

# Untersuchungen über Chlorierungsprodukte des Cyclohexans<sup>1</sup>.

Von

**Randolph Riemsehneider<sup>2</sup>.**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 9. November 1954.)

In Fortsetzung früherer Versuche<sup>3, 4</sup> wird die *stufenweise Chlorierung* aller von uns aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten isolierten bzw. darin nachgewiesenen Chlorkohlenwasserstoffe studiert, und zwar einmal, um die Stellung und die räumliche Lage der Cl-Atome in dem bei 125 bis 126° schmelzenden Tetrachlor(I), dem bei 109 bis 110° schmelzenden Hexachlor(II)- und dem Heptachlorcyclohexan vom Schmp. 119 bis 120° (III) aufzuklären, zum anderen, um neue Cl-substituierte Cyclohexane aufzufinden bzw. die Existenz nur einmal beschriebener [z. B. Trichlor- und Tetrachlorcyclohexan vom Schmp. 65°<sup>5</sup> bzw. 110 bis 111°<sup>4</sup> (IV und V)] zu überprüfen. Die Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung von I, II und III soll gleichzeitig darüber Aufschluß geben, wie groß die Tendenz zur Ausbildung von CCl<sub>2</sub>-Gruppen bzw. zum Intaktbleiben von CH<sub>2</sub>-Gruppen bei der Chlorierung von Cyclohexan-Substitutionsprodukten ist. Dieses Ergebnis interessiert z. B. im Zusammenhang mit der Frage, von welcher Cl-Zahl an bei der Cyclohexan-Chlorierung Substitutionsprodukte entstehen, die an *allen* C-Atomen Cl-Atome tragen. Außer der stufenweisen Halogenierung werden Umsetzungen von I, II und III mit Alkali und Zinkstaub angestellt. Dipolmomentmessungen der genannten Cyclohexan-Substitutionsprodukte laufen parallel.

Chlorierungen: *Tetrachlorcyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (I)* haben wir nicht nur durch Chlorierung von Cyclohexan (Vers. 1), sondern

<sup>1</sup> Gleichzeitig Mitt. XXXII der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“.

<sup>2</sup> *Anschrift für den Schriftverkehr*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3</sup> Mitt. II, Z. Naturforsch. 5 b, 246 (1950).

<sup>4</sup> Mitt. XI, Angew. Chem. 64, 30 (1952).

<sup>5</sup> P. Sabatier und A. Mailhe, C. r. acad. sci., Paris 137, 241 (1903).

auch aus Chlorierungsprodukten des 1,1-Dichlor-cyclohexans, in denen nach Gewichtszunahme zirka 5,5 H-Atome durch Chlor ersetzt waren, abtrennen können (Vers. 2). Bei der Chlorierung von trans-1,4-Dichlor-cyclohexan entstand I unter den von uns gewählten Bedingungen nur in verhältnismäßig kleiner Menge [isoliert durch chromatographische Absorption neben  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 146° (X) und  $\beta$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 228° (XI)]. Wichtig für die Konstitutionsbestimmung von I war die Tatsache, daß die Versuche der Chlorierung von cis-1,2-, trans-1,2-Dichlor- und 1,1,2-Trichlor-cyclohexan *nicht* zu I führten. Bei der Weiterhalogenierung von I entsteht  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan (X der Konfiguration 1e a 2e 4e a 5e)<sup>7</sup> in guter Ausbeute (Vers. 3). X konnten wir neben *Hexachlorcyclohexan vom Schmp. 109 bis 110°* (II) und *Heptachlorcyclohexan vom Schmp. 119 bis 120°* (III) auch aus Chlorierungsprodukten des  $\beta$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexans vom Schmp. 227 bis 228° (XI)<sup>8</sup> isolieren, wenn XI auf Ersatz von 3 H chloriert wurde (Vers. 4). *Hexachlorcyclohexan vom Schmp. 109 bis 110°* (II) läßt sich in besserer Ausbeute (zirka 7%) und ohne Anwendung von chromatographischer Absorption aus Chlorierungsprodukten des  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexans vom Schmp. 174° (IX) gewinnen<sup>6a</sup>. Chloriert man IX zu stark, so ist die Ausbeute an II geringer, da II verhältnismäßig leicht in *Heptachlorcyclohexan vom Schmp. 119 bis 120°* (III) übergeht, das dann in den höhersiedenden Fraktionen der IX-Chlorierungen zu finden ist<sup>3</sup> (Vers. 5). Reines III stellten wir in einer Ausbeute bis zu 65% durch Chlorierung von II im offenen Gefäß her (Vers. 6).  $\alpha$ -1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 150° konnten wir bisher *nicht* aus II-Chlorierungsprodukten

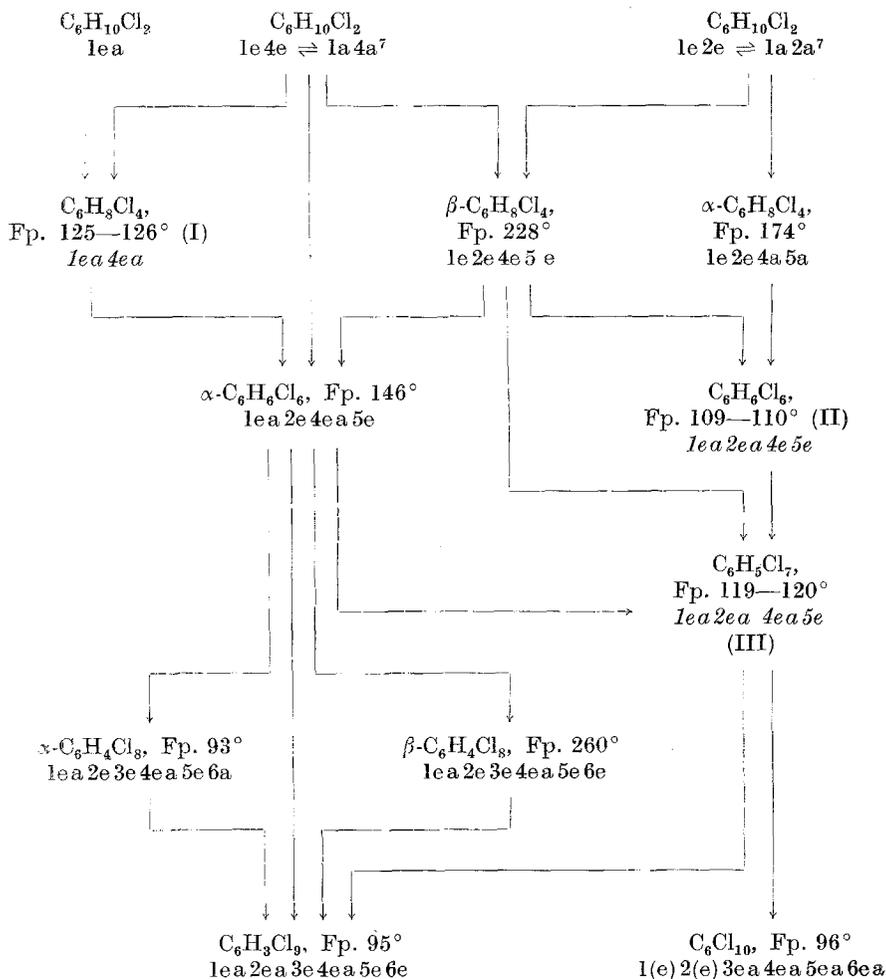
<sup>6</sup> R. Riemschneider, a) Mitt. XXXI (mit D. Lamparsky), Mh. Chem. 85, 453 (1954); b) Mitt. XII, Ann. Chem. 576, 94 (1952); c) Mitt. VI, Z. Naturforsch. 6 b, 339 (1951) und Mitt. XXVII, Mh. Chem. 84, 512 (1953); d) Mitt. XVI, Mh. Chem. 83, 1281 (1952); e) Mitt. XXXVIII, Mh. Chem. 85, 417 (1954) und Mitt. XXV, Z. Naturforsch. 8 b, 161 (1953); f) Mitt. VIII, Z. Naturforsch. 7 b, 125 (1952); Mitt. XIX (mit O. Mater und P. Schmidt), Mh. Chem. 85, 1234 (1953) und Mitt. X, Mh. Chem. 83, 394 (1952); g) Mitt. XXXIII (mit S. Bäker und J. T. Shimozawa), Z. Naturforsch. 9 b, 799 (1954).

