

Neue Molekülverbindungen des β -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans

Sorin Mager*, Mihai Horn, Ionel Hopârtean
und Adrian Motiu^a

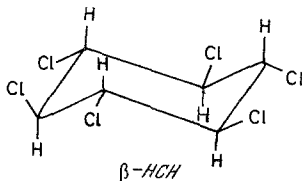
Lehrstuhl für organische Chemie, Universität „Babeş-Bolyai“,
Cluj-Napoca, Romania

(Eingegangen 27. Oktober 1977)

New Molecular Compounds of β -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane

Eight new molecular compounds between β -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (β -HCH) and some heterocyclic salts (hydrochlorides of β - and γ -picoline, 2,4,6-collidine, α, α' -bipyridine, isoquinoline, acridine, 9-phenylacridine, and 2,4,6-triphenylpyrylium perchlorate), with the molecular ratio 1:2, were synthesised and described by means of spectroscopic (IR, UV, NMR) and X-ray-diffraction methods. Some of the molecular compounds may be used for quantitative separation of the heterocyclic salts from complex mixtures.

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Trennung der Stereoisomeren des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans (HCH) bzw. der Anreicherung des bei der direkten Chlorierung des Benzols entstehenden HCH-Isomerengemisches an γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (Lindan) konnten wir kristalline, stabile Molekülverbindungen zwischen dem β -Isomeren des HCH (β -HCH, 1, Reg. Number [319-85-7], 1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β -HCH) und den Hydrochloriden bzw. Hydrobromiden von Pyridin, α -Picolin und Chinolin¹ erhalten.



Die Stöchiometrie ist in allen Fällen 1 Mol β -HCH:2 Mol Salz der heterocyclischen Base. Diese Molekülverbindungen des β -HCH, zur Zeit die einzigen in der Literatur beschriebenen, erlauben eine einfache,

^a Lehrstuhl für Mineralogie.

schnelle Trennung² und Bestimmung³ dieses Stereoisomeren im technischen *HCH*-Gemisch.

Im Sinne einer Verwertung des, auf diesem Wege in reinem Zustande leicht zugänglichen β -*HCH* einerseits, anderseits wegen des günstigen Mengenverhältnisses zum heterocyclischen Salze, untersuchten wir die Möglichkeit, andere weniger einfache heterocyclische Verbindungen aus Gemischen mit anderen Stoffklassen durch Komplexierung ihrer Salze mit β -*HCH* zu fällen. Tatsächlich konnten wir von einer Reihe stickstoffhaltiger Heterocyclen analoge Molekülverbindungen darstellen, und zwar mit den Hydrochloriden von β - und γ -Picolin, 2,4,6-Collidin, α, α' -Bipyridin, Isochinolin, 9-Phenylacridin und mit dem Hydrobromid von Acridin. Alle erwähnten heterocyclischen Basen kann man, in Form ihrer Salze (Hydrochloride und Hydrobromide) aus komplexen Gemischen auf diese Art und Weise quantitativ trennen.

Die wichtigsten Merkmale sowie die Befunde der Elementaranalyse der erhaltenen Verbindungen sind im experimentellen Teil angegeben. Aus Gründen des Vergleichs sind dort auch die entsprechenden Daten der schon bekannten Molekülverbindungen I, II und III zu finden.

Es ist zu unterstreichen, daß die Perchlorate aller erwähnten heterocyclischen Basen mit β -*HCH* keine Molekülverbindungen bilden, was mit sterischer Hinderung durch das voluminöse Anion erklärt werden kann. Wir erinnern hier daran, das auch Pyridinhydrojodid keine kristalline Molekülverbindungen mit β -*HCH* bildet¹.

Interessant ist das Verhalten dieser Molekülverbindungen Wasser gegenüber. Man stellt fest, daß ein in Wasser leicht lösliches Salz eine in Wasser instabile Molekülverbindung zur Folge hat (Molekülverbindungen I—VIII). Anderseits werden die, aus in Wasser schwer löslichen Salzen hergestellten Verbindungen nur schwer, in heißem Wasser (IX) oder gar nicht (X, XI) von Wasser zersetzt.

