

## Cyclooctatetraen-Dihydropentalen-Umlagerung von Perchlor-COT und einige Polyhalogenderivate des Bicyclo[3.3.0]octans

Alfred Roedig\*, Gerhard Bonse und Rudolf Helm

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 20. März 1973

Perchlor-COT **1** lagert sich bei 180°C in die Dihydropentalene **2** und **4** um. Die Chlorierung von **1** oder **2** führt zu dem Tetrahydropentalen **5a**, während die von **4** das Tetrahydropentalen **7a** ergibt. Bei weiterer Chlorierung gehen **5a** und **7a** in das gleiche Hexahydropentalen **8** über. Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich aus ihren <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und den chemischen Reaktionen von **2**, **4** und **5a** mit Säuren und nucleophilen Agentien zu den Derivaten **9–14**. Besonders charakteristisch ist die Dechlorierung von **2** oder **4** zu einem roten Dimeren des Perchlorpentalens (**16**).

### Cyclooctatetraene-Dihydropentalene Rearrangement of Perchloro-COT and some Polyhalogenated Bicyclo[3.3.0]octane Derivatives

Perchloro-COT rearranges at 180°C into the dihydropentalenes **2** and **4**. Chlorination of **1** or **2** gives the tetrahydropentalene **5a**, while **4** is chlorinated to **7a**. On further chlorination of **5a** and **7a** the hexahydropentalene **8** is formed. The structure of these compounds is confirmed by <sup>13</sup>C n.m.r. spectra and chemical reactions of **2**, **4**, and **5a** induced by acids and nucleophilic reagents with formation of the derivatives **9–14**. The dechlorination of **2** or **4** to a red dimer of perchloropentalene (**16**) is characteristic.

Wie bereits kurz mitgeteilt wurde, lagert sich Perchlor-COT ( $\gamma$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>) **1** bei 180°C in zwei weitere Isomere  $\delta$ - und  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> um, wobei für eine dieser Verbindungen eine Dihydropentalenstruktur als wahrscheinlich angenommen wurde<sup>1)</sup>. Die Umlagerung **1** →  $\delta$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> wurde bald darauf auch von Criegee und Huber<sup>2)</sup> beschrieben und die Vermutung ausgesprochen, daß es sich bei diesem Isomeren in Analogie zu den wenigen bekannten COT-Dihydropentalen-Umlagerungen<sup>3)</sup> vielleicht um **3** handeln könnte. Neuerdings haben Kusuda und Osaka<sup>4)</sup> aus  $\delta$ - und  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> mit SbCl<sub>5</sub> in Dichlormethan ein Dikation C<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub><sup>2+</sup> erhalten, dem sie auf Grund des IR-Spektrums das [3.3.0]-C-Gerüst zuordnen.

Wir berichten im folgenden über einen exakten Strukturbeweis für  $\delta$ - und  $\epsilon$ -C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> (**2** bzw. **4**) und chemische Untersuchungen an diesen Dihydropentalenen, die zum Teil schon länger zurückliegen<sup>5)</sup>.

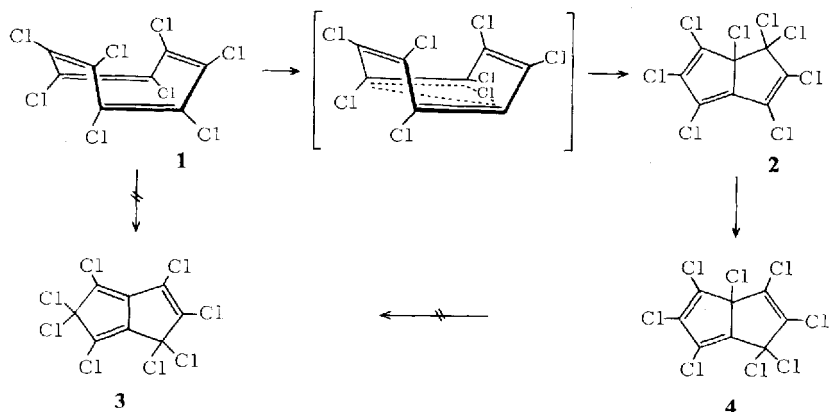
1) A. Roedig, R. Helm, R. West und R. M. Smith, Tetrahedron Lett. **1969**, 2137.

2) R. Criegee und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 1862 (1970).

3) M. Jones und L. O. Schwab, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6549 (1968); K. Nagarajan, M. C. Caserio und I. D. Roberts, ebenda **86**, 449 (1964); **91**, 1875 (1969).

4) K. Kusuda und N. Osaka, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 508.

5) Dissertation R. Helm, Univ. Würzburg 1968; Diplomarbeit G. Bonse, Univ. Würzburg 1970.



