

22 FEB 1961



264456

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 30 de Enero de 1961, con el núm. 264.456.

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TETRAHIDROMETANOINDANOS O TETRAHIDROMETANOINDENOS SUSTITUIDOS"

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar tetrahidrometanoindanos polihalo-sustituídos y tetrahidrometanoindenos polihalo-sustituídos. Más en particular, el invento está relacionado con un procedimiento para la preparación de 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano.

Hasta ahora, no había habido ningún dato de que un cicloalqueno pudiera condensarse según una reacción Diels-Alder, con un polihalocicloalcadieno. Era bien sabido que un polihalocicloalcadieno podía condensarse con



264456

un cicloalcadieno conjugado, ya que el dienofilo, en la
reacción de Diels-Alder, generalmente, es (según se pro-
puso originalmente) un compuesto que contenga un doble -
enlace etilénico conjugado con otro enlace no saturado,-
5 como, por ejemplo, un enlace etilénico, un grupo carboni-
lo o nitrilo, reaccionando dichos compuestos muy fácil-
mente. Sin embargo, según se indicó, no era sabido que -
un cicloalqueno o un cicloalqueno halogenado y, en parti-
cular, un cicloalqueno polihalosustituído, sufrieran una
10 condensación Diels-Alder con un polihalocicloalcadieno.
La práctica anterior, según se indica en la patente de -
los EE.UU. No. 2.724.730, describe una reacción catalíti-
ca de hexaclorociclopentadieno con hexaclorociclopenta-
dieno, ciclopentadieno, ciclopenteno y análogos. Sin em-
15 bargo, la reacción no es una reacción Diels-Alder, ni --
los productos son productos de una reacción Diels-Alder.
Si, por ejemplo, se hace reaccionar hexaclorociclopenta-
dieno consigo mismo, en presencia de un catalizador como
el cloruro de aluminio, el producto resultante es un dí-
20 mero que sublima por encima de 240°C y funde a 485°C en
tubo cerrado. Este compuesto (compuesto hexacíclico) no
es exáctamente el dímero según Diels-Alder (compuesto te-
tracíclico) que se habría formado si el hexaclorociclo-
pentadieno pudiera reaccionar consigo mismo en una reac-
25 ción Diels-Alder térmica. El compuesto tetracíclico ha si-
do preparado mediante una reacción complicada que compren-
de una condensación-descloración en presencia de cloruro
cuproso, seguida de cloración en una segunda fase; funde
a 221-223°C y produce, por pirólisis, hexaclorociclopenta-
30 dieno (es decir, la reacción inversa a la de Diels-Al-

264456



5 der). Se ha indicado en el Journal of the American Chemical Society (Vol. 77, pag. 4377 (1955) que el compuesto tetracíclico no puede prepararse a partir de hexaclorociclopentadieno directamente, siendo incluso el hexaclorociclopentadieno (un dieno conjugado) incapaz de actuar como dienofilo. Las condensaciones descritas en la patente citada aquí anteriormente son reacciones catalíticas y no reacciones de Diels-Alder térmicas.

10 Se ha descubierto ahora que un cicloalqueno polihalo-sustituído y, en particular, un dihalociclopenteno experimentará a una condensación térmica, según Diels-Alder, con un polihalociclopentadieno, en ausencia de material catalítico. Este resultado es sorprendente, ya que es inesperado que un cicloalqueno, como el ciclopenteno, reaccione, por ejemplo, con hexaclorociclopentadieno e, incluso, es más inesperado que un dicloro ciclopenteno se condense con hexaclorociclopentadieno. Esta última condensación es totalmente inesperada, ya que la introducción de sustituyentes halógenos en la molécula de alqueno parece disminuir su reactividad con el hexaclorociclopentadieno. Esto se ilustra por el hecho de que pueden obtenerse mejores rendimientos de un aducto cuando se condensa un alqueno como el etileno con hexaclorociclopentadieno, que con los etilenos clorados como el cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetileno, y no se obtiene ningún aducto en absoluto cuando se utiliza tricloroetileno.

25 Por consiguiente, el presente invento proporciona un procedimiento para la preparación de un tetrahidrometanoindano polihalo-sustituído o un tetrahidrometanoindeno polihalo-sustituído, que se caracteriza por someter un -

264456



dihalociclopenteno a una condensación de Diels-Alder, no catalítica, con un polihalocicloalcadieno.

