

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 22. Mitt.:¹

Über die Herstellung von 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bishydroxymethylen-(2,3)*

Von

R. Riemschneider, H. Gallert und P. Andres²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 8. August 1960)

1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bis-hydroxymethylen-(2,3) (I) läßt sich sowohl durch direkte Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (II) und Buten-(2)-diol-(1,4) (III) wie auch durch LiAlH₄-Reduktion von 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) (IV), IV-Anhydrid oder IV-Estern in guter Ausbeute gewinnen.

Die vielseitigen Möglichkeiten der Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (II) mit ungesättigten Verbindungen der verschiedensten Art, wie reinen Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, Äthern, Estern, Säureanhydriden u. a., sind in unseren Laboratorien auf breiter Basis überprüft und in einer zusammenfassenden Arbeit veröffentlicht worden³. Im folgenden wird über einen Spezialfall der Adduktbildung mit II berichtet.

Im Laufe unserer Untersuchungen machten wir die Beobachtung, daß bei Umsetzungen von II mit ungesättigten Verbindungen, deren funktionelle Gruppen über sog. „aktive“ Wasserstoffatome verfügen, Chlorwasserstoff auftrat. Diese Nebenreaktion kann je nach Zeit- und Temperaturbedingungen zur teilweisen und schließlich zur völligen Zerstörung der eingesetzten Reaktionspartner führen. Die „Beweglichkeit“ der Protonen kann einmal in der Natur der Atomgruppierung allein (z. B. COOH-

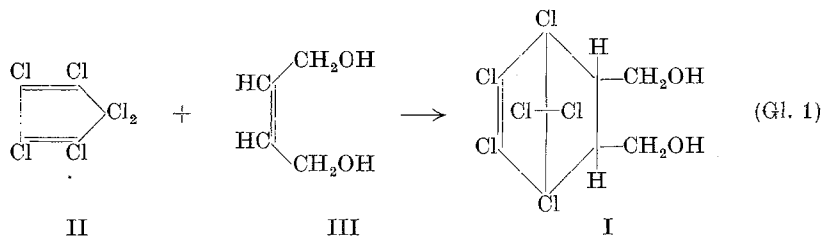
* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Herbst 1961.

¹ 21. Mitt., Dtsch. Bund. Pat. 1 081 886 vom 2. 5. 1958.

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

³ 17. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 22 (1960). Über Allen und II vgl. 20. Mitt., Mh. Chem. **92**, 1070 (1961).

Gruppe) oder zusätzlich durch Temperatureinwirkung bedingt sein (z. B. CH_2OH -Gruppe). Diese Erscheinungen haben wir am Buten-(2)-diol-(1,4) (III) und anderen, mehr als eine CH_2OH -Gruppe tragenden Pholidienen⁴ eingehend studiert. Die Umsetzung von II und III gemäß Gl. 1



wurde in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel als Reaktionsmedien durchgeführt. Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln sowie Verzicht auf Lösungsmittel (Tab. 1) überhaupt führte zu der bereits erwähnten

Tabelle 1. Reihenversuche gemäß Gl. 1

Lfd. Nr.	Reaktionsbedingungen				HCl-Nachweis	Ausb. % d. Th.	Reaktionsprodukt (Zustand)
	Methode	Reaktionsmedium (Lösungsmittel)	Temp. °C	Zeit Std.			
1	A	—	120	14	+	—	amorph
2	A	Benzol	120	16	+	3	amorph mit krist. Anteilen
3	A	Toluol	140	16	+	3	ditto
4	A	Xylol	160	16	+	4	ditto
5	A	Dioxan	100	8	+	5	ölig bis amorph
6	A	Tetrahydrofuran	120	4	+	5	ölig bis amorph
7	A	Tetrahydrofuran	100	30	+	10	teils amorph, teils kristallin
8	A	Tetrahydrofuran	80	14	+	25	ditto
9	B	Tetrahydrofuran	64	30	—	20	unvollst. Umsetzung.
10	B	Dioxan	101	28	—	53	kristalline Lösg.
11	C	Dioxan	125	24	—	65	kristallin (I)
12	C	Dioxan	140	15	—	72	kristallin (I)
13	C	Tetrahydrofuran	150	16	—	70	kristallin (I)

A = Einschlußrohr (Nickel). B = Offenes Reaktionsgefäß (Glas). C = Einschlußrohr (Spezialglas).

In allen Fällen wurden 0,05 Mol II und 0,05 Mol III verwendet. Im exper. Teil ist Ansatz Nr. 12 beschrieben.