Bei kurzem Erhitzen von **1** auf  $180^{\circ}\text{C}$  wird ausschließlich **2** gebildet. Nach einiger Zeit liegt ein Gemisch von **2** und **4** vor, das sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol trennen läßt. Nach 6 h ist nur noch **4** vorhanden, das bis  $250^{\circ}\text{C}$  thermisch stabil ist. Die Umlagerung  $1 \rightarrow 2$  setzt eine 1,5-Bindungsverschiebung mit transannularer Chlorwanderung voraus. Der Übergang  $2 \rightarrow 4$  ist eine einfache Allylumlagerung, die sich quantitativ auch mit  $\text{AlCl}_3$  in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemp. verwirklichen läßt. Die Entstehung von **3** aus **1**, die eine zweifache Chlorwanderung bzw. eine nochmalige Allylumlagerung von **4** beinhaltet, ist unter den Reaktionsbedingungen mit Sicherheit auszuschließen. Offenbar ist die Umwandlung von **1** in **2** durch die Chlorsubstitution bedingt mit einer gewissen sterischen Entspannung verbunden, die sich in der viel niedrigeren Reaktionstemperatur im Vergleich zu anderen COT-Dihydropentalen-Umlagerungen ( $400\text{--}650^{\circ}\text{C}$ )<sup>3)</sup> ausdrückt. Auch für die Folgereaktion  $2 \rightarrow 4$ , bei der die Konjugation des  $\pi$ -Systems geschwächt wird, dürften sterische Gründe ausschlaggebend sein.

Die IR-Spektren (in KBr) von **2** und **4** weisen im  $\text{C}=\text{C}$ -Bereich Banden auf bei  $1616$ ,  $1543$  (Aufspaltung  $1522$ ) bzw.  $1669$  (Aufspaltung  $1639$ ) und  $1592\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{C}=\text{C}$ -Frequenzen des Perchlorcyclopentens und des Perchlorcyclopentadiens finden sich vergleichsweise bei  $1607$  bzw.  $1603$  und  $1572\text{ cm}^{-1}$ .

Im Gesamtbild sehr ähnlich sind auch die UV-Spektren der beiden Isomeren (in *n*-Heptan) mit jeweils zwei Maxima  $260\text{ nm}$  ( $\log \epsilon 3.89$ ) und  $353\text{ nm}$  ( $\log \epsilon 3.59$ ) bei **2** bzw.  $261\text{ nm}$  ( $\log \epsilon 4.36$ ) und  $322\text{ nm}$  ( $\log \epsilon 3.67$ ) bei **4**. Die gelbe Farbe von **2** ist durch einen langsamen Rückgang der Absorption bei relativ hohem  $\epsilon$  bis gegen  $400\text{ nm}$  bedingt. Das Maximum bei  $322\text{ nm}$  von **4** ist typisch für das chloresubstituierte 1,3-Diensystem eines Fünfringes, das mit keiner weiteren Doppelbindung in Konjugation steht. Beim Perchlorcyclopentadien tritt es an gleicher Stelle auf ( $322\text{ nm}$ )<sup>6)</sup>.

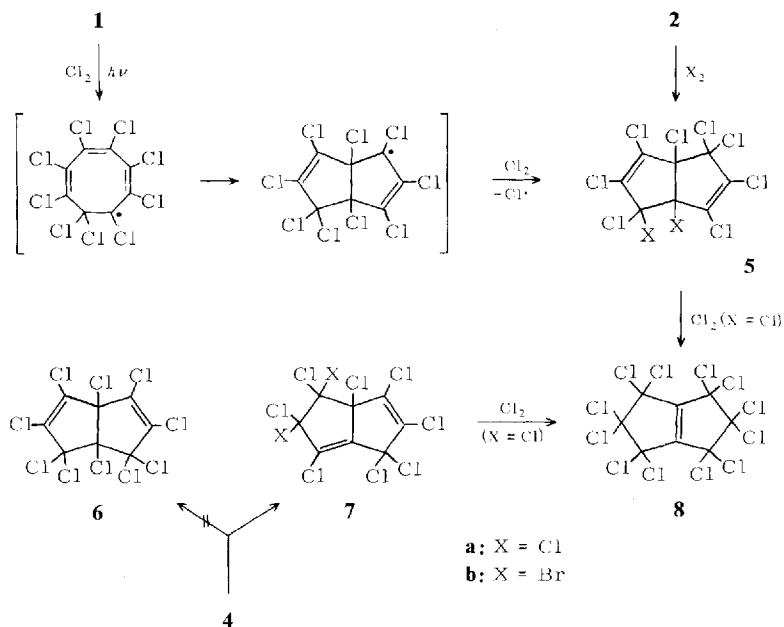
Sehr aussagekräftig sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Dihydropentalene, die keinen Zweifel an der Konstitution **2** und **4** belassen. Diese zeigen jeweils 8 Signale gleicher Intensität, die von 8 C-Atomen in verschiedener chemischer Umgebung herrühren<sup>7)</sup>.