5 Uno de los compuestos obtenidos, de acuerdo con una forma preferida de realización de este invento, mediante la condensación de 3,5-diclorociclopenteno (un 3,5-dihalocicloalqueno) y hexaclorociclopentadieno (un polihalociclopentadieno), a saber, el 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano, es un excelente insecticida. El procedimiento de preparación de
10 compuesto se diferencia del encontrado anteriormente que describe un procedimiento de obtención de un compuesto que es un isómero estructural del compuesto antes citado. Por ejemplo, un compuesto que posee propiedades insecticidas limitadas, a saber, el llamado isómero α del 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a-4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano se prepara condensando hexaclorociclopentadieno y ciclo-
15 pentadieno, seguido de cloración del compuesto resultante, formando el producto deseado. Un estereoisómero de este último compuesto puede prepararse por las dos mismas fases, pero supone llevar a cabo la fase de clora-
20 ción en la oscuridad total. En benceno, como disolvente, este estereoisómero, conocido como β -1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano, posee propiedades insecticidas más potentes que el isómero α .

25 Una característica preferida del invento es preparar el reactivo de dihalociclopenteno mediante la halogenación de ciclopentadieno. Por ejemplo, para obtener el 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano, antes citado, preferentemente, se prepara, en
30 primer lugar, 3,5-diclorociclopenteno (compuesto que no

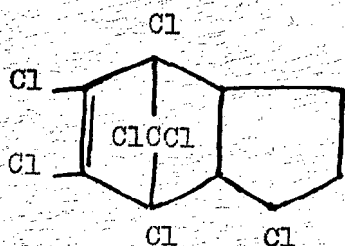
264456



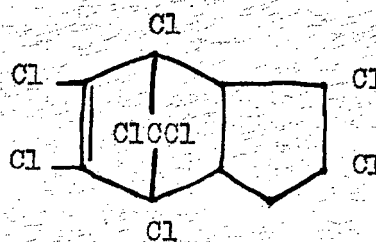
posee dos dobles enlaces conjugados) por cloración del --
ciclopentadieno, y el producto resultante se condensa --
con hexaclorociclopentadieno.

5 La condensación del tipo Diels-Alder entre el diha-
lociclopenteno y el polihalociclopentadieno se lleva a --
cabo, generalmente, a una temperatura en el intervalo en
tre 50° y 250°C, aproximadamente. Específicamente, para
preparar el 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahi-
dro-4,7-metanoindano preferido, se condensan proporcio--
10 nes equimoleculares de 3,5-diclorociclopenteno y hexacli-
rociclopentadieno, según una reacción Diels-Alder, a una
temperatura en el intervalo desde unos 100° a unos 200°C.

Es evidente, a partir de lo anterior, que el presen-
te invento produce polihalotetrahidrometanoindanos en los
15 que los dos átomos de halógeno en el ciclo pentagonal no
están en átomos de carbono adyacentes, sino que se hallan
en átomos de carbono alternos. Los halógenos que se pre-
fiere utilizar, de acuerdo con el invento, tienen un pe-
so atómico entre 35 y 80 (esto es, cloro y bromo). Cuan-
do se utiliza el cloro, el producto de reacción compren-
20 de 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-me-
tanoindano (compuesto I, a continuación), que es un isó-
mero de posición de otro insecticida, el 1,2,4,5,6,7,8,
8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano, que -
25 tiene el nombre comercial de Chlordan (compuesto II).



Compuesto I



Compuesto II (chlordan)

264456



Se ha descubierto que el compuesto I posee una marcada superioridad como insecticida sobre el Chlordan con respecto a determinados insectos y, especialmente, con respecto a las larvas del escarabajo de la judía mejicana.

5 Esta eficacia se indica en la tabla I, a continuación.

El ensayo consistió en pulverizar hojas con una solución al 0,1% del compuesto I y una solución análoga de Chlordan, preparándose las soluciones mezclando 1,5 g del compuesto con 1,5 g de benceno y 1,5 g de un agente emulsificante, como el disponible comercialmente con el nombre de "Triton X-100", y añadiendo 1500 ml de agua. Al cabo de 48 horas, el porcentaje de larvas muertas se determinó, anotándose la cantidad de hoja consumida.

10

15 TABLA I

| <u>Compuesto</u> | <u>Larvas de escarabajos de judía mejicana muertas al cabo de 48 horas, %</u> |
|--|---|
| 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a, 4,7,7a-tetrahidro-4,7-metaindoindano (compuesto I) | 100 |
| 20 Chlordan (compuesto II) | 0 |

20

La hoja que se roció con la solución de Chlordan estaba totalmente consumida, no encontrándose larvas muertas. La pulverizada con la solución del compuesto I se hallaba, en gran parte, sin afectar y todas las larvas estaban muertas.

