—C2—C3: 111,0	C7—C6—C10: 104,2
C2—C3—Cl1: 127,0	C6—C7—Cl5: 124,5

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bindungswinkel ($\pm 0,9^\circ$)

C4—C3—Cl 1: 121,7	C8—C7—Cl 5: 122,1
C2—C3—C4: 111,3	C6—C7—C8: 113,0
C3—C4—O 2: 125,1	Cl 6—C8—C7: 126,8
C5—C4—O 2: 129,8	Cl 6—C8—C9: 122,2
C3—C4—C5: 105,0	C7—C8—C9: 111,0
O 3—C9—C8: 128,7	Cl 3—C10—C9: 106,1
O 3—C9—C10: 125,9	Cl 3—C10—C6: 111,3
C8—C9—C10: 105,4	Cl 4—C10—C9: 108,2
	Cl 4—C10—C6: 113,4
	C9—C10—C6: 105,4
	Cl 3—C10—Cl 4: 112,0

7

Bindungsabstände

C1—C1': 133,3 (4)	C4—C5: 151,4 (4)
—C2: 149,8 (4)	—Cl 2: 168,7 (3)
—C5: 152,2 (4)	
C2—C3: 147,9 (4)	C5—Cl 3: 175,8 (3)
—O 1: 120,7 (4)	—N: 157,5 (4)
C3—C4: 133,4 (4)	N—O 1 N: 118,3 (4)
—Cl 1: 168,8 (3)	—O 2 N: 120,6 (4)

Bindungswinkel ($\pm 0,2^\circ$)

C2—C1—C1': 125,5	C4—C5—Cl 3: 110,9
C5—C1—C1': 127,4	C1—C5—Cl 3: 113,3
C2—C1—C5: 107,1	C4—C5—N: 107,1
C1—C2—O 1: 126,6	C1—C5—N: 111,2
C3—C2—O 1: 127,0	N—C5—Cl 3: 110,6
C1—C2—C3: 106,4	C4—C5—C1: 103,3
C2—C3—Cl 1: 121,7	C5—N—O 1 N: 114,3
C4—C3—Cl 1: 127,7	C5—N—O 2 N: 117,3
C2—C3—C4: 110,6	O 2 N—N—O 1 N: 128,3
C3—C4—Cl 2: 127,2	
C5—C4—Cl 2: 120,4	
C3—C4—C5: 112,3	

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 225; Massenspektren: Atlas CH 4. Die Ausgangsstoffe **1** und **2** wurden nach Literaturangaben dargestellt².

1,1',2,2',3,3',3'-Octachlor-(4,4')bicyclopent-1,1'-enyliden-5,5'-dion (5)

1,09 g (2 mmol) **1** werden unter Eiskühlung mit 20 ml HNO₃ (*d* = 1,5) versetzt und 4–5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert die gelben Kristalle von **5** über einen Glassintertiegel ab und stellt das Filtrat beiseite. Anschließend wäscht man den Rückstand im Tiegel mit Wasser säurefrei und trocknet über P₂O₅. Das Filtrat wird auf Eis gegeben, der sich abscheidende Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Diesen löst man unter Erwärmen in der dazu gerade erforderlichen Menge Eisessig auf. Nach Abkühlung scheidet sich zusätzliches **5** in gelben Kristallen ab. Nach Trocknung über P₂O₅ vereinigt man die beiden Fraktionen und erhält 590 mg **5**.

Schmp. 240 °C; Ausb. 65%.

C₁₀Cl₈O₂ (435,6). Ber. C 27,5 Cl 65,1.
Gef. C 27,0 Cl 64,9.

MS: Isotopenverteilung des M⁺-Peaks

<i>m/e</i>	432	433	434	435	436	437	438
Gef. %	8,79	1,17	24,24	3,12	27,99	3,32	18,37
Ber. %	8,80	0,96	24,09	3,06	27,53	3,25	18,74
	<i>m/e</i>	439	440	441	442		
	Gef. %	2,35	7,43	1,17	2,15		
	Ber. %	3,06	7,27	1,34	1,91		

1,1',2,2',4,4'-Hexachlor-(3,4')bicyclopent-1,1'-enyliden-3',5,5'-trion (6)

Verdünnt man das Eisessig-Filtrat, welches bei der Darstellung von **5** anfällt, mit einem Überschuß Eiswasser, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der hauptsächlich aus **6** besteht. Dieser wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Um die Trennung von **5** zu vervollständigen, wird das Produkt nochmals in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst, nach Abkühlung filtriert und durch erneutes Verdünnen mit Eiswasser abgeschieden.