<sup>6)</sup> J. D. Idol jr., C. W. Roberts und E. T. McBee, J. Org. Chem. **20**, 1743 (1955).

<sup>7)</sup> Wir danken Herrn Dr. D. Scheutzw für die Aufnahme und seine Mitwirkung bei der Interpretation der Spektren.

Die in der Tab. vorgenommene Zuordnung basiert auf einem Vergleich mit den Signalen entsprechender C-Atome in anderen perchlorsubstituierten Fünfringsystemen<sup>8)</sup>.

Mit einer Umlagerung des C-Gerüsts ist auch die Chlorierung von **1** verbunden. Während der Kohlenwasserstoff COT normalerweise zu Abkömmlingen des valenzisomeren Bicyclo[4.2.0]octatriens halogeniert wird<sup>9)</sup>, geht **1** mit Chlor unter Belichtung bei 60°C offenbar unter 1,5-Verschiebung innerhalb des Primärradikals in das Tetrahydropentalen **5a** über, das erwartungsgemäß auch bei der Halogenierung von **2** entsteht. Analog verläuft die Bromierung von **2** zu **5b**, während sich die Bromierung von **1** unter den verschiedensten Bedingungen bisher nicht bewerkstelligen ließ.



Die IR-Spektren von **5a** und **b** (in KBr) zeigen im Gegensatz zu denen von **2** und **4** nur eine C=C-Frequenz (1610 bzw. 1595  $\text{cm}^{-1}$ ). Die UV-Spektren (in n-Heptan) weisen mit ihrer uncharakteristischen Endabsorption ( $\lambda_{\text{max}}$  213 bzw. 220 nm) auf isolierte Doppelbindungen hin. Eindeutig ist wieder das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5a** mit seinen 4 Signalen gleicher Intensität (Tab.). Von den beiden für  $\text{sp}^2$ -C-Atome charakteristischen Signalen a ist das bei niedrigerem Feld liegende (56.4 ppm) den der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe benachbarten C-Atomen zugehörig.

Steigert man die Temperatur bei der Chlorierung von **2** von 40 auf 60°C, so wird über **5a** hinaus, das dieser Reaktion ebenfalls zugänglich ist, ein weiteres mol Chlor

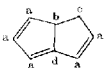
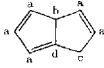
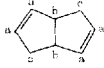
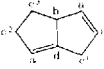
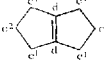
<sup>8)</sup> V. Mark und E. D. Weil, J. Org. Chem. **36**, 677 (1971).

<sup>9)</sup> W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 93 (1948). Unter besonderen Bedingungen sind auch Additionsprodukte mit unverändertem C-Gerüst bzw. Chlor- oder Brom-homotropylumsalze erhältlich. R. Huisgen, G. Boche, W. Hecht und H. Huber, Angew. Chem. **78**, 594 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 585 (1966); R. Huisgen, G. Boche und H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3345 (1967); R. Huisgen und J. Gasteiger, Angew. Chem. **84**, 1187 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1104 (1972).

zu einem  $C_8Cl_{12}$  aufgenommen. Es handelt sich aber nicht um eine einfache Chloraddition an eine weitere Doppelbindung von **5a**. Vielmehr werden im Verlaufe der Reaktion dessen tertiäre Cl-Atome eliminiert, so daß die verbleibende Doppelbindung in **8** beiden Ringen gemeinsam ist.

Das linienarme IR-Spektrum von **8** weist erwartungsgemäß ebenso wie das des zugehörigen Kohlenwasserstoffs<sup>10)</sup> keine Bande im  $C=C$ -Bereich auf. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (Tab.) zeigt konstitutionsbeweisend drei verschiedene C-Atomarten im Verhältnis 1 : 1 : 2 an.

Tab. Chemische Verschiebungen von  $^{13}C$ -NMR-Signalen verschiedener perchlorsubstituierter Bicyclo[3.3.0]octanderivate in ppm bezogen auf  $CS_2$  (0 ppm)

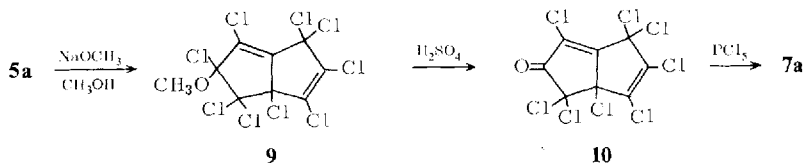
Verbindung	Strukturelemente	Signallagen
<b>2</b>		a: 53.2, 57.9, 59.6, 65.2, 65.5 b: 111.1, c: 106.3, d: 52.1
<b>4</b>		a: 57.6, 60.4, 60.9, 65.4, 67.5 b: 115.8, c: 103.3, d: 48.9
<b>5a</b>		a: 56.4, 59.4 b: 103.7, c: 99.5
<b>7a</b>		a: 55.9, 56.5, 58.3 b: 114.3, d: 54.9 c <sup>1</sup> : 111.6, c <sup>2</sup> : 96.6, c <sup>3</sup> : 94.8
<b>8</b>		c <sup>1</sup> : 96.5, c <sup>2</sup> : 78.6*) d: 40.7

\*) Der Wert ist ungewöhnlich niedrig. Vergleichswert im Perchlorycyclopenten 93.4 ppm<sup>9)</sup>.