25

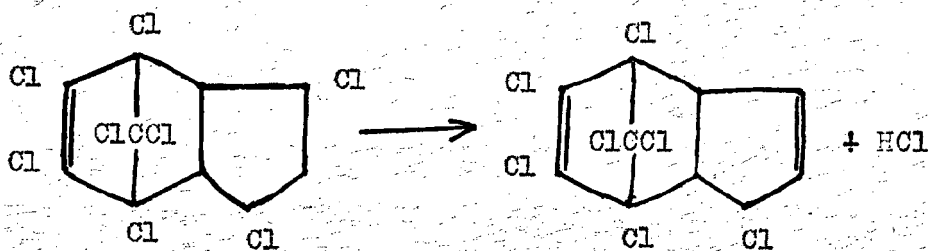
De acuerdo con un nuevo aspecto del invento, el producto de condensación formado por el tetrahidrometaindoindano polihalo-sustituido se somete a la deshidroclocación, formando un producto que tiene un átomo menos de

30

264456

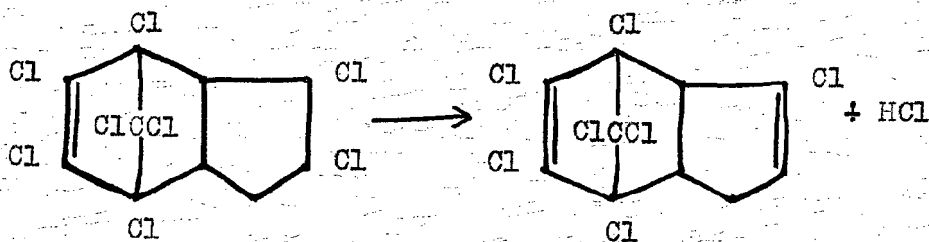


cloro, un átomo de hidrógeno menos y un doble enlace más que el producto de condensación. Por ejemplo, la deshidrocloración del compuesto I, antes citado, produce un compuesto modificado que se define químicamente como 3,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno, que es, asimismo, un insecticida más activo que el Chlordan frente a determinados insectos.



Compuesto I

15 La deshidrocloración del Chlordan da lugar a un producto que no presenta toxicidad frente a los insectos.



Compuesto II (chlordan)

25 Una ventaja del presente invento es por tanto que los compuestos producidos no pierden su actividad en condiciones hidrolíticas (cuando se almacenen en las formulaciones durante cierto período de tiempo), como ocurre con el isómero, Chlordan.

30 Además de presentar una actividad marcada, a escasas diluciones, frente a las larvas del escarabajo de la judía mejicana, el compuesto I se ha encontrado también que es eficaz frente a las moscas domésticas, larvas de polilla meridionales, áfidos de los guisantes, pulgones

264456



5 rojos y pulgones moteados. Cuando se utilizó como insecticida por pulverización, se prepararon soluciones utilizando 1,5 g ó 0,15 g de insecticida en 150 ml de agua, - que contenía 1,5 g ó 0,15 g, respectivamente, del Tritón X-100, antes indicado. Cuando se utilizó como ensayo de cebo envenenado, un cebo de 50 ml que contenía 5% de azúcar y 0,1% del insecticida, se colocó en una caja de Petri, que se colocó, a continuación, en una jaula redonda de acero inoxidable, que contenía 50 moscas adultas. La 10 eficacia del presente compuesto, frente a los insectos antes citados, se indica a continuación en la tabla II.

TABLA II

| | Tiempo | Dilución (A) | Dilución (B) | % de muertes (A) | % de muertes (B) |
|------------------------------|----------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| Moscas, pulverización | 24 horas | 1% | 0.1% | 100 | 100 |
| Larvas de polilla meridional | 48 horas | 1% | 0.1% | 100 | 100 |
| Afidos de guisantes | 48 horas | 1% | 0.1% | 100 ^a | 100 ^a |
| Pulgón rojo | 5 días | 0.5% | 0.1% | 100 ^b | 11 |
| Moscas (cebo envenenado) | 24 horas | 0.1% | | 100 | |

a. No están presentes colonias de ninfas

b. No hay maduración de huevos.