<sup>7</sup> Über Bezeichnungen und graphische Darstellungen von Sessel-Konfigurationen vgl. Mitt. XXX, Österr. Chem.-Ztg. 55, 161—168 (1954). Verf. verwendet jetzt die Buchstaben e und a an Stelle von e und p, nachdem auch die Autoren nicht mehr e und p schreiben, die diese Buchstaben eingeführt haben [C. W. Beckett, K. S. Pitzer und R. Spitzer, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2488 (1947)].

<sup>8</sup> Bei der Weiterchlorierung von  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° (IX) entsteht X dagegen nicht<sup>3</sup>. Dieses Ergebnis war für unsere Untersuchungen über die Bestimmung der Konfiguration von X sehr wichtig. Vgl. Z. Naturforsch. 6 b, 48, 339 (1951) und Mitt. Physiol.-Chem. Inst. Berlin R 33, März 1949.

Tafel I.

Stufenweise Chlorierung des 1,1-, trans-1,2- und trans-1,4-Dichlor-cyclohexans über 1,1,4,4-, 1,2,4,5-Tetrachlor-, 1,1,2,2,4,5-, 1,1,2,4,4,5-Hexachlor-, 1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-, 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexane zum 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan und Dekachlor-cyclohexen.



gewinnen. Aus dem bei der Umsetzung von  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan (X) mit Chlor bis zum Ersatz von 2 H erhaltenen Öl haben wir durch chromatographische Absorption insgesamt vier Produkte abtrennen können: III und — wie bereits in Mitt. VI und XXVII dieser Reihe<sup>6c</sup> beschrieben —  $\alpha$ -,  $\beta$ -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 93° bzw. 260° und 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 95° (XIII). III liefert bei der Weiterchlorierung *im geschlossenen*

*Rohr* leichter Dekachlorcyclohexen vom Schmp. 96° als XIII (Vers. 7). Eine Übersicht über die experimentell verwirklichten Chlorierungsreaktionen (↑) vermittelt Tafel 1. Alle durch stufenweise Chlorierung erhaltenen kristallinen Substitutionsprodukte des Cyclohexans und Cyclohexens sind unter Angabe ihres Schmelzpunktes sowie der Konfigurationsbezeichnung(en) unter den Summenformeln in dieser Tafel aufgeführt. Die Bezeichnungen derjenigen Verbindungen, deren Konstitution und Konfiguration durch diese Versuche (mit)aufgeklärt werden konnte, sind durch Kursivdruck hervorgehoben. Die in Tafel 1 wiedergegebenen Versuchsergebnisse stellen ein weiteres Beispiel<sup>9</sup> für die in unserem Laboratorium durchgeführte sogenannte relative Konfigurationsbestimmung von Polyhalocyclohexanen dar.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang unsere Bemühungen, das von älteren Autoren<sup>5</sup> aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten isolierte Trichlorcyclohexan vom Schmp. 66° (IV) wiederzugewinnen, das in Analogie zum 1,3,5-Trichlor-benzol vom Schmp. 63,5° als 1,3,5-Trichlorcyclohexan bezeichnet worden ist. Auf Grund eingehender Untersuchungen (1948 bis 1954) sind wir zu dem Schluß gelangt, daß bei der Chlorierung von Cyclohexan *kein* 1,3,5-Trichlor-cyclohexan des angegebenen Schmelzpunktes gebildet wird.

Tetrachlorcyclohexan vom Schmp. 110 bis 111° (V)<sup>4</sup> konnten wir aus den Mutterlaugen, die wir beim Umkristallisieren des  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlorcyclohexans vom Schmp. 174° (IX) zurückbehielten, erneut isolieren (Vers. 8). V hat das Dipolmoment 3,18 D. Es ist wichtig, V nicht mit einem im wesentlichen bei 111 bis 113,5° schmelzenden I—IX-Gemisch zu verwechseln, das beim Umkristallisieren bestimmter I-Rohprodukte anfallen kann. Vgl. Vers. 1, letzter Absatz.

Im Rahmen der hier beschriebenen Versuche über die Chlorierung von Cyclohexan-Substitutionsprodukten haben wir (wieder) erhalten: Ein bei 124 bis 125° schmelzendes Heptachlorcyclohexan<sup>3</sup>,  $\beta$ -1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlorcyclohexan vom Schmp. 102°<sup>10</sup>, sowie ein noch nicht beschriebenes, über 100° schmelzendes Hexachlorcyclohexan, das nicht der 1,2,3,4,5,6-Reihe angehört<sup>11</sup>. Für das  $\beta$ -1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan fanden wir das Dipolmoment 1,82 D, das in guter Übereinstimmung mit dem für die Konfiguration 1e a 2e a 3e 4e 5a 6e berechneten steht.

Zinkstaub- und Alkalibehandlungen: Eine 0,01 m Lösung

<sup>9</sup> Andere Beispiele in Mitt. XXX, Österr. Chem.-Ztg. 55, 103—107 (1954), besonders Tafel 2 und 3, und Mitt. XX, Ann. Chem. 580, 191 (1953).

<sup>10</sup> Tabelle 10 der Mitt. XXX, l. c. Fußnote 7.

<sup>11</sup> Über das 7. Stereoisomere des 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans ( $\eta$  der Konfiguration 1e 2e 3e 4a 5e 6a) hat Verf. in Mitt. XXVI dieser Reihe berichtet. Hinsichtlich  $\zeta$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 89° (1e 2e 3a 4e 5a 6a) vgl. Mitt. XXIV, Mh. Chem. 84, 1068 (1953).