Ganz ähnlich wie die Chlorierung von **2** verläuft auch die von **4**. Ein Unterschied besteht nur darin, daß bereits bei 40°C in relativ kurzer Zeit ein Produktgemisch entsteht, das aus dem mit **5a** isomeren **7a** und **8** besteht. **7a**, das bei weiterer Chlorierung in **8** übergeht, läßt sich von diesem durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton abtrennen. Dem UV-Spektrum zufolge ( $\lambda_{\max}$  227 nm,  $\log \epsilon$  4.28) sind die Doppelbindungen in **7a** ebenso wie in **5a** nicht konjugiert. Theoretisch sind drei Tetrahydropentalene mit isolierten Doppelbindungen denkbar. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind für **7a** 8 Signale gleicher Intensität zu erwarten, was dem Meßergebnis entspricht (Tab.). Die Alternative **6** sollte hingegen 5 Signale im Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 2 : 1 : 1 ergeben. Die Bromaddition an **4** führt völlig analog zu **7b**. Die besonderen Baumerkmale der Halogenierungsprodukte **7a** und **b** (eine Cyclopentendoppelbindung und eine Doppelbindung mit einem beiden Ringen gemeinsamen C-Atom) kommen auch in ihren IR-Spektren (in KBr) mit den  $C=C$ -Banden 1587 und 1667 bzw. 1585 und 1661  $cm^{-1}$  deutlich zum Ausdruck.

<sup>10)</sup> E. Vogel, Chem. Ber. **85**, 25 (1952); E. J. Corey und E. Bloch, J. Org. Chem. **34**, 1233 (1969).

Die Tetrahydropentalene **5a** und **7a** stehen im Verhältnis der Allylisomerie zueinander. Sie lassen sich zwar mit  $\text{AlCl}_3$  nicht wechselseitig ineinander umwandeln. Wohl aber kann man **5a** über eine Reaktionsfolge mit den Zwischenprodukten **9** und **10** in **7a** überführen.



Daß der erste Schritt dieser Reaktionsfolge in einer  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion unter Verdrängung eines tertiären Cl-Atoms von **5a** besteht, geht einwandfrei aus den spektroskopischen Daten von **9** hervor. **9** besitzt die für **7a** charakteristischen Frequenzen im IR-Spektrum (in KBr) 1587 und 1669  $\text{cm}^{-1}$  und ein UV-Spektrum (in n-Heptan) mit  $\lambda_{\text{max}}$  224 nm ( $\log \epsilon$  4.29). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$  extern) tritt ein Singulett bei  $\delta$  3.80 ppm auf.

Mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemp. geht **9** in das Keton **10** (IR: CO 1766, C=C 1668 und 1580  $\text{cm}^{-1}$ ) über, das mit  $\text{PCl}_5$  bei 180°C **7a** liefert.

Weitere chemische Untersuchungen an den Umlagerungsprodukten des Perchlor-COT **1** erhellen die engen konstitutionellen Zusammenhänge in vollem Einklang mit den Dihydropentalenstrukturen **2** und **4**.

**4** besitzt zwei leicht bewegliche Chloratome. Bereits beim Umkristallisieren aus Methanol werden diese gegen Methoxygruppen ausgetauscht. Dagegen wird **2** von siedendem Methanol nicht verändert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Methoxyderivates von **4** ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$  extern) mit einem Singulett bei  $\delta$  3.43 ppm bezeugt die gleiche chemische Umgebung beider Gruppen.

Das IR-Spektrum (in KBr), das ähnlich dem von **4** eine aufgespaltene C=C-Bande bei 1664 und 1626  $\text{cm}^{-1}$  und eine weitere Bande bei 1543  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, beweist das unveränderte Grundgerüst. Mit der Struktur **12** ist auch das UV-Spektrum gut vereinbar, das mit dem von **4** nahezu übereinstimmt. Das langwellige Maximum ist mit 320 nm ( $\log \epsilon$  3.67) praktisch identisch. Das kürzerwellige Maximum von **4** ist in **12** aufgelöst in eine Hauptbande bei 252 nm ( $\log \epsilon$  4.39) und eine Nebenbande bei 260 nm ( $\log \epsilon$  4.33).