264456





264456

Entre los polihalociclopentadienos que pueden utilizarse en el procedimiento de este invento se incluyen los diclorociclopentadienos, triclorociclopentadienos, tetraclorociclopentadienos, pentaclorociclopentadienos, hexaclorociclopentadieno, dibromociclopentadienos, tribromociclopentadienos, tetrabromociclopentadienos, pentabromociclopentadienos y hexabromociclopentadieno. Se considera, asimismo, dentro de los límites de este invento el que puedan utilizarse halociclopentadienos mixtos, como triclorobromociclopentadienos y tetraclorodibromociclopentadienos, aunque no, necesariamente, con formación de productos igualmente eficaces. El polihalociclopentadieno se prepara, preferentemente, por halogenación de 1,3-ciclopentadieno en fase líquida, con un exceso de halógeno, como el cloro o bromo, a bajas temperaturas, en el intervalo desde -50 a +50°C, aproximadamente, dando, respectivamente, un 3,5-diclorociclopenteno ó un 3,5-dibromociclopenteno. Entre otros ciclopentadienos que pueden utilizarse en el procedimiento de este invento, se incluyen el metilciclopentadieno, etilciclopentadieno, dimetilciclopentadienos y dietilciclopentadienos. Se considera, asimismo, dentro del alcance de este invento que la halogenación antes citada del ciclopentadieno pueda tener lugar a temperaturas superiores en fase gaseosa, si así se desea.

La fase de condensación del presente invento puede efectuarse de cualquier forma apropiada y puede comprender una operación por cargas o continua. Por ejemplo, cuando se utiliza una operación por cargas, se coloca una cantidad de los materiales de partida, que comprenda



264456

5 el dihalociclopenteno y un polihalociclopentadieno en --
proporciones equimoleculares de los productos reaccionan-
tes, en un aparato de condensación apropiados, como por
ejemplo un matraz de alcoholación o un autoclave rotato-
rio. La mezcla de reacción se calienta entonces a una --
temperatura en el intervalo entre unos 50° a unos 250°C,
aproximadamente, y, de preferencia, en un intervalo en--
tre unos 100° y unos 200°C, y manteniéndola durante un --
tiempo de permanencia predeterminado que oscila entre --
10 0,5 y 10 horas o más. Al cabo de este tiempo, el matraz
y el contenido del mismo se enfrían a temperatura ambien-
te y el producto de condensación deseado, que comprende
un polihalotetrahidrometancindano, se separa por destila-
ción fraccionada a presión reducida o por cualquier otro
15 sistema usual disponible. Si así se desea, la reacción --
puede tener lugar en presencia de un diluyente inerte, --
como, por ejemplo, benceno o tolueno.

Otro método, mediante el cual puede realizarse el
presente procedimiento, consiste en un tipo de operación
20 continúa. En este caso, los materiales de partida, forma-
dos por el dihalociclopenteno y el polihalociclopentadie-
no, se introducen continuamente en un reactor, mantenido
en las condiciones de temperatura y presión que se desee.
El reactor puede estar constituido por un recipiente o --
25 serpentín sin relleno, o puede estar provisto de un mate-
rial de relleno adsorbente, como ladrillo refractario, --
alúmina, bauxita deshidratada y similares. Los materia-
les de partida pueden introducirse continuamente a tra--
vés de conductos separados o, si así se desea, pueden --
30 mezclarse antes de su introducción e introducirse conti-

264456



5 nuamente, en forma de corriente única, manteniéndolos en el reactor un período de tiempo suficiente para formar el producto de reacción deseado. La mezcla de reacción se separa continuamente del reactor, el producto de reacción deseado se separa de los materiales de partida sin reaccionar por destilación fraccionada a presión reducida y estos últimos materiales se reciclan, formando parte del material de alimentación.

10 Las propiedades físicas de los aductos de Diels-Alder del polihalociclopentadieno y el 3,5-dihalociclopenteno, y los efectos que tienen sobre las formas entomológicas de vida, los hacen particularmente apropiados como insecticidas y repelentes de insectos, teniendo los compuestos particulares muchas de las características convenientes en los materiales utilizados para este objeto.