Schmp. 180 °C; Ausb. 14,5%.

MS: Isotopenverteilung des M⁺-Peaks

<i>m/e</i>	378	379	380	381	382	383	384	385	386
Gef. %	16,9	2,1	32,9	3,5	26,5	3,2	11,1	1,2	2,5
Ber. %	16,5	1,9	32,2	3,6	26,4	3,0	11,5	1,3	2,9

1,1',2,2',5,5'-Hexachlor-5,5'-dinitro-(4,4')bicyclopent-1,1'-enyliden-3,3'-dion (7)

4,03 g (0,01 mol) **2** werden unter Eiskühlung vorsichtig mit 30 ml HNO₃ (*d* = 1,5) versetzt. Anschließend rührt man 30 min bei 50 °C im Wasserbad. Die braune Lösung wird auf 200 g Eis gegeben und der sich abscheidende, gelb-orange gefärbte Niederschlag abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser wird dieser in Chloroform gelöst und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen der Lösung im Vakuum nimmt man den Rückstand in Ether auf,

filtriert und kristallisiert aus wenig Chloroform um. Man erhält 3,2 g gelbe Kristalle mit schwankendem CHCl_3 -Gehalt.

Schmp. ab 110°C Zersetzung; Ausb. 71%.

$\text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_6$ (456,7). Ber. C 26,27 Cl 46,6 N 6,13.

Gef. C 26,33 Cl 46,0 N 5,80.

Isotopenverteilung des höchsten Peaks ($\cong \text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{O}_2$)

<i>m/e</i>	362	363	364	365	366	367	368	369
Gef. %	18,08	1,64	35,06	3,56	26,30	3,01	11,23	1,09
Ber. %	16,53	1,86	32,28	3,62	26,33	2,94	11,50	1,28

1,1',2,2',3',5,5'-Heptachlor-5-nitro-[4,4']bicyclopent-1,1',2'-enyliden-3-on (8)

4,03 g (0,01 mol) **2** werden unter Eiskühlung mit einer Mischung aus 15 ml rauch. HNO_3 und 6 ml konz. HNO_3 versetzt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren im Wasserbad auf $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Nach 45 min wird die Lösung auf 200 g Eis gegeben. Der Niederschlag wird filtriert und mehrmals mit viel Wasser gewaschen. **8** wird in Dichlormethan gelöst und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen der Lösung im Vakuum und Zugabe von Toluol scheiden sich in der Kälte 2,6 g gelbe Nadeln von **8** ab, die wechselnde Mengen Lösungsmittel enthalten.

Schmp. ab 110°C Zersetzung; Ausb. 60%.

MS: Isotopenverteilung des höchsten Signals ($\cong \text{C}_{10}\text{Cl}_7\text{O}_2$)

<i>m/e</i>	397	399	401	403	405
Gef. %	14,82	31,80	30,91	16,69	5,41
Ber. %	14,03	31,26	30,72	17,65	5,54

IR (Carbonylbereich): 1755 (s), 1712 (st), 1622 (mst), 1595 (st), 1567 (mst) cm^{-1} .

1,1',2,2'-Tetrachlor-(4,4')bicyclopent-1,1'-enyliden-3,3',5,5'-tetraon (9)

Methode 1: 0,913 g (2 mmol) **7** werden mit 3 ml Nitrobenzol kurz zum Sieden erhitzt. Unter Rotfärbung der Lösung findet dabei eine heftige Entwicklung brauner Dämpfe statt. In der Kälte scheiden sich orange gefärbte Blättchen ab, die abfiltriert und mit Aceton gewaschen werden.

Schmp. 250°C Zersetzung; Ausb. ca. 100 mg (23%).

Methode 2: 0,913 g (2 mmol) **7** werden unter Ölpumpenvakuum mehrere Stunden auf 160°C erhitzt. Anschließend nimmt man das Produkt in Aceton auf, filtriert und wäscht mehrmals nach. Zurück bleiben 130—150 mg orange-farbenes Pulver. Ausb. 30—35%.

$\text{C}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (325,9). Ber. C 36,85 Cl 43,5.

Gef. C 36,21 Cl 43,9.