Der Ketalgruppierung entsprechend geht **12** in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur in das orangefarbene Keton **13** über, das auch direkt aus **4** mit Ameisensäure oder Silbertrifluoracetat in Benzol erhalten wird.

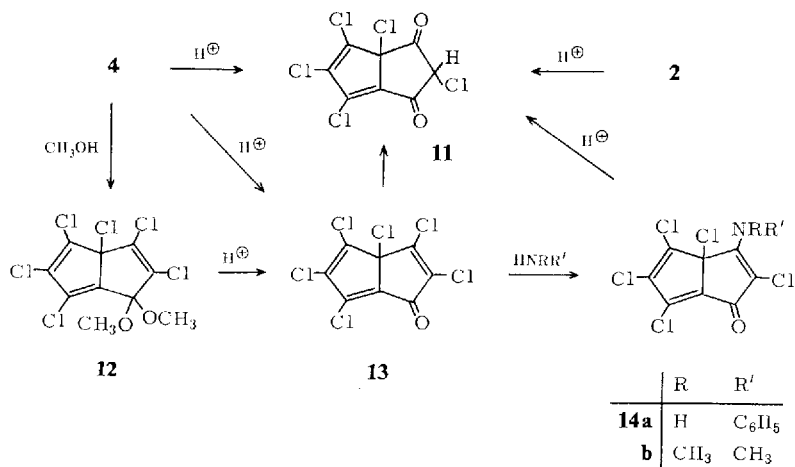
Im IR-Spektrum von **13** (in KBr) tritt neben C=C-Banden bei 1658, 1626 und 1497  $\text{cm}^{-1}$  eine C=O-Frequenz bei 1703  $\text{cm}^{-1}$  auf, deren Lage gut übereinstimmt mit der der C=O-Banden von 2-Cyclopenten-1-on<sup>11)</sup> und 2,3,4-Trichlor-2-cyclopenten-1-on<sup>12)</sup>.

Das Keton **13** besitzt die Eigenschaften eines vinylogenen Säurechlorids. Mit Anilin oder Dimethylamin in Äther setzt es sich daher bereits bei Raumtemperatur zu den

<sup>11)</sup> J. F. Grove und H. A. Willis, J. Chem. Soc. **1942**, 486.

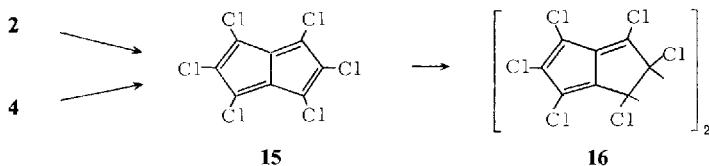
<sup>12)</sup> E. T. McBee, D. K. Smith und H. E. Ungnade, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 559 (1955).

Enaminen **14** um. Mit Ameisensäure geht es bei 80°C in das Diketon **11** über, das unter Säurekatalyse auch direkt aus **2** und **4** und natürlich auch aus den Enaminen **14** entsteht.



Das IR-Spektrum (in KBr) von **11** weist C=O-Banden bei 1767 und 1736  $\text{cm}^{-1}$  und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$  extern) ein Singulett bei  $\delta$  4.26 ppm auf.

Durch Dechlorierung von **2** oder **4** sollte das Perchlorpentalen **15** bzw. dessen Dimere **16** entstehen.



Pentalen selbst ist bislang unbekannt. Einige Methylpentalene konnten bei  $-196^\circ\text{C}$  spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>13)</sup>. Mehr oder weniger haltbar waren bisher nur das Hexaphenylpentalen<sup>14)</sup> und andere durch mesomere und induktive Effekte stabilisierte Derivate<sup>15)</sup>.

Entsprechende Versuche an **2** und **4** mit den verschiedensten Dechlorierungsmitteln führten nur zu tiefgefärbten harzigen Produkten. Erfolgreich war nur die Einwirkung von Zinn(II)-chlorid-dihydrat in Aceton bei 30°C. Diese ergab neben Zersetzungsprodukten eine tiefrote kristalline Substanz vom Zers.-P.  $\sim 300^\circ\text{C}$  der Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{Cl}_3)_x$ . Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak  $m/e$  612 (bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ ) für das Dimere **16** und als intensivsten weiteren Peak  $m/e$  306 für das Monomere **15**.

<sup>13)</sup> R. Bloch, R. A. Marty und P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3071 (1971); K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke und R. Kaiser, Angew. Chem. **85**, 362 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 337 (1973).

<sup>14)</sup> E. Le Goff, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3975 (1962).

<sup>15)</sup> K. Hafner, K. F. Bangert und V. Orfanos, Angew. Chem. **79**, 414 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 451 (1967); K. Harlike und R. Matusch, Chem. Ber. **105**, 2584 (1972).