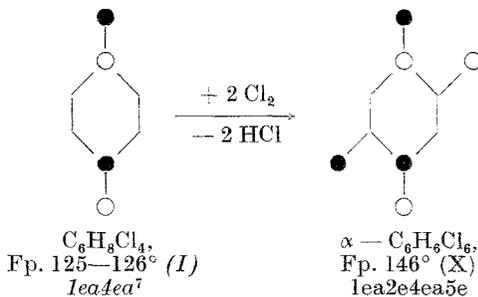
von *Tetrachlorcyclohexan* vom Schmp. 125 bis 126° (I) in 50%igem Äthanol spaltete beim Erhitzen mit Zinkstaub unter Rühren bei 80° innerhalb einer  $\frac{3}{4}$  Std. 3 Cl ab (Vers. 9). Aus dem durch I stündiges Kochen von *Hexachlorcyclohexan* vom Schmp. 109 bis 110° (II) mit Zinkstaub in Methanol erhaltenen Reaktionsprodukt konnte *Tetrachlorcyclohexan* vom Schmp. 107 bis 108° (VI) in einer Ausbeute von 90% isoliert werden (Vers. 10). Die Abspaltung von 2 Cl wurde argentometrisch bestimmt. Bei etwas höherer Temperatur, und zwar durch Kochen mit Zinkstaub in Äthanol, ließ sich VI in *Dichlorcyclohexadien* (VII) überführen; bei der Chlorierung von VII in Eisessig resultierte wieder VI, bei der Bromierung von VII entstand ein *Dibromdichlorcyclohexan*-(1) vom Schmp. 102 bis 104° (VIII) (Vers. 11). Das Verhalten von I, II, III und VI gegenüber Alkali wurde präparativ und quantitativ untersucht. Als Reaktionsprodukte erhielten wir aus I: 1,4-Dichlorcyclohexadien-(1,4) vom Schmp. 62 bis 63°, aus II: 1,2,4-Trichlorbenzol, aus III: 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol vom Schmp. 140°, aus VI: o-Dichlorbenzol (Vers. 12a bis d).

Die Abspaltung von 3 HCl aus I erreichten wir durch zirka 6stündiges Kochen von I mit 2 n methanol. Kalilauge; II spaltete bei 40° in 2 n methanol.-aceton-Kalilauge (Methanol: Aceton = 2:1) in zirka 35 Min. 3 HCl ab, III bei 22° in einer 0,1 n methanol. Kalilauge in zirka 35 Min. II ist wesentlich stabiler gegenüber Alkali als  $\alpha$ -,  $\beta$ -1,1,2,4,4,5-,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - und  $\zeta$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan. In einer Pufferlösung vom pH 9 bis 9,5 spaltete III bei Zimmertemperatur in 1 Std. nur etwa  $\frac{1}{3}$  der HCl-Menge ab, die unter gleichen Bedingungen aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan frei wurde<sup>6g</sup>.

### Diskussion der Versuchsergebnisse.

*I* ist das 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1e4e4e<sup>6a</sup>. I konnte aus 1,1- und 1,4-Dichlor-, nicht aber cis-1,2-, trans-1,2-Dichlor- und 1,1,2-Trichlor-cyclohexan-Chlorierungsprodukten abgetrennt werden und läßt sich bei der Weiterhalogenierung glatt in  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan (1e4e4e4e5e) überführen. In das Hexachlorcyclohexan-Isomere der Konfiguration 1e4e4e4e5e können von den Tetrachlor-cyclohexanen mit dem Dipolmoment Null bzw. fast Null (Tabelle 1) nur die Konfigurationen 1e4e4e, 1e2e4e5e und 1e2a4e5a übergehen, von denen 1e2e4e5e und 1e2a4e5a wegen des Fehlens einer bereits bewiesenen (Vers. 2) CCl<sub>2</sub>-Gruppe ausscheiden; überdies ist 1e2e4e5e schon für das hochschmelzende  $\beta$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vergeben<sup>6d</sup>. In Übereinstimmung mit der hohen Symmetrie von I (gefundenes Dipolmoment fast Null<sup>6d</sup>) stehen: seine außerordentliche Beständigkeit beim Erhitzen im offenen Gefäß auf 200° und seine hohe Alkalistabilität. — Für die Anwesenheit von ein bzw. zwei CCl<sub>2</sub>-Gruppen spricht die Abspaltung von 3 Cl bei der Behandlung von I mit Zink-

staub: Auch aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon lassen sich unter ähnlichen Bedingungen 3 Cl abspalten ( $\rightarrow C_6H_5O_2Cl$  vom Schmp. 123 bis  $124^\circ$ )<sup>6e</sup>. Auf Grund des Verhaltens von I gegenüber Zinkstaub (weder Abspaltung von 2 Cl noch 4 Cl) können die Konfigurationen 1e2a4e5a und 1e2e4e5e nochmals ausgeschlossen werden, ebenso die Konfiguration 1e2a3a4e mit dem relativ kleinen Dipolmoment 0,93.



II ist das 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan der Konfiguration 1ea2ea4e5e<sup>6a</sup>. Auf Grund der Entstehung von II aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (nicht aber aus I) waren für die Konstitution von II folgende Stellungen der Cl-Atome in Betracht zu ziehen: 1,1,2,2,4,5, 1,1,2,3,4,5, 1,1,2,3,4,6, 1,1,2,3,5,6, 1,1,2,4,4,5, 1,1,2,4,5,5 und 1,2,3,4,5,6. Eine primäre Abspaltung von 2 Cl unter Bildung eines Tetrachlor-cyclohexens ist auf Grund der bisherigen Erfahrungen nur aus den Konstitutionen 1,1,2,2,4,5, 1,1,2,3,4,5, 1,1,2,3,4,6, 1,1,2,3,5,6 und 1,1,2,4,5,5 zu erwarten. Ein Isomeres der Reihe 1,1,2,4,4,5 bzw. 1,2,3,4,5,6 hätte 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) bzw. Benzol liefern müssen. Da sich das isolierte Tetrachlorcyclohexen vom Schmp. 107 bis  $108^\circ$  (VI) als 1,2,4,5-Isomeres identifizieren ließ, können die Cl-Atome in II nur die Stellung 1,1,2,2,4,5 haben (Tabelle 2).

Die Konstitutionsbestimmung von VI erfolgte auf Grund seines Verhaltens gegenüber Zinkstaub [ $\rightarrow$  1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (= VII)] und Alkali ( $\rightarrow$  o-Dichlorbenzol) und der Inaktivität seiner Doppelbindung gegenüber Halogenen und Oxydationsmitteln. Von den aus 1,1,2,2,4,5-, 1,1,2,3,4,5-, 1,1,2,3,4,6-, 1,1,2,3,5,6- und 1,1,2,4,5,5-Hexachlor-cyclohexanen theoretisch formulierbaren Tetrachlorcyclohexenen (Tabelle 2) war für VI wegen seiner Inaktivität nur das 1,2,4,5-Isomere mit einer  $-CCl=CCl-$ Gruppierung in Betracht zu ziehen, da Tetrachlor-cyclohexene der Gruppierung  $-CH=CH-$  oder  $-CCl=CH-$  (Tabelle 2, Hfd. Nr. 2 bis 5) ebenso wie Isomere des 3,4,5,6-Tetrachlor- und des 1,3,4,5,6-Pentachlor-cyclohexens-(1)<sup>6f</sup> Chlor addieren und zu chlorierten Dicarbonsäure oxydierbar sein müßten. In Übereinstimmung damit steht, daß aus VI bei der Behandlung mit Alkali o-Dichlorbenzol resultiert

(Vers. 12d), das durch Überführung in das 1-Nitro-3,4-dichlor-benzol vom Schmp. 43° identifiziert werden konnte, und daß VI mit Zinkstaub nochmals 2 Cl-Atome abspaltet unter Bildung von 1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (= VII); VII bildet bei der Chlorierung VI zurück und liefert bei der Bromierung 4,5-Dibrom-1,2-dichlor-cyclohexen-(1) (= VIII)

Tabelle 1. Tetrachlorcyclohexan-Konfigurationen mit dem Dipolmoment Null bzw. fast Null.