Der kristalline Bestandteil der nach Meth. C hergestellten Reaktionsprodukte ist identisch mit dem nach Gl. 1 zu erwartenden I, während bei Meth. B ein Teil der kristallinen Produkte aus der cyclischen Ätherverbindung besteht, die durch Wasserabspaltung zwischen nachbarständigen CH_2OH -Gruppen entsteht.

⁴ Unveröffentlichte Versuche.

Nebenreaktion, dem Auftreten von Chlorwasserstoff und den sich daraus ergebenden beträchtlichen Einbußen an Ausbeute bis zur völligen Verhinderung des gewünschten Reaktionsablaufes. Diese Erscheinung — als Folge von Nebenreaktionen des Hydroxylwasserstoffes von III mit den Chloratomen von II — konnte durch die Benutzung von cyclischen Äthern wie Dioxan und Tetrahydrofuran vermieden werden: Tab. 1, lfd. Nr. 11 bis 13. Es kann angenommen werden, daß die freien Elektronenpaare der Äther-Sauerstoffatome durch ihren nucleophilen Charakter für eine Einschränkung der Protonenbeweglichkeit an den Hydroxylgruppen des Philodiens III verantwortlich sind und somit die reaktive Einwirkung der Protonen auf die Chloratome von I verhindern. Da die Reaktionstemperaturen z. T. beträchtlich über den Siedepunkten der verwendeten Lösungsmittel lagen, wurden die Umsetzungen z. T. in geschlossenen, druckstabilen Reaktionsgefäßen aus Metall (Nickel) und aus Spezialglas durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß nur Glas und Porzellan einen störungsfreien Ablauf der Adduktreaktion zuließen, während die Anwesenheit von Metall, in unserem Fall Nickel, ebenfalls zur Bildung von Chlorwasserstoff und somit zur Zerstörung der Additionskomponenten führte. Der Anlaß zu dieser Nebenreaktion dürfte hier in dem katalytischen Einfluß des Nickelmetalles zu suchen sein.

Bisher haben wir das für die Synthese von Thiodan-Isomeren wichtige Diol I im Laboratorium auf einem anderen Wege dargestellt⁶, und zwar aus 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) (IV), IV-Anhydrid oder dem IV-Monomethylester und IV-Dimethylester durch Reduktion mit LiAlH_4 . Die kontaktkatalytische Reduktion des Dimethylesters von IV mit Wasserstoff im Bereich von 200—250 Atm. H_2 -Druck und 180—220° unter Verwendung von Kupfer-Chrom-Oxyd ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$) als Katalysator ließ sich nicht realisieren⁷. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich — wie zu erwarten — Ester der Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) kontaktkatalytisch ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$) mit Wasserstoff unter 250 Atm. Druck und bei 200° glatt zur analogen Diol-Verbindung V vom Schmp. 86° reduzieren lassen^{8,11}.

Experimenteller Teil

1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bis-hydroxymethylen-(2,3) (I)

a) aus Hexachloreyclopentadien (II) und Buten-(2)-diol-(1,4) (III) (Tab. 1, lfd. Nr. 12) 13,6 g (0,05 Mol) II vom Sdp.₁₅: 115—116° und 4,4 g (0,05 Mol) III vom Sdp.₁₄: 131—133° wurden zusammen mit 15 cm³ Dioxan in einem Glas-

⁶ R. Riemschneider, I. c.¹.

⁷ Das seinerzeit nach Orientierungsversuchen formulierte Beispiel 6 der zitierten Patentschrift ist jetzt zu streichen.

⁸ R. Riemschneider, F. Franco, R. Schlepegrell, B. Götze und R. Remke, Botyu-Kagaku, Kyoto [Sci. Insect Control] **26**, 3 (1961).

druckgefäß (Einschlußrohr; Durchm.: 1,5 cm; Länge: 30 cm) 15 Stdn. auf 140° im Bombenofen erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und anschließender Abkühlung auf Raumtemp. kristallisierte das entstandene Addukt im Druckgefäß aus. Zur Beseitigung von restlichem II wurde der Kristallbrei mit einigen cm³ Petroläther (Sdp. 40—60°) versetzt und auf einer Nutsche gut trocken gesaugt. Das im Trockenschrank bei 65° getrocknete Rohprodukt wog 13,0 g (72% d. Th.), Schmp. 204—206°. Es wurde über Aktivkohle gereinigt und aus Methanol/Wasser (10:1) umkristallisiert: 11,5 g I (64% d. Th.) vom Schmp. 206—207°. I zeigte mit einem auf anderem Wege erhaltenen I-Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