Die rote Farbe von **16** deutet auf einen Fulvenchromophor hin, dessen Vorhandensein zweifelsfrei aus dem Elektronenspektrum im Vergleich mit dem des Perchlorfulvens<sup>16)</sup> hervorgeht. Die Spektren stimmen im Gesamthabitus gut überein. Die Extinktionswerte liegen für **16** entsprechend höher<sup>17)</sup>. Im sichtbaren Bereich tritt bei **16** eine breite Absorptionsbande niedriger Extinktion bei 445 nm auf, die im Perchlorfulven bei 450 nm erscheint.

Da die Dechlorierung von **2** oder **4** nicht bei tieferer Temperatur durchführbar ist, ist keine genaue Aussage über die thermische Stabilität von **15** möglich. Es ist wahrscheinlich, daß die Perchlorsubstitution hier doch einen höheren Stabilisierungseffekt ausübt als es im Cyclobutadiensystem<sup>18)</sup> der Fall ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 137, die UV-Spektren mit einem Beckman-Gerät DB und die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit einem Bruker HFX-90-Gerät aufgenommen.

*Perchlorbicyclo[3.3.0]octa-1,3,7-trien (2) (δ-C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>):* 1.0 g (2.6 mmol) **1** werden 20 min auf 180°C erhitzt. Das nach Abkühlen langsam erstarrende dunkelrote Öl ergibt auf Ton abgepreßt 410 mg (41 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 86°C (aus Methanol).

C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> (379.7) Ber. C 25.30 H 0.00 Cl 74.70

Gef. C 25.20 H 0.06 Cl 74.70 Mol.-Masse 376 (Massenspektrum)

*Perchlorbicyclo[3.3.0]octa-1,3,6-trien (4) (ε-C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>)*

a) *Aus 1:* Nach 6stdg. Erhitzen von 1.0 g (2.6 mmol) **1** auf 180°C erhält man 580 mg (58 %) farblose Kristalle vom Schmp. 110–111°C (aus Aceton).

C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> (379.7) Ber. C 25.30 H 0.00 Cl 74.70

Gef. C 25.39 H 0.05 Cl 74.68 Mol.-Masse 395 (kryoskop. in Benzol)

b) *Aus 2:* 0.5 g (1.3 mmol) **2** und eine Spatelspitze wasserfreies Aluminiumchlorid werden in 5 ml absol. Schwefelkohlenstoff 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von verd. Salzsäure und Waschen mit Wasser isoliert man aus der getrockneten organischen Phase 0.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 110–111°C (Ausb. quantit.).

*Perchlorbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (5a)*

a) *Aus 1:* 1.0 g (2.6 mmol) **1** in 50 ml absol. CCl<sub>4</sub> werden bei 60°C unter Belichtung mit einer 75-Watt-Lampe 1 h mit einem schwachen trockenen Chlorstrom behandelt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende farblose Öl ergibt, mit wenig Aceton verrührt, 0.95 g (81 %) farblose Kristalle vom Schmp. 145–146°C (aus viel Aceton).

C<sub>8</sub>Cl<sub>10</sub> (450.6) Ber. C 21.32 H 0.00 Cl 78.68 Gef. C 21.24 H 0.00 Cl 78.50

b) *Aus 2:* In 50 ml absol. CCl<sub>4</sub> werden 1.0 g (2.6 mmol) **2** 1 h bei 40°C unter Belichtung mit einer 40-Watt-Lampe chloriert. Aufarbeitung wie zuvor. Ausb. 0.80 g (68 %) farblose Kristalle vom Schmp. 145–146°C (aus viel Aceton).

<sup>16)</sup> A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. **569**, 161 (1952).

<sup>17)</sup> **16:** λ<sub>max</sub>, 286 nm (log ε 4.44), λ<sub>max</sub>, 296 (4.54), breite Schulter 325 (4.10). Perchlorfulven: Schulter 292 nm (log ε 4.09), λ<sub>max</sub> 297 (4.24), Schulter 307 (4.22).

<sup>18)</sup> G. Maier, G. Fritsch und B. Hoppe, Tetrahedron Lett. **1971**, 1463.

*1,8-Dibromoctachlorbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (5b)*: 1.0 g (2.6 mmol) **2** werden in 2 g Brom gelöst und bis zu dessen Abdunstung in offener Schale stengelassen. Der Rückstand besteht aus 1.1 g (77%) bräunlichen Kristallen, die aus siedendem Petroläther (30–50°C) farblos erhalten werden. Zers.-P. 168–172°C.

C<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (539.6) Ber. C 17.81 Br 29.64 Cl 52.58 Gef. C 17.91 Br 29.52 Cl 52.49

*Perchlorbicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en (8)*: 1.0 g (2.6 mmol) **2** in 50 ml absol. CCl<sub>4</sub> werden bei 60°C unter Belichtung mit einer 75-Watt-Lampe 5 h chloriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 1.2 g (88%) farblose Kristalle. Schmp. 284–286°C (aus viel Aceton).