Alle Molekülverbindungen sind unter gewöhnlichen Bedingungen haltbar, ohne merkliche Veränderungen zu erfahren; im Gegensatz zur betonten Hygroskopität vieler Salze.

Merkwürdigerweise zersetzt sich keine Molekülverbindung durch organische Lösungsmittel, welche β -*HCH* lösen, z. B. Dioxan.

Mit dem Ziel, die Bedingungen zu bestimmen, denen eine heterocyclische Verbindung zu genügen hat, um mit β -*HCH* kristalline Molekülverbindungen zu bilden, untersuchten wir auch zahlreiche andere heterocyclische, aromatische Systeme (die Aromatizität ist eine solche Bedingung¹). Überraschenderweise konnten wir unter den üblichen Arbeitsbedingungen keine Molekülverbindungen mit den Hydrochloriden oder Hydrobromiden von 2,4-Lutidin, o-Phenanthrolin, Nicotinsäure, Chinaldinsäure und N-Phenylpyridin erhalten.

Auch die Hydrochloride einiger Alkaloide, wie Papaverin, Chinin und Nicotin, bilden keine Molekülverbindungen mit β -HCH. Es schien, daß ein unsubstituiertes oder hochsymmetrisch substituiertes aromatisches Kation genügen würde um, bei Vorhandensein eines entsprechenden Anions, mit β -HCH kristalline Molekülverbindungen einzugehen.

Leider aber bildet das heptagonale Tropyliumchlorid die erwartete Molekülverbindung nicht, was das Vorhändensein von, an das hexagonale Kation gebundene, Symmetriefaktoren wahrscheinlich macht.

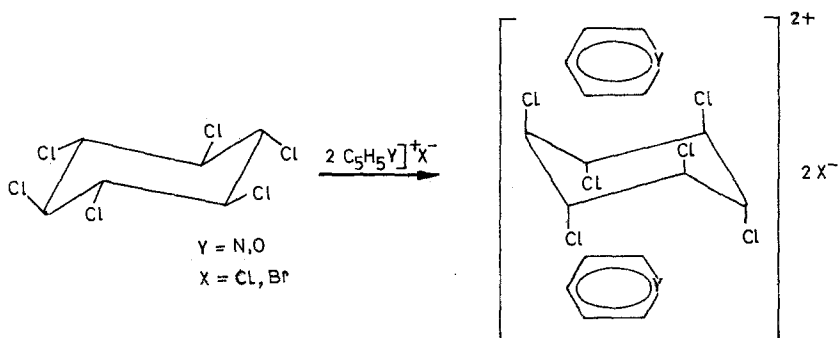


Abb. 1

Unsere Untersuchungen schlossen auch heterocyclische Systeme ohne Stickstoff in Molekül, wie: 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat und -tetrachloroferrat, 2,4-Diphenyl-6-methylpyryliumperchlorat sowie das 2,4,6-Triphenylthiopyryliumperchlorat ein.

Eine Molekülverbindung mit β -HCH der Zusammensetzung 1:2 konnte nur im Falle des hochsymmetrischen 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorates erhalten werden (XI).

Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß der all-*cis*-Inosit (mit einer dem β -HCH analogen Konformation) unter Einwirkung von Borsäure⁴ oder Triäthylorthoformiat⁵ aus der äquatorialen Konformation der OH-Gruppen in jene mit axialen OH-Gruppen übergeht, betrachten wir die Möglichkeit, daß auch das β -HCH unter dem Einfluß der Bindungspartner aus der stabilen Konformation in eine Konformation mit axialen Cl-Atomen übergeht (Abb. 1).

In einem solchen Fall hätten wir es wahrscheinlich mit EDA-Komplexen mit „Sandwich“-Struktur zu tun, wobei dem β -HCH die Rolle eines Elektronendonors zukommt, während das aromatische Kation als Elektronenacceptor wirkt.

Hierzu sei noch bemerkt, daß unsere Bemühungen, eine Molekülverbin-

dung der Stöchiometrie 1:1 zu erhalten, indem wir an Stelle von β -HCH das *cis*-1,3,5-Trichloreyclohexan (**2**) verwendeten, fehlschlügen.



