

Der rohe Ester wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und wiederholt über eine Widmer-Kolonnen fraktioniert; farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>16</sub> 114–115°.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl (190.6) Ber. C 56.87 H 7.93 Cl 18.60 Gef. C 54.25 H 7.39 Cl 22.91  
237.7 mg Sbst.: Ber. 4.87 ccm 0.5*n*NaOH 12.16 ccm 0.1*n*AgNO<sub>3</sub>  
Gef. 4.64 ccm 0.5*n*NaOH 11.95 ccm 0.1*n*AgNO<sub>3</sub>

Auch hier wurde die Verseifung präparativ durchgeführt und die Reaktionsprodukte *trans*-Cyclohexandiol-(1.2) und *p*-Brom-phenacyl-propionat, Schmp. und Misch-Schmp. 59°<sup>3)</sup>, isoliert.

Wie die Analyse zeigt, gelingt die Abtrennung halogenhaltiger Verunreinigungen durch Destillation nicht vollständig. Reines 2-Chlor-cyclohexanol-propionat wurde gewonnen, indem 13.4 g 2-Chlor-cyclohexanol-(1)<sup>4)</sup> mit 17.0 g Propionylchlorid in 30 ccm absol. Benzol mehrere Stunden zum Sieden erhitzt wurden. Sdp.<sub>17</sub> 118°, Ausb. 12.5 g (66% d.Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl (190.6) Ber. C 56.87 H 7.93 Cl 18.60 Gef. C 56.45 H 7.87 Cl 19.01  
237.6 mg Sbst.: Ber. 4.99 ccm 0.5*n*NaOH 12.47 ccm 0.1*n*AgNO<sub>3</sub>  
Gef. 5.10 ccm 0.5*n*NaOH 12.52 ccm 0.1*n*AgNO<sub>3</sub>

#### 54. Horst Böhme und Rudolf Schmitz: Zur Kenntnis der 1.2-Dichlor-cyclohexane

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 30. Dezember 1954)

Durch Anlagerung von Chlor an Cyclohexen dargestelltes *trans*-1.2-Dichlor-cyclohexan ist durch 3-Chlor-cyclohexen-(1) verunreinigt, das man durch Erhitzen mit Lauge abtrennen kann. 3-Chlor-cyclohexen-(1) entsteht auch bei der Chlorierung von 2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid; seine Abtrennung von *cis*-1.2-Dichlor-cyclohexan durch Destillation macht keine Schwierigkeit.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetanhydrid entsteht neben Acetylchlorid in nicht vollständig verlaufender Reaktion Acetylhypochlorit, das sich durch Zugabe von Cyclohexen in 2-Chlor-cyclohexanol-(1)-acetat überführen läßt<sup>1)</sup>. Als Nebenprodukt wurde aus nicht umgesetztem Chlor 1.2-Dichlor-cyclohexan erhalten, dessen physikalische Eigenschaften weitgehend mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmen; auch die Elementaranalysen entsprachen annähernd den berechneten Werten. Auffallend war jedoch, daß die Substanz beim Behandeln mit wäßriger Lauge eine geringe Menge Chlorwasserstoff abspaltete, und zwar, gleichgültig ob man 10 Min. oder 10 Stdn. mit überschüssiger 0,5 *n* NaOH erhitzte, etwa 5–10% ihres Gesamtgehaltes an Chlor. Das gleiche Verhalten zeigte auch Dichlorcyclohexan, das aus Cyclohexen und Chlor unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung der Acylhypochlorite – tiefe Temperatur, Lichtausschluß und Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel – dargestellt worden war.

Von Interesse erwies sich in diesem Zusammenhang ferner eine Farb-reaktion der bei beiden Umsetzungen erhaltenen Dichlor-cyclohexane. Er-

<sup>1)</sup> H. Böhme u. R. Schmitz, Chem. Ber. 88, 354 [1955], voranstehend.