C<sub>8</sub>Cl<sub>12</sub> (521.5) Ber. C 18.42 H 0.00 Cl 81.58 Gef. C 18.73 H 0.24 Cl 80.70

*Chlorierung von 4*: 2.0 g (5.2 mmol) **4** werden in absol. CCl<sub>4</sub> bei 40°C unter Belichtung mit einer 40-Watt-Lampe 3 h mit einem schwachen Chlorstrom behandelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein farbloses Öl, das, mit wenig Aceton versetzt, kristallin erstarrt. Durch Abpressen auf Ton erhält man 1.9 g eines farblosen Substanzgemisches, das durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton in seine Bestandteile zerlegt wird. Der in Aceton schwerer lösliche Anteil besteht aus **8**. Ausb. 1.1 g (40%) vom Schmp. 284–286°C (aus viel Aceton). Als in Aceton leichter lösliche Komponente isoliert man 0.65 g (27%) *Perchlorbicyclo[3.3.0]octa-1,6-dien (7a)* vom Schmp. 84–86°C (aus Aceton).

C<sub>8</sub>Cl<sub>10</sub> (450.6) Ber. C 21.32 H 0.00 Cl 78.68 Gef. C 21.08 H 0.00 Cl 78.79

*Chlorierung der Perchlorbicyclo[3.3.0]octadiene 5a und 7a*: 1.0 g (2.22 mmol) **5a** bzw. **7a** werden in 50 ml absol. CCl<sub>4</sub> bei 60°C (75-Watt-Lampe) 5 h chloriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1.0–1.1 g (88–95%) **8** vom Schmp. 284–286°C (aus viel Aceton).

*3,4-Dibromoctachlorbicyclo[3.3.0]octa-1,6-dien (7b)*: 1.0 g (2.6 mmol) **4** werden analog **2** mit 2 g Brom behandelt und aufgearbeitet. Man erhält 1.25 g (88%) bräunliche Kristalle, die aus siedendem Petroläther (30–50°C) farblos erhalten werden. Zers.-P. 85–110°C (unter Bromabspaltung).

C<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (539.6) Ber. C 17.81 H 0.00 Br 29.64 Cl 52.58  
Gef. C 18.19 H 0.00 Br 29.84 Cl 52.97

*Nonachlor-3-methoxybicyclo[3.3.0]octa-1,6-dien (9)*: 2.0 g (4.44 mmol) **5a** werden mit 2.0 g (35.7 mmol) Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol 2 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 50 ml siedendem Petroläther (30–50°C) digeriert. Nach Eindampfen der Petrolätherlösung i. Vak. verbleibt ein gelbliches Öl, das beim Anreiben mit wenig Aceton kristallin erstarrt. Ausb. 1.18 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 88–89°C (aus Methanol).

C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub>O (446.2) Ber. C 24.23 H 0.68 Cl 71.51 Gef. C 24.70 H 0.84 Cl 71.30

*Octachlorbicyclo[3.3.0]octa-1,6-dien-3-on (10)*: 1.0 g (2.24 mmol) **9** werden mit 50 ml konz. Schwefelsäure 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wird auf Eis gegossen, das verbleibende farblose Pulver abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausb. 0.64 g (72%). Farblose Kristalle vom Schmp. 95–97°C (aus Benzin 50–70°C).

C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>O (395.7) Ber. C 24.28 H 0.00 Cl 71.67 Gef. C 24.38 H 0.28 Cl 71.95

*Umsetzung des Ketons 10 mit Phosphorpentachlorid*: 0.5 g (1.25 mmol) **10** und 0.5 g PCl<sub>5</sub> werden im Bombenrohr 4 h auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Eis versetzt. Man äthert aus und erhält aus der getrockneten Ätherlösung durch Eindampfen i. Vak. ein farbloses Öl, das, mit wenig Aceton versetzt, kristallin erstarrt. Ausb. 0.45 g (78%) **7a**. Farblose Kristalle vom Schmp. 84–86°C (aus Aceton).



*Hexachlor-8,8-dimethoxybicyclo[3.3.0]octa-1,3,6-trien (12)*: 150 mg (0.4 mmol) **4** werden kurz in 5 ml absol. Methanol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 78 mg (53%) farblose Kristalle vom Schmp. 71–72°C (aus Methanol).

$C_{10}H_6Cl_6O_2$  (370.9) Ber. C 32.38 H 1.63 Cl 57.36 O 8.63

Gef. C 32.08 H 1.92 Cl 56.86 O 8.43

*Hexachlorbicyclo[3.3.0]octa-3,6,8-trien-2-on (13)*

a) *Aus 12*: 60 mg (0.16 mmol) **12** werden 12 h in konz. Schwefelsäure bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit Wasser verdünnt und das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet. Rohausb. 38 mg (72%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 82–83°C (aus Petroläther 30–50°C).