Andererseits besteht die Möglichkeit, die von uns erhaltenen Molekülverbindungen zu den Einschlußverbindungen zu zählen, wobei eine Komponente Strukturträger im kristallographischen Sinne wäre, die andere hingegen (Gastkomponente) die Hohlräume der Wirtskomponente füllen würde.

Zur weiteren Charakterisierung der Molekülverbindungen und eventuellen Klärung ihrer Bindungsverhältnisse bedienten wir uns einer Reihe spektroskopischer Methoden, wie IR- und Elektronenspektren sowie PMR und Massenspektroskopie.

Es scheint nützlich, die charakteristischen Schwingungsfrequenzen von reinem und „komplexiertem“ β -HCH miteinander zu vergleichen.

Als hochsymmetrisches Molekül (Punktgruppe D_{3d}) hat das β -HCH ein IR-Spektrum, das relativ arm an Absorptionen ist. Eine vollständige theoretische Analyse der Schwingungen dieses Moleküls fehlt zur Zeit noch.

Moll und Kosolovski⁶ haben für einige Absorptionen folgende Zuordnungen vorgeschlagen: Bande bei 752 cm^{-1} : gekoppelte Schwingung des Molekülfragments $(\text{Cl})_{\text{eq}}-\text{C}-(\text{Cl})_{\text{eq}}-\text{C}-(\text{Cl})_{\text{eq}}$, Bande bei 2942 cm^{-1} : symmetrische Valenzschwingung $\text{C}-\text{H}$, Bande bei 2963 cm^{-1} : asymmetrische Valenzschwingung $\text{C}-\text{H}$.

Tabelle 1. IR-Spektren von β -HCH und die entsprechenden Banden der Verbindungen I–XI (als KBr-Preßlinge) in cm^{-1}

β -HCH*	I	II		IV	V	VI		VIII	IX	X	XI
515 (i)	513	513	511	513	513	511	513	513	511	512	508
752 (i)	743	747	739	747	745	745	745	742	745	745	744
910 (m)	911	911	904	912	911		912	910		909	912
1196 (w)	1195		1195				1180				1180
1235 (i)	1235		1232				1225				
1322 (i)	1322		1340		1320			1338			1329
2953** (m)	2952		2958						2964	2949	
2975** (m)	2976	2988	2977	2990	2994	2976	2978	2982	2980	2970	2990

* i = stark; m = mittel; w = schwach.

** Moll und Kosolovski⁶ finden 2942 cm^{-1} bzw. 2963 cm^{-1} .

Tab. 1 zeigt, daß von allen charakteristischen Absorptionen des β -HCH insbesondere die intensiven Banden in allen Molekülverbindungen leicht wiederzufinden sind. Die restlichen Absorptionen sind entweder zu schwach oder aber den Eigenabsorptionen der heterocyclischen Komponente überlagert und deshalb ohne Bedeutung für uns.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, beobachtet man in allen untersuchten Fällen (I—XI) eine konstante Verschiebung der Bande von 752 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen sowie eine entsprechende Verschiebung nach größeren Wellenzahlen der Bande der Schwingung im Vergleich zum β -Isomeren.

Nach ⁶ kommt der Schwingung des Fragments $(\text{Cl})_{\text{ax}}-\text{C}-(\text{Cl})_{\text{ax}}-\text{C}-(\text{Cl})_{\text{ax}}$ eine Bande bei $665\text{--}672$ zu, also eine Verschiebung von $\approx 80\text{ cm}^{-1}$ nach kleineren Wellenzahlen im Vergleich zur entsprechenden äquatorialen Konformation.

Die von uns beobachtete Verschiebung der Bande von 752 cm^{-1} ist demzufolge um eine Größenordnung zu klein, um die Annahme einer Konformationsänderung des β -HCH-Moleküls zu unterstützen.

Interessanterweise verschwinden alle oben beschriebenen Unterschiede in den IR-Spektren, wenn diese in Lösung (DMF) aufgezeichnet werden.