15 Por ejemplo, son tóxicos para los insectos que son destructores de la vida vegetal y materiales normalmente sometidos a la infestación por insectos, manifestándose sus efectos tóxicos por el contacto del veneno con el insecto. Los compuestos producidos son, pues, eficaces frente a los insectos masticadores, así como a los tipos de insectos chupadores. Los compuestos son suficientemente volátiles para que cuando se apliquen a las plantas destinadas posteriormente al consumo por el hombre, después de recoger las plantas y de abandonarlas un tiempo razonable para la evaporación del insecticida aplicado sobre las mismas, no conserven nada del agente tóxico que evite el empleo de la planta para su consumo como alimento. Por otra parte, los compuestos tienen una volatilidad suficientemente limitada para mantenerse durante

264450



5 el tiempo necesario para conseguir los efectos tóxicos -
de los compuestos sobre los insectos. La volatilidad y la
capacidad de retención de los compuestos puede variarse,
a voluntad, combinándolos con agentes fijadores apropia-
dos que reduzcan o provoquen su volatilización, según se
desee. Así, los compuestos pueden disolverse en un disol-
vente apropiado, de punto de ebullición elevado, como --
por ejemplo, un aceite mineral o una cera, como la cera
de parafina o la cera de abejas; o, bien, un alcohol o -
10 éter de peso molecular elevado, como el alcohol miricili-
co o el éter dibutílico. También pueden emulsificarse --
con agua o mezclarse con un aceite y emulsificarse con -
agua, mediante la adición de un agente emulsificante, --
por ejemplo, un agente tensactivo, a la mezcla de compo-
15 nentes. Estos últimos disolventes y dispersantes pueden
emplearse, asimismo, con el objeto específico de reducir
la concentración de insecticida hasta el nivel deseado -
en una formulación insecticida específica. La formula-
ción particular de componentes activos, en combinación -
20 con el disolvente o dispersante, dependerá de su aplica-
ción. Las composiciones que contengan una cantidad tan --
elevada como el 20% de componente activo pueden preferir
se, en algunos casos, en los que se desee una profunda -
penetración del insecticida, como, por ejemplo, en el --
25 tratamiento de un material fibroso, como la madera, para
la destrucción de una determinada infestación, por ejem-
plo, las termitas de la madera. Para otros fines, la con-
centración necesaria de componente activo en la formula-
ción puede ser, incluso, menor de 0,1%, como, por ejem-
30 plo, en el tratamiento de tejidos para destruir las lar-



vas de la polilla.

264456

5 Para utilizar los productos insecticidas frente a la mayoría de los insectos es muy eficaz una composición que contenga desde 0,1 a 5% en peso, aproximadamente, del componente activo. En muchos casos, son eficaces con concentraciones incluso más bajas. La elección del disolvente o dispersante más conveniente depende, además, del método utilizado para aplicar la composición insecticida -

10 al artículo infestado. Por ejemplo, puede comprimirse y licuarse en una pequeña bomba que contenga el insecticida un agente transportador de la composición insecticida activa, de bajo peso molecular, normalmente gaseoso, como el propano, butano o los Freones. Al reducir la presión de la bomba, el insecticida y el transportador li-

15 cuado se pulveriza sobre la superficie a proteger, se vaporiza el transportador licuado y queda en suspensión en la superficie una cierta cantidad del componente activo. El componente activo puede también disolverse en un vehículo líquido, como el queroseno, un alcohol, ester o cetona, y la solución resultante pulverizarse mediante un

20 dispositivo de pulverización apropiado.

El presente invento se ilustra, además, mediante los ejemplos siguientes.

25 EJEMPLO I

100 g (1,5 moles) de ciclopentadieno, recientemente destilado, se colocaron en un recipiente de condensación, cuya temperatura se hizo descender hasta -30° a -33°C , mediante el empleo de un baño de hielo seco-acetona. Se hicieron burbujear por dicho ciclopentadieno, con

30



264456

5 agitación, durante un período de, aproximadamente, 1,25 horas, aproximadamente 72 g (1,0 moles) de cloro, después de lo cual, se continuó la agitación durante otras 0,25 horas. Al cabo de este tiempo, el producto se disolvió en pentano, se lavó, se secó y se destiló sobre carbonato potásico anhidro.

10 Un mol del 3,5-diclorociclopenteno, que se obtuvo de la destilación fraccionada a presión reducida de la mezcla reaccionante descrita en el párrafo anterior, se calentó en un matraz con un mol de hexaclorociclopentadieno, en presencia de tolueno, a una temperatura de 128-130°C, durante un período de 8 horas. Al cabo de este tiempo, el matraz se enfrió a temperatura ambiente y el producto de reacción se lavó, se secó y se sometió a la
15 destilación fraccionada a presión reducida. Se obtuvo una fracción que hervía a 160-161°C a 2,0 mm de presión (que corresponden a 353-355°C a 760 mm, según se determinó mediante el nomograma de Lippincott), formada por el 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano. Su índice de refracción, n_D^{20} , era 1,5752.