Laufende Nummer	Konfiguration	Dipolmoment berechnet
1	1ea2a4e*	0,48
2	1ea3e5e	0,11
3	1ea4ea	0
4	1e2e4e5e	0
5	1e2a4e5a	0

(Vers. 11b). Aus VIII entsteht bei der Alkalibehandlung ebenfalls o-Dichlorbenzol (Vers. 12d).

Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexans sind: 1ea2ea4e5e\*, 1ae2ae4a5a\* sowie 1ea2ea4e5a\* (Tabelle 3, lfd. Nr. 1). Da II durch Chlorierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1e2e4a5a und 1e2e4e5e hergestellt worden ist, kommt nur 1ea2ea4e5e in Betracht. 1ae2ae4a5a scheidet überdies wegen der zwei meta-Stellungen a-gebundener Cl-Atome als instabilere Konfiguration<sup>12</sup> aus.

Im Einklang mit der 1ea2ea4e5e-Konfiguration von II stehen auch die mit einem unserer II-Präparate von *Y. Morino* und *J. T. Shimozawa*, Tokio, angestellten Dipolmomentmessungen: Für 1ea2ea4e5e (Cl) berechnet: 0,21 D, für II gefunden: 0,65 D.

III ist das 1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexan der Konfiguration 1ea2ea4ea5e<sup>6g</sup>. Unter den für III auf Grund seiner Entstehung aus II zu diskutierenden Konfigurationen 1ea2ea4ea5e, 1ea2ea3e4e5e und 1ea2ea3a4e5e (Tabelle 3) scheidet die beiden zuletzt genannten wegen der Bildung von 1,2,4,5-Tetrachlor-benzol bei der Alkalibehandlung von III aus. Gegen 1ea2ea3a4e5e spricht außerdem die Isolierung des

Tabelle 2. Durch Abspaltung 2 benachbarter Cl-Atome aus Hexachlorcyclohexanen entstehende Tetrachlor-cyclohexene.

Lfd. Nr.	X-Hexachlor-cyclohexan X	X-Tetrachlor-cyclohexen-(1) X
1	1,1,2,2,4,5	1,2,4,5 4,4,5,5
2	1,1,2,3,4,5	1,3,4,5 3,3,5,6 3,4,4,6 3,4,5,5
3	1,1,2,3,4,6	1,3,4,6 1,4,5,6 3,3,4,6 3,4,4,5
4	1,1,2,3,5,6	1,3,5,6 3,3,4,5
5	1,1,2,4,5,5	1,4,5,5

<sup>12</sup> Vgl. Mitt. XXX, 1. c. Fußnote 7.

Tabelle 3. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1,1,2,2,4,5-Hexachlor- und des 1,1,2,2,3,4,5- und 1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexans<sup>7, 13</sup>.

Lfd. Nr.	„Körper“	„Gegenkörper“	Anzahl der meta-a-Stellungen <sup>12</sup>
1	1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan		
	1e a 2e a 4e 5e* 1e a 2e a 4e 5a* <sup>14</sup>	1a e 2a e 4a 5a*	0 : 2
2	1,1,2,2,3,4,5-Heptachlor-cyclohexan		
	1e a 2e a 3e 4e 5e*	1a e 2a e 3a 4a 5a*	0 : 4
	1e a 2e a 3e 4e 5a*	1a e 2a e 3a 4a 5e*	1 : 2
	1e a 2e a 3e 4a 5e*	1a e 2a e 3a 4e 5a*	1 : 2
	1e a 2e a 3a 4e 5e*	1a e 2a e 3e 4a 5a*	1 : 3
3	1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexan		
	1e a 2e a 4e a 5e*	1a e 2a e 4a e 5a*	1 : 2

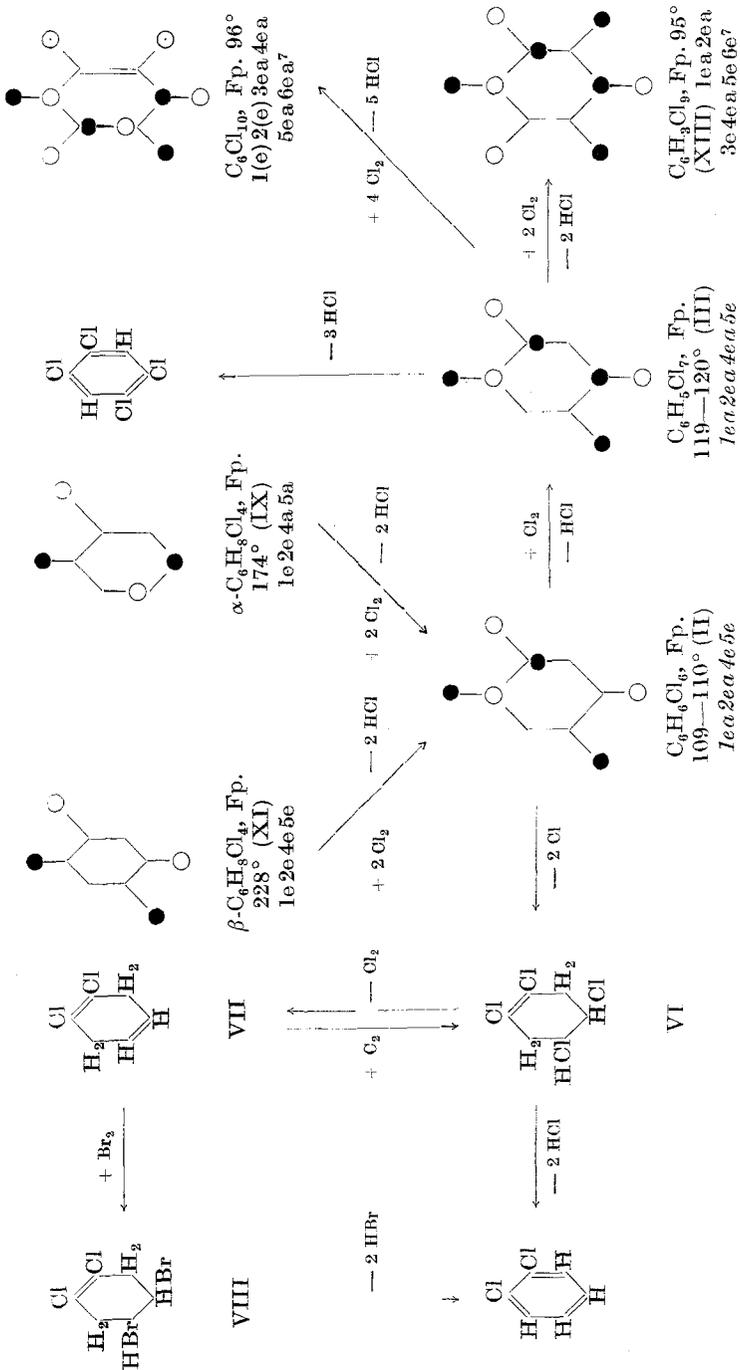
Enneachlorcyclohexans der Konfiguration 1e a 2e a 3e 4e a 5e 6e aus III-Chlorierungsprodukten. Die Tatsache, daß I das alkalistabilste der bisher bekannten Heptachlorcyclohexane ist, entspricht dem Alkaliverhalten anderer rel. symmetrisch gebauter Polyhalocyclohexane mit CCl<sub>2</sub>-Gruppen<sup>15</sup>. Als weiterer Beweis für die auf Grund aller angestellten Versuche und Überlegungen für III ausschließlich in Betracht zu ziehende 1e a 2e a 4e a 5e-Konfiguration lassen sich auch die mit einem III-Präparat durchgeführten Dipolmomentmessungen anführen: Für 1e a 2e a 4e a 5e (Cl) berechnet: 0,82 D, für III gefunden: 0,69 D.