Alle intensiven Absorptionen des β -HCH findet man unverändert im Spektrum der Molekülverbindungen wieder. Diese Feststellung versuchen wir mit der Annahme zu erklären, daß im gelösten Zustande zwischen den beiden Verbindungspartnern keine spezifische Wechselwirkung besteht, im Gegensatz zum kristallinen Zustand.

Was die IR-Absorptionen der heterocyclischen Komponenten angeht, so finden wir sie praktisch unverändert im Spektrum aller Molekülverbindungen wieder, sowohl im festen wie auch im gelösten Zustand.

Bekanntlich kennzeichnen sich EDA-Wechselwirkungen durch das Auftreten einer charakteristischen EDA-Absorptionsbande in den Elektronenspektren der resultierenden Komplexe, welche in den Spektren der Ausgangsverbindungen fehlt. Im Falle der von uns untersuchten Molekülverbindungen konnten wir aber keine solche Absorptionsbande nachweisen. β -HCH weist im Elektronenspektrum eine einzige schwache Absorption (in EtOH) bei 204 nm , $\epsilon = 135$ auf.

Diese Bande ist in allen Molekülverbindungen überdeckt durch die intensiven Eigenabsorptionen der heterocyclischen Komponente. Aus diesem Grund ist das Absorptionsspektrum der Molekülverbindung praktisch identisch mit jenem der heterocyclischen Verbindung.

Auch diese Erlebnisse beweisen das Nichtvorhandensein, wenigstens im gelösten Zustande, einer spezifischen Wechselwirkung β -HCH — aromatisches Kation.

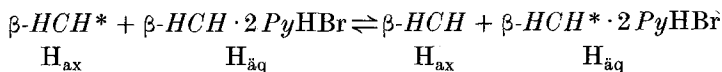
Die PMR-Spektren der Molekülverbindungen bestätigen die molare Stöchiometrie von 1:2.

Der Wert der chemischen Verschiebung der 6 äquivalenten Protonen des β -HCH ist in allen Molekülverbindungen praktisch konstant. Dieser δ -Wert deckt sich mit jenem des reinen β -HCH (4,54 ppm); diese Beobachtung bestätigt, daß die Molekülverbindungen ihre Individualität dem kristallinen Zustand verdanken.

Einzige Ausnahme ist die Molekülverbindung β -HCH $\cdot$ 2 PyHBr, bei der man einen δ -Wert von 4,78 ppm für die Protonen des HCH-Moleküls findet (4,53 ppm für reines β -HCH). Diese paramagnetische Verschiebung ($\Delta\delta = 0,24$ ppm) könnte den äquatorialen Protonen eines β -HCH-Moleküls mit veränderter Konformation (Abb. 1) entsprechen⁷.

Fügt man reines β -HCH einer Lösung der Molekülverbindung zu, um vielleicht zwei verschiedene Signale der β -HCH-Protonen zu beobachten (für H_{ax} aus β -HCH und für $H_{äq}$ aus der Molekülverbindung), so erscheint im PMR-Spektrum auch weiterhin nur ein Signal, aber bei $\delta = 4,65$ ppm, also einem Mittelwert zwischen 4,78 ppm und 4,54 ppm.

Die Annahme eines schnellen Austausches freier β -HCH-Moleküle (H_{ax}) und „gebundener“ β -HCH-Moleküle ($H_{äq}$) würde diese Tatsache erklären.



β -HCH*: freies, der Lösung zugefügtes HCH.

Ein PMR-Experiment bei niedriger Temperatur würde diesbezüglich Klärung verschaffen. Leider aber erlaubt die geringe Löslichkeit der Verbindungen in DMSO solche Versuche nicht.

Im Falle der Molekülverbindung β -HCH $\cdot$ 2 PyHBr ($C_{16}H_{18}N_2Cl_6Br_2$; $M = 611$) wurde das Massenspektrum aufgezeichnet. Wie zu erwarten, ist das Spektrum der Molekülverbindung eine Summe der Spektren der Komponenten. Man beobachtet weder Peaks bei größeren Massenzahlen als jenen des Moleküls von β -HCH ($m/e = 291$), noch zusätzliche Peaks, die im Massenspektrum der Einzelkomponenten nicht auch vorhanden wären.