$C_8Cl_6O$  (324.8) Ber. C 29.58 H 0.00 Cl 65.50 Gef. C 29.57 H 0.00 Cl 65.71

b) *Aus 4 mit Ameisensäure*: 500 mg (1.3 mmol) **4** werden 12 h in 100 ml 98–100proz. Ameisensäure bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt eine orangerote Kristallmasse, die aus Petroläther (30–50°C) umkristallisiert wird. Ausb. 280 mg (65%) vom Schmp. 82–83°C.

c) *Aus 4 mit Silbertrifluoracetat*: 0.5 g (1.3 mmol) **4** und 0.58 g (2.6 mmol) Silbertrifluoracetat werden in 30 ml absol. Benzol 14 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Silberchlorids wird die Benzollösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Rohausb. 0.32 g (74%). Reinigung wie zuvor.

*4-Anilino-pentachlorbicyclo[3.3.0]octa-3,6,8-trien-2-on (14a)*: 1.0 g (3.1 mmol) **13** und 0.57 g (6.2 mmol) Anilin werden in 30 ml absol. Äther 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abgesaugt, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Rohausb. 0.95 g (81%). Gelbe Kristalle vom Schmp. 209–211°C (aus Chloroform).

$C_{14}H_6Cl_5NO$  (381.5) Ber. C 44.08 H 1.59 Cl 46.67 N 3.67

Gef. C 44.09 H 1.71 Cl 47.10 N 3.90

*Pentachlor-4-(dimethylamino)bicyclo[3.3.0]octa-3,6,8-trien-2-on (14b)*: 1.0 g (3.1 mmol) **13** in 30 ml Äther werden mit 10 ml einer 33proz. wäbr. Dimethylaminlösung 2 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der getrockneten und i. Vak. eingedampften Ätherlösung isoliert man 0.78 g (76%) gelbe Kristalle vom Schmp. 159°C (aus Chloroform/Benzin 50–70°C).

$C_{10}H_6Cl_5NO$  (333.4) Ber. C 36.02 H 1.81 Cl 53.16 N 4.20

Gef. C 35.99 H 2.19 Cl 53.40 N 4.33

*1,3,6,7,8-Pentachlorbicyclo[3.3.0]octa-5,7-dien-2,4-dion (11)*

a) *Aus 4*: 1.0 g (2.6 mmol) **4** werden in 100 ml 98–100proz. Ameisensäure 5.5 h auf 80°C erhitzt. Nach Abziehen der Ameisensäure i. Vak. erhält man durch Abpressen des Rückstandes auf Ton 0.64 g (80%) einer bräunlich-gelben Kristallmasse. Farblose Kristalle vom Schmp. 115–117°C (aus Benzin 50–70°C).

$C_8HCl_5O_2$  (306.4) Ber. C 31.36 H 0.33 Cl 57.86 Gef. C 31.42 H 0.74 Cl 57.45

b) *Aus 13*: 0.5 g (1.5 mmol) **13** werden in 50 ml 98–100proz. Ameisensäure 4 h auf 80°C erhitzt. Nach Aufarbeitung wie zuvor isoliert man 340 mg (72%) Rohprodukt. Reinigung wie zuvor.

c) *Aus 2*: 0.5 g (1.3 mmol) **2** werden in 50 ml konz. Schwefelsäure 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die dunkelbraune Lösung wird auf Eis gegossen und der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Rohausb. 310 mg (77%). Reinigung wie zuvor.

d) Aus **14a**, **b**: 0.5 g (1.3 mmol) **14a** bzw. 0.5 g (1.5 mmol) **14b** werden in jeweils 15 ml konz. Schwefelsäure 2 h auf 120°C erhitzt. Aufarbeitung und Reinigung wie zuvor. Rohausb. 0.2–0.3 g (52–68%).

*Dimeres Perchlorpentalen 16*: 1.0 g (2.6 mmol) **2** bzw. **4** und 2.0 g (8.9 mmol) Zinn(II)-chlorid-dihydrat werden in 50 ml Aceton bei 30°C 4 h gerührt. Aus der sich sofort intensiv rot färbenden Lösung fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der, aus Toluol umkristallisiert, rote Kristalle vom Zers.-P. 299–301°C ergibt. Ausb. 0.63–0.70 g (78–86%).

C<sub>16</sub>Cl<sub>12</sub> (617.6) Ber. C 31.12 H 0.00 Cl 68.88

Gef. C 31.17 H 0.12 Cl 68.67

Mol.-Masse 612 (Massenspektrum, bezogen auf <sup>35</sup>Cl)

[96/73]