

DIENSYNTHESE VON TRANS-1.4.5.6.7.7-HEXACHLOR-2.3-BIS-CARBOXY-METHYL-BICYCLO- [2.2.1] -HEPTEN-(5)

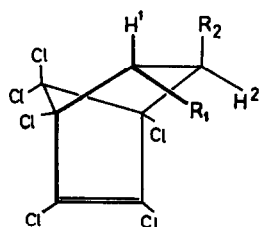
I. Schuphan und G. Tölg

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

(Received in Germany 10 July 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

In Fortführung von Untersuchungen über die chemische Struktur und den biologischen Abbau polychlorierter Insektizide¹⁻⁵, erhielten wir aus Maleinsäuredimethylester (I) und Hexachlorcyclopentadien (II) nach zwölfstündigem Erhitzen auf 210°C durch Umwandlung des Malein- in den Fumarsäuredimethylester in 68 %iger Ausbeute trans-1.4.5.6.7.7-Hexachlor-2.3-bis-carboxymethyl-bicyclo- [2.2.1] -hepten-(5) (III). Bei 140°C entsteht in 12 %iger Ausbeute das endo-Addukt⁶).

(III) läßt sich durch alkalische Hydrolyse zur freien trans-Säure (IV) und durch Reduktion mit LiAlH₄ zum trans-Diol (V) umsetzen. Durch Reaktion von (V) mit SOCl₂ erhält man das trans-Alodan (VI) und nicht wie beim endo-Produkt den cyclischen Sulfitester⁷⁻⁸).



Verbindung	R ₁	R ₂	Fp. °C	Fp. der endo-Isomeren
trans-Diester (III)	COOCH ₃	COOCH ₃	52-54	80-81
trans-Chlorendisäure (IV)	COOH	COOH	224-226	234-236
trans-Diol (V)	CH ₂ OH	CH ₂ OH	129-131	205-207
trans-Alodan (VI)	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	74-76	105-106

Während vom Dimethylester-Addukt des unchlorierten Cyclopentadiens die endo-, trans- und die thermodynamisch besonders stabile exo-Form bekannt sind⁹⁻¹⁰, wurde vom Dimethylester-Addukt von (II) und den davon abgeleiteten Verbindungen bisher nur die endo-Form beschrieben^{6-7,11-12}).

Die Verbindungen (III-VI) ergaben mit der Summenformel übereinstimmende Analysenwerte. Das Molekulargewicht von (III) wurde massenspektrometrisch bestimmt. Die trans-Stellung der Substituenten folgt aus der trans-Stellung der H-Atome H¹ und H², die im Gegensatz zu den NMR-Spektren der entsprechenden endo-Verbindungen zwei getrennte Signale ergeben. J_{H¹, H²} beträgt 5,5 Hz, die chemische Verschiebung des endo-Esters $\delta=3,97$ die des trans-Esters $\delta=3,50$ und $\delta=4,25$.

Die gaschromatographischen Retentionszeiten unterscheiden sich unter gleichen Arbeitsbedingungen von denen der endo-Isomeren.

Die LD-50 für normale Stubenfliegen liegt für den trans-Ester wie auch für das trans-Diol über 500 $\mu\text{g/g}$. Trans-Alodan ist um den Faktor 3,8 weniger giftig, als das endo-Isomere.

- 1) G.Tölg, K.Ballschmiter, I.Schuphan und H.Singer, Vortrag auf dem Intern. Pflanzenschutzkongreß in Wien, 30.Aug.1967
- 2) K.Ballschmiter und G.Tölg, *Angew.Chemie* 78, 775 (1966)
- 3) I.Schuphan und K.Ballschmiter und G.Tölg, *Naturforsch.* 23b, 701 (1968)
- 4) K.Ballschmiter und H.Singer, *Chem.Ber.* 101, 7 (1968)
- 5) H.Singer und K.Ballschmiter, *Chem.Ber.* 101, 17 (1968)
- 6) C.A.Peri, *Gazz.chem.ital.* 85, 1118 (1955)
- 7) H.Frensch und H.Goebel, *Dtsch.Bundes-Pat.* 960 989, 1 002 341, 1 015 797
- 8) S.E.Forman, A.J.Durbetaki, M.V.Cohen und R.A.Olofson, *J.org.Chem.* 30, 169 (1965)
- 9) K.Alder und G.Stein, *Liebigs Ann.Chem.* 504, 227 (1933)
- 10) J.Sauer, H.Wiest und A.Mielert, *Chem.Ber.* 97, 3185 (1964)
- 11) R.Riemschneider und V.Wucherpfenning, *Naturwissensch.* 48, 130 (1968)
- 12) P.Robitschek und C.T.Beau, *Ind.Eng.Chem.* 46, 1628 (1954)