Nachdem sich röntgenographische Untersuchungen par excellence zur Strukturaufklärung kristalliner Stoffe eignen, untersuchten wir sowohl die Ausgangsstoffe wie auch die Molekülverbindung β -HCH $\cdot$ 2 PyHBr mit dem Ziel, charakteristische Strukturelemente der Molekülverbindung sowie gegebenenfalls Veränderungen des Kristallgitters der Verbindungspartner zu identifizieren.

Tabelle 2. *Diffraktometerdaten**

Nr.	β -HCH		PyHBr		2 PyHBr + β -HCH		$\Delta d/n, \text{\AA}$
	Reflexe $d/n, \text{\AA}$	I, %	Reflexe $d/n, \text{\AA}$	I, %	Reflexe $d/n, \text{\AA}$	I, %	
1.			8,09892	59,7	8,16149	62,2	0,06257
2.	5,75358	20					
3.			5,53915	1,3			
4.			4,73499	1,3			
5.	4,49506	10					
6.	4,109559	25					
7.			4,08159	67,5	4,08604	91,9	0,00445
8.					3,75033	7,6	
9.			3,72711	9,9	3,71943	8,6	0,00768
10.			3,67404	5,2			
11.			3,54443	13,2	3,54443	13,5	0,00000
12.	3,35101	100					
13.			3,26905	1,8			
14.			3,08935	1,6			
15.			2,83793	1,3			
16.	3,79169	45					
17.			2,78408	6,2	2,78206	2,6	0,00202
18.			2,72440	100	2,72440	100	0,00000
19.	2,69052	5	2,68251		2,66718	2,7	0,01533
20.			2,65185	2,3			
21.			2,62547	4,9	2,61878	4,3	0,00669
22.	2,51837	3					
23.			2,49804	2,1			
24.	2,38296	15					
25.			2,51513	2,3			
26.	2,24211	10					
27.	2,19614	15	2,08613	2,3			
28.			2,04360	63,6	2,04360	16,2	0,00000
29.	1,93718	6	1,92081	4,15	1,91791	2,6	0,00290
30.	1,87231	7			1,84135	18,4	
31.	1,80055	3					
32.	1,70389	5					
33.	1,67870	3					
34.	1,65704	4	1,63532	8,1	1,63532	15,1	0,00000
35.					1,36322	5,6	

* Reflexe sehr geringer Intensität sind nicht aufgenommen.

Die erhaltenen Diffraktometerdaten beweisen eindeutig den kristallinen Charakter der Molekülverbindung wie auch den der Ausgangsstoffe und bescheinigen die kristallographische Individualität der

erhaltenen Molekülverbindung sowie deren besonderen kristallographischen Charakter im Vergleich zu den Verbindungspartnern.

Die Werte der interplanaren Abstände erlauben, die bei der Komplexbildung auftretenden Veränderungen klar zu erkennen (Tab. 2).

Von den insgesamt 14 Reflexen der Molekülverbindung haben 9 die charakteristischen Werte für *PyHBr* (7, 9, 11, 17, 18, 21, 28, 29, 34), von denen vier (11, 18, 28, 34) streng identisch mit den entsprechenden *PyHBr*-Werten sind, die anderen fünf Werte von denen des Pyridinhydrobromids um nur 0,00202—0,00768 Å abweichen; sie dürfen somit als spezifische Reflexe von *PyHBr*-Werten angesehen werden.

Zusammenfassend stellt man fest, daß von den 14 Reflexen der Molekülverbindung elf als die von *PyHBr* angesehen werden dürfen. Von den, dem freien β -*HCH* charakteristischen Werten der interplanaren Abstände findet man keine im Molekülkomplex wieder.

Diese Tatsache beweist eine tiefgreifende Veränderung der kristallographischen Eigenschaften von β -*HCH* durch die Bildung der Molekülverbindung.