Beim Vergleich der Konstitution aller zur Zeit bekannten kristallinen Cyclohexan-Chlorierungsprodukte (Tafel 1) fällt auf, daß bei den C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>- und dem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>-Isomeren die Substitution in den Stellungen 1,4 bzw. 1,2,4,5 erfolgt ist, also CH<sub>2</sub>-Gruppen zugunsten der Ausbildung von CCl<sub>2</sub>-Gruppen intakt geblieben sind. Kristallisierte Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit Cl-Atomen an *allen* C-Atomen erhielten wir erst, wenn die Cl-Zahl 8 oder 9 erreicht war: α-, β-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub><sup>4, 6b, 6c</sup>. Aus 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109

<sup>13</sup> Entnommen unserem Sessel-Konfigurationskatalog für Cyclohexan-Substitutionsprodukte mit einem bis zwölf untereinander gleichen Substituenten (Mitt. XXI).

<sup>14</sup> Geht bei Konversion ins Spiegelbild über.

<sup>15</sup> Mitt. III, Z. Naturforsch. 5 b, 307 (1950).



bis 110° resultierte bei Chlorierung nicht ein 1,1,2,2,3,4,5-Heptachlorcyclohexan-Isomeres (Tabelle 3) oder aber bei 150° schmelzende  $\alpha$ -1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan (1e a 2se a 3e 4e 5e 6e), sondern 1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexan (1e a 2e a 4e a 5e) als Hauptprodukt. Für die bevorzugte Ausbildung von Cyclohexan-Substitutionsprodukten mit Cl in 1,2,4,5-Stellung spricht auch die gute Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrachlor-benzol, die wir bei der thermischen Zersetzung öligler Cyclohexan-Chlorierungsprodukte der Cl-Zahl 6 oder 7 erhielten. Angesichts aller dieser Tatsachen ist die Bildung der zum Teil sehr gut kristallisierenden Stereoisomeren des 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans bei der Cyclohexan-Chlorierung verhältnismäßig unwahrscheinlich. In Übereinstimmung damit steht, daß wir das theoretisch aus  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (IX = 1e 2e 4a 5a) zu erwartende  $\alpha$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (1e 2e 3e 4e 5a 6a) bei keinem der in den Jahren 1948 bis 1954 in unserem Laboratorium durchgeführten zahlreichen IX-Chlorierungen erhalten haben (ebenso auch nicht die Isomeren  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ ). Im Einklang damit sind auch die von *E. L. Delvaux* an Cyclohexan-Chlorierungsprodukten angestellten infrarotspektroskopischen Untersuchungen<sup>16</sup>. Die Frage, ob sich 1,2,3,4-Tetrachlor-cyclohexane bei der Weiterhalogenierung entsprechend verhalten, wird zur Zeit von uns geprüft. Die Tatsache, daß  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan (X) bei der Chlorierung von 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (= I) entsteht, ist für die Gewinnung von X aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten wichtig. Die in Mitt. II<sup>3</sup> dieser Reihe gemachten Angaben behalten ihre Gültigkeit, da ja I beim Abfiltrieren des ausfallenden  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexans in Lösung bleibt (vgl. Vers. 1).

### Experimenteller Teil.

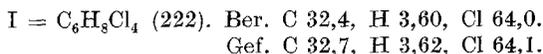
(unter Mitarbeit von *J. Nickchen*, *D. Lamparsky*, *W. Müller* und *D. M. Kah*).

#### 1. Isolierung des 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexans vom Schmp. 125 bis 126° (= I) aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten.

Zur Gewinnung von I chlorierten wir — ähnlich wie in Mitt. XI<sup>4</sup> und XII<sup>6b</sup> dieser Reihe beschrieben worden ist — 1260 g Cyclohexan (= 15 Mol), die sich in einem 2-l-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler befanden, bei 18 bis 25° (Außenkühlung mit fließendem Wasser) und Belichtung mit einer 200-W-Lampe. Nach 70 Stdn. konnten die ersten 185 g Rohprodukt des  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexans (IX) abfiltriert werden. Es ist wichtig, die Chlorierungsgeschwindigkeit nicht zu hoch zu wählen. Vgl. Mitt. XII. Nach Entfernung gelöster Gase durch Hindurchsaugen getrockneter Luft betrug das Gewicht des Reaktionsproduktes 2640 g. Der berechneten Trichlorstufe entsprechen 2813 g, das heißt im vorliegenden Falle war diese Stufe erreicht (2640 + 185 = 2825 g). Dann wurde täglich je 6 Stdn. bei 18 bis 25° chloriert und jedesmal von ausgefallenem

<sup>16</sup> Vgl. Mitt. VIII, l. c. Fußnote 6f.

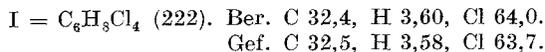
IX-Rohprodukt abfiltriert (vgl. auch Vers. 8). Aus den in 5 Tagen abgessaugten 511 g Rohprodukt erhielten wir nach Umkristallisieren aus Methanol und Trichlor-äthylen 257 g reines  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° (= IX). Aus den größtenteils vom IX befreiten öligen Chlorierungsprodukten (2710 g) wurden bei 0,6 bis 0,8 mm die niedersiedenden Chlorierungsprodukte (75 bis 95°) abdestilliert, und zwar unterwarfen wir, um bequem arbeiten zu können, die 2710 g in 10 Portionen der Destillation; aus je 270 g wurden die 3 Fraktionen abdestilliert: 75 bis 85°, 86 bis 90° und 91 bis 95°. Meist zeigten sich bereits während der Destillation im Kühler Kristalle (I-Rohprodukt). Es ist sehr zweckmäßig, die Destillation zu unterbrechen, wenn sich im Kühler größere Mengen von I-Kristallen gesammelt haben, und die Kristalle sofort abzutrennen; denn aus solchen während der Destillation abgeschiedenen Kristallen läßt sich durch Umkristallisieren aus Methanol sehr viel leichter reines I erhalten als aus den Kristallen, die sich beim Stehen der in der Vorlage gesammelten Fraktionen im Kühlschrank abgeschieden haben. Gesamtausbeute an I-Rohprodukt vom Schmp. 123 bis 125° betrug 68,5 g, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Diese Arbeitsweise ist eine Verbesserung der in Mitt. XI<sup>4</sup> und XXXI<sup>6a</sup> gegebenen Vorschriften.