MS: Isotopenverteilung des M^+ -Peaks

<i>m/e</i>	324	325	326	327	328	329	330
Gef. %	30,45	2,84	39,79	3,45	18,47	1,66	3,32
Ber. %	29,11	3,27	37,89	4,23	18,54	2,06	4,06

Kristallstrukturen

Zur Datensammlung wurde ein P 2₁-Diffraktometer (Syntex) benutzt. Alle Rechnungen wurden mit dem System XTL (Syntex) auf einem Rechner Eclipse 200 (Data General) durchgeführt.

Die kristallographischen Daten sind:

5: Kristalle aus rauch. HNO₃; Raumgruppe P 2/m, $Z = 2$, $a = 728,1$ (2), $b = 921,1$ (3), $c = 1\,126,3$ (3) pm, $\beta = 100,16$ (2)^o, $d_{\text{ber.}} = 1,77$ g/cm³, μ (MoK α) = $11,5$ cm⁻¹, 1 623 Reflexe, davon 1 493 mit $I > 1,96 \sigma(I)$.

Strukturlösung: Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden (Multan). In der E-Map mit den besten Kriterien konnten alle Cl-Atome zugeordnet werden. In Zyklen von Strukturfaktorrechnungen und *Fourier*-Synthesen ließen sich alle weiteren Atome lokalisieren. Die anisotrope Verfeinerung aller Lagen führte zu $R_1 = 0,033$, $R_2 = 0,034$.

6: Kristalle aus Chloroform; Raumgruppe Pcab, $Z = 8$, $a = 804,1$ (3), $b = 1\,532,5$ (5), $c = 2\,190,9$ (12) pm, $d_{\text{ber.}} = 1,87$ g/cm³, μ (MoK α) = $12,6$ cm⁻¹, 2 773 Reflexe, davon 1 315 mit $I > 1,96 \sigma(I)$.

Strukturlösung: Mit Hilfe direkter Methoden (Multan) konnten alle Cl- und C-Atome sowie 2 O-Atome zugeordnet werden. Durch eine Strukturfaktorrechnung und eine *Fourier*-Synthese ließ sich ein weiteres O-Atom lokalisieren. Die anisotrope Verfeinerung aller Lagen führt zu $R_1 = 0,037$ und $R_2 = 0,035$.

7: Kristalle aus Acetonitril; Raumgruppe P 2₁/n, $Z = 4$, $a = 913,0$ (4), $b = 1\,204,9$ (5), $c = 730,7$ (6) pm, $\beta = 101,46$ ^o, $d_{\text{ber.}} = 1,95$ g/cm³, μ (MoK α) = $14,2$ cm⁻¹, 1 818 Reflexe, davon 1 429 mit $I > 1,96 \sigma(I)$.

Strukturlösung: Durch direkte Methoden (Multan) konnten alle C- und Cl-Atome zugeordnet werden. In aufeinanderfolgenden Zyklen von Strukturfaktorrechnungen und *Fourier*-Synthesen wurden alle weiteren Atome lokalisiert. Die anisotrope Verfeinerung aller Lagen führte mit 1 186 Reflexen zu den R -Werten $R_1 = 0,032$, $R_2 = 0,031$.

Literatur

- ¹ Fenske D., Becher H. J., Chem. Ber. **108**, 2115 (1975).
- ² Smith R. M., West R., J. Org. Chem. **35**, 2681 (1970).
- ³ Roedig A., Ziegler H., Chem. Ber. **94**, 1800 (1961).
- ⁴ McBee E. T., Ungnade H. G., Rakoff H., Dinbergs K., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4379 (1955).
- ⁵ Claus A., Mielcke P., Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1184 (1886).
- ⁶ Ciamician G., Silber P., Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 698, 2594 (1887); *Angeli A.*, Ciamician G., ebenda **24**, 74 (1891).
- ⁷ Mark V., Tetrahedron Lett. **1961**, 333.
- ⁸ Brown J. F., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6341 (1955).
- ⁹ Ammon H. L., Wheeler G. L., Tetrahedron **29**, 2695 (1973).
- ¹⁰ Structural Reports **38b**, 1068 (1972).
- ¹¹ Barss W. M., J. Chem. Phys. **27**, 1260 (1957).
- ¹² Karle J. L., Karle J., J. Chem. Phys. **36**, 1969 (1962).
- ¹³ Piutti A., Mazza F. P., Chem. Zentralbl. **1927**, 240.