Die drei Reflexe (3,75033 Å, 1,84135 Å, 1,36322 Å), die weder dem *PyHBr* noch dem („gewöhnlichen“) β -*HCH* zugeordnet werden können, haben relativ geringe Intensität. Diese, zur Zeit noch qualitativen Studien, sind gleichermaßen vereinbar mit der Annahme einer Konformationsänderung des β -*HCH*-Moleküls wie auch mit der Existenz einer polymorphen, noch unbekannten Form von β -*HCH* in einer Einschlußverbindung.

Experimenteller Teil

β -*HCH* wurde aus dem bei der Herstellung des Lindans abfallenden *HCH*-Gemisches mittels seiner Molekülverbindung mit *PyHBr* gewonnen¹.

Durch Umkristallisieren aus Dioxan oder Benzol erhält man β -*HCH*, Schmp. 306 °C (unter Sublimieren).

Das Pyridinhydrobromid stellten wir aus Pyridin und HBr (im Überschuß) durch Eindampfen kristallin dar, analog die Hydrochloride von Acridin und 9-Phenylacridin.

Alle übrigen Hydrochloride stellten wir durch Einleiten eines trockenen HCl-Stromes in eine trockene ätherische oder benzolische Lösung der betreffenden freien Basen dar.

Das Tropyliumchlorid synthetisierten wir nach ⁸, das *cis*-1,3,5-Trichlorcyclohexan nach ⁹.

Die Perylumsalze stellt man am besten nach den Vorschriften von ^{10, 11}, das Thiopyryliumsalz nach ¹² dar.

Zur Darstellung der Molekülverbindungen eignet sich folgende allgemeine Arbeitsweise: zu einer heißen Lösung von β -*HCH* in Dioxan fügt man eine heiße DMF-Lösung des heterocyclischen Salzes (Molverhältnis 1:2) hinzu.

Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit wenig kaltem DMF gewaschen. Alle Molekülverbindungen sind aus DMF umkristallisierbar; die

angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert; alle Molekülverbindungen zersetzen sich beim Schmelzen.

I. β -HCH + 2 Pyridin $\cdot$ HCl, weiße Kristalle, Schmp. 239—240 °C.

II. β -HCH + 2 α -Picolin $\cdot$ HCl, weiße Kristalle, Schmp. 219—220 °C.

III. β -HCH + 2 Chinolin $\cdot$ HCl, weiße Kristalle, Schmp. 220—221 °C, δ -Wert* 4,54 ppm.

IV. β -HCH + 2 β -Picolin $\cdot$ HCl, weiße Kristalle, Schmp. 215—216 °C.

$C_{18}H_{22}N_2Cl_8$. Ber. C 39,30, H 4,03, N 5,08.

Gef. C 39,40, H 3,71, N 5,30.

V. β -HCH + 2 γ -Picolin $\cdot$ HCl, weiße Kristalle, Schmp. 212—213 °C, δ -Wert* 4,57 ppm.

$C_{18}H_{22}N_2Cl_8$. Ber. C 39,30, H 4,03, N 5,08.

Gef. C 40,24, H 4,05, N 4,92.

VI. β -HCH + 2 Collidin(2,4,6-) $\cdot$ HCl, weiße Kristalle, Schmp. 260 °C, δ -Wert* 4,57 ppm.

$C_{22}H_{30}N_2Cl_8$. Ber. C 43,59, H 4,98, N 4,62.

Gef. C 43,72, H 4,75, N 4,60.

VII. β -HCH + 2 α, α' -Bipyridin $\cdot$ 2 HCl, weiße Kristalle, Schmp. 250 °C, δ -Wert* 4,58 ppm.

$C_{26}H_{26}N_4Cl_{10}$. Ber. C 41,69, H 3,49, N 7,46.

Gef. C 41,25, H 3,45, N 7,21.

VIII. β -HCH + 2 Isochinolin $\cdot$ HCl, weiße Kristalle, Schmp. 210 °C, δ -Wert* 4,54 ppm.

$C_{24}H_{22}N_2Cl_8$. Ber. C 46,34, H 3,56, N 4,50.

Gef. C 46,81, H 3,19, N 4,08.