Wenn wir diejenigen I-Rohprodukte vom Schmp. 110 bis 122°, die sich aus den zwischen 75 und 95° übergegangenen Fraktionen bei zweitägigem Stehen abgeschieden hatten, aus Trichloräthylen und Methanol fraktioniert kristallisierten, gelangten wir nicht nur zu reinem I, sondern noch zu einem im wesentlichen zwischen 111 und 113,5° schmelzenden „Tetrachlorcyclohexan“, das aus I und  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° besteht.

2. *1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (= I) aus 1,1-Dichlor-cyclohexan.*

In 16,8 g 1,1-Dichlor-cyclohexan vom Sdp. 51 bis 54° bei 14 mm<sup>4</sup> wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung und Belichtung mit einer 200-W-Lampe im Laufe von 2½ Stdn. 7,7 g Chlor eingeleitet (Wägung nach Durchsaugen trockener Luft zur Entfernung gelöster Gase). Da sich beim Stehen im Kühlschrank keine Kristalle ausschieden, wurde bei 1 mm in die Fraktionen 60 bis 75°, 75 bis 90° und 90 bis 100° zerlegt. Nach Siedebereich wäre I in der letzten Fraktion zu erwarten (Vers. 1). Als nach 2 Monaten noch immer keine Kristallisation wahrnehmbar war, wurden die Fraktionen (nach Entfernung des zugesetzten Methanols) wieder vereinigt und unter Belichtung und Kühlung mit fließendem Wasser erneut chloriert. Nach 2 Stdn. betrug die Gewichtszunahme 5 g (das entspricht einer Substitutionsstufe von etwa 5,5 H-Atomen durch Chlor). Dann wurde bei 0,8 mm destilliert: 85 bis 95° (2,0 g I-Kristalle), 95 bis 105° (6,0 g), 105 bis 115° (4,7 g), 115 bis 124° (5,5 g). Zu Beginn der Destillation schieden sich sofort I-Kristalle im Kühler aus, die gesammelt und aus Methanol umkristallisiert wurden. Mischschmp. des isolierten I mit einem auf anderem Wege hergestellten I-Präparat: 124 bis 125°.



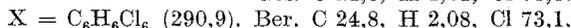
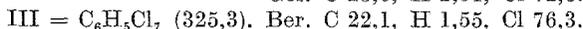
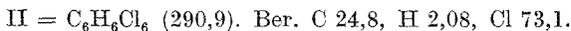
3.  $\alpha$ -1 1 2 4 4 5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 146° (X) aus  
1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (= I).

In eine Lösung von 1,4 g Chlor in 20 ml  $\text{CCl}_4$  wurden 2,2 g I eingetragen. Unter dem Einfluß von Sonnenlicht begann sich alsbald unter Erwärmung HCl zu entwickeln. Erst nach Ingangkommen der Reaktion wurde mit Eiswasser gekühlt. Nach etwa 60 Min. war die Lösung entfärbt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Einstellen in Eis-Kochsalz-Mischung: 2,1 g. Durch Umkristallisieren aus Methanol und Trichloräthylen erhielten wir X. Mischschmp. mit einem auf anderem Wege<sup>3</sup> hergestellten X-Präparat: 144 bis 145°.

4. Chlorierung von  $\beta$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 228° (XI).

In eine Suspension von 10 g XI wurde unter Rühren, Außenkühlung mit Wasser und Belichtung für 25 bis 40 Min. ein nicht zu langsamer Chlorstrom eingeleitet. Die eigentliche Reaktion ist an einem Aufperlen des Kolbeninhaltes zu erkennen. Dann wurde der Chlorstrom verlangsamt, das kräftige Rühren jedoch noch 35 Min. fortgesetzt. Nach beendeter Chlorierung saugten wir zur Entfernung gelöster Gase zunächst Luft durch die Lösung und zogen  $\text{CCl}_4$  im Vak. ab. Die von drei Ansätzen zurückbleibenden Öle wurden vereinigt und bei 1,5 mm überdestilliert: 120 bis 145° (43 g).

a) Das Öl wurde in Portionen von 5 g weiterverarbeitet, indem 5 g in 50 ml Petroläther-Nitromethan aufgenommen und nach der Methode von L. L. Ramsey und Mitarb.<sup>17</sup> auf Kieselsäure chromatographiert wurden. Nachdem die Lösung des XI-Chlorierungsproduktes in die Chromatographiersäule gegeben worden war, eluierten wir mit einer mit Nitromethan gesättigten Petrolätherlösung 18 Fraktionen à 25 ml, die nach Abdampfen des Lösungsmittels gewogen und untersucht wurden. Die ersten 8 Fraktionen konnten verworfen werden. Die folgenden 9 bis 13 enthielten Öle, aus denen beim erneuten Durchschicken durch eine Säule ein Heptachlorcyclohexan isoliert werden konnte, das nach Umkristallisieren aus verd. Methanol bei 118 bis 120° schmolz (= III). Die Fraktionen 14 bis 18 ergaben Kristalle, die durch Umkristallisieren in die beiden Hexachlorcyclohexan-Isomeren vom Schmp. 146° und 109 bis 110° (= X und II) zerlegt werden konnten.



b) Auch durch fraktionierte Umkristallisation ließen sich II, III und X aus 43 g XI-Chlorierungsprodukt gewinnen. Das Öl wurde bei 1,5 mm zunächst in 4 Fraktionen zerlegt: 120 bis 125°, 126 bis 132°, 133 bis 142°, 143 bis 147°; die ersten beiden wurden mit den gleichen Volumina Methanol versetzt und ebenso wie die beiden höhersiedenden im Kühlschrank aufbewahrt. Aus Fraktion 1 und 2 schieden sich nach 2 bis 3 Tagen Kristalle von II und X ab, auf Fraktion 3 und 4 nach 2 Wochen Kristalle von III. II scheidet sich aus methanol. Lösungen oft besser ab, wenn einige Tropfen Wasser hinzugefügt werden.

<sup>17</sup> J. Assoc. Agric. Chemists 1946, 337. Vgl. auch Mitt. XX, l. c. Fußnote 9.