Bei dem verwendeten III-Präparat handelte es sich um ein technisches Produkt, das als das *cis*-Isomere angesehen wird⁹.

b) aus 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) (IV). 9,8 g (0,025 Mol) IV vom Schmp. 232° wurden in 100 cm³ absol. Äther gelöst und durch einen Tropftrichter langsam zu einer Lösung von 3,8 g LiAlH₄ in 150 cm³ absol. Äther in einem 0,75 l-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler zugetropft. Die Zugabe wurde nach Maßgabe der Reaktionsintensität reguliert. Sie war nach 15 Min. beendet. Anschließend wurde 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Kolbeninhaltes wurden 50 cm³ Aqua dest. unter zusätzlicher Kühlung des Kolbens in einem Eiswasserbad zur Zersetzung des überschüssigen LiAlH₄ vorsichtig hinzugegeben. Dann wurde mit wäßriger Weinsäurelösung versetzt, bis eine klare wäßrige Schicht vorhanden war. Anschließend wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherphase abgetrennt. In der wäßrigen Phase ließen sich keine Cl⁻-Ionen nachweisen. Die Ätherphase wurde nun dreimal mit 10proz. NaHCO₃-Lsg. und mehrfach mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die abfiltrierte Lösung zur Trockne eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausb.: 6,5 g I (72,2% d. Th.) vom Schmp. 206—207°.

Dieses Verfahren zur Herstellung von I ist vor einigen Jahren zum Gegenstand einer Patentanmeldung¹ gemacht worden. Ebenda auch Vorschriften für die Reduktion von IV-Estern und IV-Anhydrid (Beispiel 1—3).

I wurde zur Charakterisierung mit Formaldehyd umgesetzt. Schmelzpunkt des I-Derivates: 107—108°¹⁰.

Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bis-hydroxymethylen-(2,3) (V):

In einem 100 cm³ V3A-Stahl-Autoklaven mit Schüttelvorrichtung wurden 4,2 g Ester, hergestellt aus Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) vom Schmp. 178° und Methanol/HCl, in 50 cm³ Dioxan gelöst und 1 g Katalysator (Cr₂O₃ · CuO) dazu gegeben. Der gasdicht abgeschlossene Autoklav wurde einigemal mit Wasserstoff durchgespült und anschließend bei Raumtemp. auf einen Wasserstoffdruck von 150 Atm. gebracht. Nach Ingangsetzen der Schüttelvorrichtung wurde die Temp. durch elektrische Beheizung innerhalb einer Stde. auf 200° erhöht. Dabei stieg der Innendruck auf ca. 250 Atm. Nach 5stdg. Hydrierungsdauer wurden Heizung und Schüttelvorrichtung abgeschaltet. Im Verlauf der Reaktion setzte ein langsamer, stetiger Druckabfall ein, der nach Abkühlung auf Raumtemperatur 15 Atm. gegenüber dem Anfangsdruck von 150 Atm. betrug. Nach Ablassen des überschüssigen

⁹ K. Mislow und H. M. Hellman, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 244 (1951). — Zur quantitativen Bestimmung von *cis*- und *trans*-III vgl. Z. analyt. Chem. **177**, 35 (1960).

¹⁰ 14. Mitt., Z. analyt. Chem. **165**, 278 (1959) und l. c.¹.

H₂-Druckes wurde das Reaktionsgemisch, das eine grünlichschwarze Färbung aufwies, dem Autoklaven entnommen, vom Katalysator abfiltriert und nach Zusatz von 50 cm³ Äthanol über einer Spatelspitze Aktivkohle 0,5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel wurden durch Destillation entfernt, der grünlich gefärbte, ölige Rückstand in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit 3proz. HCl ausgeschüttelt, bis die grüne Färbung verschwand. Die Ätherphase wurde abgetrennt, dreimal mit 10proz. NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Destillation der über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung ergab als Rückstand ein gelbes Öl, das bei 5 mm in zwei Fraktionen zerlegt wurde: 116—125° (Vorlauf) und 140—143°. Die letztere (1,25 g) lieferte beim Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther V in weißen Nadeln vom Schmp. 85—86°. Das *V-Dibenzoat* schmilzt bei 143—144°.

V und V-Dibenzoat zeigten mit dem auf anderem Wege gewonnenen V- bzw. V-Dibenzoat keine Schmelzpunktsdepression¹¹.

¹¹ Zur Umsetzung von V mit SOCl₂ vgl. l. c.⁸.