IX. β -HCH + 2 Acridin $\cdot$ HBr**, gelbe Kristalle, Schmp. 266 °C, δ -Wert* 4,55 ppm.

$C_{32}H_{26}N_2Cl_6Br_2$. Ber. C 47,38, H 3,23, N 3,45.

Gef. C 47,27, H 2,81, N 3,52.

X. β -HCH + zwei 9-Phenylacridin $\cdot$ HCl, braune Kristalle, Schmp. 270—272 °C, δ -Wert* 4,50 ppm.

$C_{44}H_{34}N_2Cl_8$. Ber. C 60,44, H 3,91, N 3,20.

Gef. C 60,69, H 3,96, N 3,41.

XI. β -HCH + zwei 2,4,6-Triphenylpyrylium $\cdot$ ClO₄, gelbe Kristalle, Schmp. 262 °C, δ -Wert 4,51 ppm.

$C_{52}H_{10}O_{10}Cl_8$. Ber. C 56,34, H 3,63. Gef. C 56,62, H 3,80.

Die IR-Spektren wurden mit einem vollautomatischen Spektrophotometer des Typs Carl-Zeiss Jena UR 20 im Bereich 3600—400 cm⁻¹ als KBr-Preßlinge bzw. in konz. DMF-Lösung aufgenommen.

* Der β -HCH-Protonen (gegen DSS).

** Molekülverbindung mit Acridin $\cdot$ HCl wurde auch erhalten (gelbe Kristalle, mit Schmp. 261—262 °C).

Die Elektronenspektren nahmen wir mit einem Gerät des Typs Carl-Zeiss Jena Specord UV-VIS im Bereiche 200—800 nm in alkoholischer Lösung auf.

Alle PMR-Spektren wurden mit einem TESLA BS 487 C 80 MHz Gerät in $DMSO-d_6$ mit *DSS* als innere Referenz aufgenommen.

Die paramagnetische Verschiebung von $\Delta\delta = 0,24$ ppm im Falle der Verbindung $\beta\text{-HCH} \cdot 2 \text{ PyHBr}$ wurde sowohl relativ zum *DSS* als auch zum Signal des Lösungsmittels $DMSO-d_6$ ($DMSO-d_5$) berechnet und stimmt in beiden Fällen überein.

Das Massenspektrum wurde mit einem Perkin-Elmer RMU6L-Gerät bei 70 eV und einem Vak. von 2×10^{-7} Torr aufgenommen; Arbeitstemp. 180—200 °C.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Mineralogie der Babeş Bolyai-Universität, Cluj-Napoca, mit einem TUR(Dresden)-Gerät (Co-Antikathode) ausgeführt.

Literatur

- ¹ *M. Ionescu* und *S. Mager*, Rev. Roum. Chim. **13**, 631 (1968).
- ² *M. Ionescu* und *S. Mager*, Brevet R. S. R. Nr. 52072/27. März 1970.
- ³ *S. Mager* und *M. Ionescu*, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chim. **1968**, 107.
- ⁴ *A. Weissbach*, J. Org. Chem. **23**, 239 (1958).
- ⁵ *O. Vogl*, *B. C. Anderson* und *D. M. Simons*, Tetrahedron Lett. **1966**, 415.
- ⁶ *F. Moll* und *M. Kosolovski*, Arch. Pharm. **305**, 829 (1972).
- ⁷ *I. M. Jackman* und *S. Sternhell*, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 239. Pergamon Press. 1969.
- ⁸ *E. Müller* und *H. Fricke*, Ann. Chem. **661**, 38 (1963).
- ⁹ *B. Obereigner*, *D. Doskocilova* und *I. Stokr*, Tetrahedron Lett. **1968**, 3511.
- ¹⁰ *W. Schneider* und *F. Seebach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2289 (1921).
- ¹¹ *R. Wizinger*, *S. Losinger* und *P. Ulrich*, Helv. Chim. Acta **39**, 214 (1956).
- ¹² *R. Wizinger* und *P. Ulrich*, Helv. Chim. Acta **39**, 214 (1956).