5. *1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 119 bis 120° (= III) aus Chlorierungsprodukten des  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexans vom Schmp. 174° (IX).*

Die jeweils am höchsten siedenden Fraktionen (4. Fraktion) einer größeren Anzahl der in Mitt. XXXI<sup>6a</sup> beschriebenen IX-Chlorierungen wurden vereinigt und (nach Entfernung eventuell zugesetzten Methanols) destilliert. Von 165 g gingen bei 1,5 mm über:

Fraktion A: 115 bis 124°, 30,5 g, daraus 0,7 g II-Rohprodukt;  
Fraktion B: 125 bis 129°, 43,5 g;  
Fraktion C: 130 bis 134°, 50,5 g, daraus 2,6 g III-Rohprodukt;  
Fraktion D: 135 bis 145°, 30,5 g, daraus 1,0 g III-Rohprodukt;  
Rückstand: 3,5 g.

Nach Animpfen der im Kühlschrank aufbewahrten Fraktionen C und D mit einem gemäß Vers. 6 hergestellten III-Präparat schieden sich nach mehreren Tagen Kristalle ab: 2,6 g vom Schmp. 114 bis 117° und 1 g vom Schmp. 116 bis 118°, die gemeinsam aus verd. Methanol zu III vom Schmp. 119 bis 120° umkristallisiert wurden. Aus Fraktion A fielen nach 3wöchigem Stehen im Kühlschrank II-Kristalle aus (0,7 g).

III = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub> (325,3). Ber. C 22,1, H 1,55, Cl 76,3.  
Gef. C 22,0, H 1,48, Cl 76,1.

6. *1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 119 bis 120° (= III) aus 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (= II).*

1,3 g II wurden unter Eiskühlung in eine Lösung von 0,7 g Chlor in 3,5 ml CCl<sub>4</sub> eingetragen. Die Suspension wurde unter Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser 2 bis 3 Stdn. dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dieser Zeit war die Lösung entfärbt und klar. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhielten wir 0,9 g Kristalle vom Schmp. 111 bis 115° (= 61% d. Th.). Nach 2maligem Umkristallisieren aus wenig Methanol oder verd. Methanol schmolz das III-Präparat bei 119 bis 120°.

III = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub> (325,3). Ber. C 22,1, H 1,55, Cl 76,3.  
Gef. C 22,2, H 1,55, Cl 75,9.

Eine Mischung aus II und III beginnt ab zirka 80° zu schmelzen.

7. *Chlorierung von 1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 119 bis 120° (= III).*

a) Im offenen Gefäß: 0,5 g III wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz in eine Lösung von 0,3 g Chlor in 4 ml CCl<sub>4</sub> eingetragen. Nach 6stünd. Belichtung mit der UV-Lampe war die Lösung immer noch nicht entfärbt. Der nach Abdunsten des CCl<sub>4</sub> erhaltene Rückstand ergab nach Anreiben mit Methanol 0,3 g III-Rohprodukt vom Schmp. 114 bis 117°.

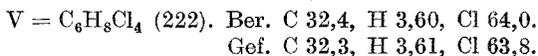
b) Im Einschlußrohr: 1,5 g III in 1 ml CCl<sub>4</sub> und 3,7 g Chlor wurden im Einschlußrohr 14 Tage dem Sonnenlicht bzw. diffusem Tageslicht ausgesetzt. Am 3. Tage war der Rohinhalt homogen geworden. Nach 14 Tagen wurde das Rohr geöffnet. Nachdem überschüssiges Chlor verdampft war, erstarrte der Rückstand. Umkristallisation aus Methanol lieferte 0,25 g Dekachlorcyclohexen vom Schmp. 95 bis 96° (XII), das beim Mischen mit einem aus Hexachlorbenzol hergestellten XII-Präparat keine Schmelzpunktdepression gab.

Beim Arbeiten wie unter b) angegeben, erhielten wir 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 95° (XIII) wenn das Rohr nach 4 Tagen geöffnet wurde. — Ein Gemisch aus XII und XIII schmolz unter 88°.

8. *Tetrachlorcyclohexan vom Schmp. 110 bis 111° (V) aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten<sup>4</sup>.*

700 g des bei der Chlorierung von Cyclohexan ausfallenden  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (IX)-Rohproduktes (vgl. Vers. 1 und Mitt. XI<sup>4</sup> bzw. XII<sup>6b</sup>) wurden mit zirka 500 ml Methanol ausgeschlämmt und nach 24 Stdn. abgesaugt. [Aus dem Ungelösten erhielten wir durch Umkristallisieren aus Trichloräthylen und Methanol reines IX (Vers. 1).] Die abgesaugte und in einigen Fällen etwas eingeengte methanol. Lösung wurde im Scheidetrichter mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wobei sich ein Öl (240 bis 300 g) abschied, das vom Wasser getrennt, zur Entfernung von in kleiner Menge noch suspendiertem IX abgesaugt und getrocknet wurde. Durch Destillation bei 1,5 mm zerlegten wir 280 g Öl in die Fraktionen: 75 bis 90° (124 g), 90 bis 100° (66 g), 100 bis 105° (41 g), 105 bis 112° (30 g); Rückstand: 10,5 g.

Aus der 4. Fraktion hatten sich nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank Kristalle sehr öligler Konsistenz abgeschieden, die abgenutscht wurden. Umkristallisieren aus Heptan ergab: 2 g V vom Schmp. 110—111°. Mischschmp. mit einem 1950 hergestellten V-Präparat: 110°.



Manchmal beobachteten wir beim Umkristallisieren der abgeschiedenen Kristalle noch die Abscheidung kleiner Mengen IX.

V ist *nicht* ähnlich dem in Vers. 1 erwähnten „Tetrachloreyclohexan“ vom Schmp. 111 bis 113,5°.

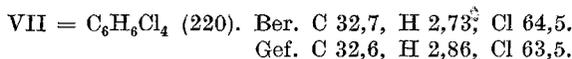
9. *Dehalogenierung vom 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (= I).*

Zu 25 ml einer 0,01 m Lösung vom I in 50%igem Äthanol wurden bei 80° (Thermostat) unter Rühren 0,5 bis 0,6 g Zinkstaub gegeben. Die nach 15, 30 und 45 Min. abgespaltene Halogenmenge wurde in je 1,0 ml entnommener Reaktionslösung argentometrisch bestimmt. Vorlage: 1,0 ml 0,1 n AgNO<sub>3</sub>; Verbrauch an 0,1 n NH<sub>4</sub>SCN: 0,88 ml, 0,79 ml bzw. 0,70 ml entsprechend einer Cl-Abspaltung von 1,2, 2,1 bzw. 3 Cl-Atomen nach 15, 30 bzw. 45 Min. Die angewandten Versuchsbedingungen waren genau standardisiert. Nähere Angaben über die von uns entwickelte Methode zur quantitativen Zinkstaubbehandlung von Halogenkohlenwasserstoffen werden an anderer Stelle gemacht werden.

10. *1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan-(1) vom Schmp. 107 bis 108° (= VI) aus 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (= II).*

1,7 g II wurden mit 3 g Zinkstaub in 20 ml Methanol 1 Std.<sup>18</sup> am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde noch heiß filtriert, der Zinkstaub mit wenig Methanol ausgekocht und filtriert. Das Gesamtfiltrat versetzten wir mit 30 ml Wasser, filtrierten den ausgefallenen flockigen Niederschlag ab und lösten in Eisessig. Zur Eisessiglösung wurde dann tropfenweise solange Wasser hinzugefügt, bis eine dauernde Trübung auftrat. Allmählich kristallisierten

Nadelchen, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol bei 107 bis 108° schmolzen. Ausbeute: 1,2 g VI = 90% d. Th.