EJEMPLO II

25 Se obtuvo 3,5-diclorociclopenteno de una manera análoga a la indicada en el primer párrafo del experimento anterior. Un mol de 3,5-diclorociclopenteno se calentó con un mol de hexaclorociclopentadieno, a una temperatura de 150-155°C, durante un período de, aproximadamente, 6 horas, en ausencia de diluyente o disolvente inerte. Al cabo de este período de tiempo, el matraz se enfrió a temperatura ambiente y el producto de reacción se
30

224456



sometió a la destilación fraccionada a presión reducida. Se obtuvo una fracción que hierve a 140-150°C a 1,0 mm de presión (que corresponden a 348-360°C, a 760 mm), formada por el 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano. Su índice de refracción, n_D^{20} , fué 1,5750.

EJEMPLO III

En este ejemplo, 100 g (1,5 moles) de ciclopentadieno recientemente destilado se colocaron en un aparato análogo al indicado en el ejemplo I anterior, haciendo descender la temperatura de dicho aparato, aproximadamente, a -35°C, utilizando un baño de hielo seco-acetona. Se añadieron, aproximadamente, 160 g (1,0 mol) de bromo a dicho ciclopentadieno, agitando continuamente, la mezcla, teniendo lugar dicha adición durante un período de, aproximadamente, 1,5 horas. La agitación se continuó durante otras 0,5 horas, al cabo de cuyo tiempo, el producto se recoge en pentano, se lava, seca y destila desde carbonato potásico anhidro.

El 3,5-dibromociclopenteno, que se separa y recupera durante la destilación fraccionada a presión reducida, se calienta en un matraz con hexabromociclopentadieno, en una relación molar 1:1, en presencia de tolueno a una temperatura de 128-130°C, aproximadamente, durante un período de unas ocho horas. Al cabo de este tiempo, el matraz se enfrió a temperatura ambiente y el producto de reacción se lavó, se secó y se sometió a la destilación fraccionada a presión reducida. Se separó y recuperó la fracción formada por 1,3,4,5,6,7,8,8-octabromo-3a,4,7,7a-



tetrahidro-4,7-metanoindano.

264456

N O T A

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

10

1º.- Un procedimiento para preparar tetrahidrometa-
no-indanos o indenos polihalosustituídos, caracterizado
por someter un dihalociclopenteno a una condensación de
Diels-Alder no catalítica con un polihalocicloalcadieno.

15

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracteri-
zado por efectuar la condensación a una temperatura sus-
tancialmente dentro de los límites de 50 a 250º C y den-
tro de un período de aproximadamente media a diez horas
aproximadamente.

20

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, ca-
racterizado por someter un 3,5-dihalociclopenteno a con-
densación con un hexahalociclopentadieno.

25

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-
tos 1º a 3º, caracterizado por hacer reaccionar un haló-
geno con ciclopentadieno para formar 3,5-dihalociclopen-
teno y condensar este último con el polihalociclopenta-
dieno.

30

5º.- Un procedimiento según el punto 4º, caracteri-
zado por hacer reaccionar el ciclopentadieno con un exce-
so de un halógeno del grupo del cloro y del bromo, a una
temperatura dentro de la gama de -50 a +50º C.

264456



5 6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque la condensación del dihalociclopenteno y el polihalocicloalcaadieno se efectúa sometiendo aproximadamente partes moleculares iguales de los mismo a contacto térmico no catalítico.

10 7º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizado por someter 3,5-diclorociclopenteno a condensación con hexaclorociclopentadieno a una temperatura dentro de la gama de unos 100 a unos 200º C y recuperar el 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a-4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano resultante.

15 8º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado por someter la mezcla de la reacción de condensación a una destilación fraccionada a presión reducida y por recuperar el producto de tetrahidrometanoindano polihalosustituído como producto de cabeza de dicha destilación.

20 9º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado por someter el tetrahidrometanoindano polihalosustituído producido como producto de condensación a deshidrohalogenación y recuperar un producto final que tiene un átomo menos de hidrógeno y un átomo menos de halógeno y un doble enlace más que dicho producto de condensación.

25 10º.- Un procedimiento según el punto 7º, caracterizado por someter el 1,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano a deshidrocloración y recuperar el 3-4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno resultante.

30 11º.- Un procedimiento para preparar tetrahidrometa



264456

noindanos o tetrahidrometancoidenos sustituidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

22 ABR. 1961

Carle