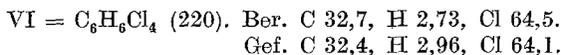


Mischschmp. von II und VI ergab eine starke Depression: 75 bis 90°.

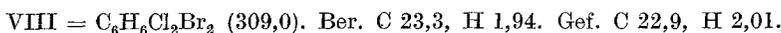
11. *1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (= VII) aus 1,2,4,5-Tetrachlorcyclohexen-(1) vom Schmp. 107 bis 108° (= VI) und Identifizierungsversuche.*

1,1 g VI wurden mit 2,5 g Zinkstaub in 15 ml 94%igem Äthanol 2 Stdn.<sup>18</sup> am Rückfluß erhitzt. Es wurde wie üblich aufgearbeitet, jedoch schieden sich nach Zusatz von Wasser zur alkohol. Lösung Öltropfen neben einem voluminösen Niederschlag aus. Die Lösung des Niederschlages in Eisessig brachte nach tropfenweisem Wasserzusatz auch hier Öltropfen zur Abscheidung. Zur Identifizierung wurde das abgetrennte ölige 1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (= VII) chloriert, bromiert und der Elementaranalyse unterworfen:

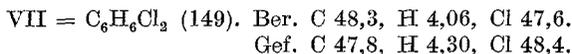
a) *Chlorierung*: Einige Öltropfen von VII wurden unter Kühlung mit Eiswasser tropfenweise mit einer Lösung von Chlor in  $\text{CCl}_4$  versetzt, solange jedesmal rasche Entfärbung eintrat. Dann wurde das Lösungsmittel abgedunstet. Es konnten Nadeln erhalten werden, die nach Umkristallisieren bei 107 bis 108° schmolzen und keine Schmelzpunktsdepression mit VI zeigten.



b) *Bromierung*: Bei tropfenweiser Zugabe einer verdünnten Brom-Eisessig-Lösung zu dem in Eisessig gelösten Öl von VII schieden sich unter sofortiger Entfärbung Kristalle aus. Die Zugabe der Bromlösung wurde solange fortgesetzt, bis sich keine Entfärbung mehr bemerkbar machte. Die abfiltrierten Kristalle schmolzen bei 100 bis 102°. Durch Umkristallisieren aus Methanol ließ sich der Schmp. auf 102 bis 104° erhöhen: 4,5-Dibrom-1,2-dichlor-cyclohexen-(1) (= VIII).



c) Das aus einem zweiten Ansatz gewonnene VII-Öl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers analysiert.



12. *Einwirkung von Alkali auf I-, II-, III- und VI-Präparate.*

a) *1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) vom Schmp. 62 bis 63° (XIV) aus 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (= I)*. 6,5 g I wurden in 220 ml einer 2 n methanol. KOH in der Wärme gelöst und 48 Stdn. bei zirka 30° sich selbst überlassen. Dann wurde 1 Std. am Rückfluß erhitzt und 120 ml Alkohol abdestilliert. Nach Zusatz von 50 ml Wasser flockte ein Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren den Schmp. 121 bis 124° zeigte. Die filtrierte Lösung wurde ausgeäthert. Aus dem nach Abdestillieren

<sup>18</sup> Die Reaktionsdauer hängt sehr von der Beschaffenheit des verwendeten Zinkstaubes ab. Entsprechendes gilt für die in Mitt. III, V, X, XIV und XX (l. c. Fußnoten 13, 6 und 9) beschriebenen Zinkstaubversuche. Vgl. auch Vers. 9.

des getrockneten Äthers verbleibenden Rückstand konnten Nadeln abgetrennt werden, die nach Umkristallisieren bei 62 bis 63° schmolzen und mit einem auf anderem Wege hergestellten XIV-Präparat<sup>15</sup> keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

b) *1,2,4-Trichlor-benzol (XV) aus 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (= II)*. 2 g II wurden 3 Stdn. mit 20 ml 2 n methanol. KOH auf dem Wasserbad am Rückfluß erwärmt und nach dem Erkalten mit 50 ml Wasser versetzt, nachdem KCl abfiltriert war. Das ausgeschiedene Öl (= XV) wurde durch Zentrifugieren vom Wasser getrennt und nach dem Trocknen nitriert, wie in Mitt. II dieser Reihe<sup>3</sup> beschrieben. Es resultierte 1,3-Dinitro-2,4,5-trichlor-benzol vom Schmp. 102,5 bis 103°.

Vor der Nitrierung waren einige Tropfen des Öles zur Bestimmung des Brechungsindex abgenommen worden. Es handelt sich um ein von Isomeren freies 1,2,4-Trichlor-benzol:  $n_D^{15}$  von reinem 1,2,4-Trichlorbenzol: 1,557,  $n_D^{15}$  des Öles: 1,559.

c) *1,2,4,5-Tetrachlor-benzol aus 1,1,2,2,4,4,5-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 119 bis 120° (= III)*. 450 mg III wurden 15 Min. mit 1 n methanol. KOH erwärmt. Nach Aufarbeitung, wie unter a beschrieben, erhielten wir 200 mg 1,2,4,5-Tetrachlor-benzol, die nach Umkristallisieren bei 140° schmolzen.

d) *o-Dichlorbenzol aus 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 107 bis 108° (= VI)*. 1,16 g VI wurden mit 50 ml 0,5 n methanol. Kalilauge auf dem Wasserbad 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung und Abdkantieren vom ausgefallenen KCl wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt, ausgeäthert und im Scheidetrichter getrennt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl (= XVI) zurück, das zur Identifizierung nitriert wurde. Wir lösten das Öl unter schwachem Erwärmen in 10 ml 100%iger HNO<sub>3</sub>. Dann wurde abgekühlt und nach 1 Std. auf Eis gegossen. Es schied sich weiße Nadeln aus, die nach Umkristallisieren aus Methanol bei 39 bis 40° schmolzen. Das so erhaltene 1-Nitro-3,4-dichlor-benzol zeigte mit einem analog aus o-Dichlorbenzol hergestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

Beim Verreiben des bei 39 bis 40° schmelzenden Nitrierungsproduktes mit 1-Nitro-2,3-dichlor-benzol, das bei höherer Temperatur aus o-Dichlorbenzol und HNO<sub>3</sub> entsteht, bildete sich ein Öl. Ebenso gab das hergestellte Präparat mit Nitrierungsprodukten des p-Dichlorbenzols und des 1,2,4-Trichlorbenzols, die bei 50 bis 55° schmolzen, beim Verreiben ölige Gemische.

Ein entsprechender Versuch mit VIII (Vers. 11 b) führte ebenfalls zu XVI bzw. 1-Nitro-3,4-dichlor-benzol vom Schmp. 39 bis 40°.

Verfasser dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Battelle Memorial Institut für Deutschland e. V.* für die Förderung der vorliegenden Arbeit.