Tafel 1. Physikalische Eigenschaften der isomeren 1.2-Dichlor-cyclohexane

	trans-1.2-Dichlor-cyclohexan			cis-1.2-Dichlor-cyclohexan								
	Mousseron u.a. <sup>2)</sup>	Carroll u.a. <sup>3)</sup>	Stevens u.a. <sup>4)</sup>	Eigene Präparate nach verschiedenen Vorschriften								
				ungereinigt	gereinigt	Eigene Präparate nach verschiedenen Vorschriften						
Sdp.	75°/15	71.1°/15	88–89°/30	77°/16	85°/24	78°/17	74–75°/15	74°/15	91°/20	103°/30	88°/17	93–94°/22
$n_D^{20}$	1.4908	1.4902	1.4904	1.4903	1.4903	1.4903	1.4910	1.4907	1.4967	1.4968	1.4965	1.4963
$d_{20}^{20}$	1.189	1.1830	1.1842	1.1837	1.1839	1.1838	1.1845	1.1842	1.2021	1.2042	1.2018	1.2018

hitzt man 1–2 Tropfen davon mit wasserfreier Ameisensäure zum Sieden, so beobachtet man eine Verfärbung, die über Gelb, Rötlichviolett zu Dunkelblau führt.

Die Tatsache, daß bei der Verseifung nur 5–10 % des gebundenen Chlors abgespalten werden, deutete darauf hin, daß die gewonnenen Dichlor-cyclohexane nicht einheitlich waren. In einem präparativen Ansatz haben wir daher eine größere Menge davon mit Lauge erhitzt, bis kein abspaltbares Halogen mehr nachzuweisen war. Die so erhaltene Substanz zeigte dem Rohprodukt gegenüber nur unwesentliche Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften, und auch die Werte der Elementaranalyse stimmten wieder mit den für Dichlor-cyclohexan berechneten überein; bemerkenswerterweise trat die Blaufärbung beim Erhitzen mit Ameisensäure jedoch nicht mehr auf.

1.2-Dichlor-cyclohexan ist bis in die jüngste Zeit Gegenstand chemischer und physikalischer Untersuchungen gewesen. M. Mousseron, R. Granger und J. Valette<sup>2)</sup> beschrieben die Gewinnung der *trans*-Form aus Cyclohexen durch Addition von Chlor einerseits und aus 2-Chlor-cyclohexanol-(1) durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid andererseits. B. Carroll, D. G. Kubler, H. W. Davis und A. M. Whaley<sup>3)</sup> konnten sodann als erste *cis*-1.2-Dichlor-cyclohexan durch Umsetzung von 2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Thionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin darstellen sowie ferner die *trans*-Form aus Cyclohexen durch Einleiten von Chlor unter Lichtabschluß. Schließlich haben auch H. C. Stevens und O. Grummit<sup>4)</sup> in einer nach Abschluß unserer Untersuchung<sup>5)</sup> erschienenen Veröffentlichung die Gewinnung von *cis*- und *trans*-1.2-Dichlor-cyclohexan beschrieben durch Umsetzung der beiden diastereomeren Chlorhydrine<sup>6)</sup> mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin.

Die von den drei Arbeitsgruppen angegebenen Eigenschaften der diastereomeren Dichlor-cyclohexane zeigt Tafel 1. Produkte, die wir nach den Angaben von Mousseron u.a.<sup>2)</sup> einerseits sowie von Carroll u.a.<sup>3)</sup> andererseits darstellten,

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13, 244 [1946].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 5382 [1951].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 74, 4876 [1952].

<sup>5)</sup> Dissertat. R. Schmitz, Marburg 1952.

<sup>6)</sup> P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 57, 224 [1935].

stimmten mit den Angaben dieser Autoren gut überein. Bemerkenswert waren aber wieder die Ergebnisse, die wir beim Erhitzen mit Lauge einerseits und mit wasserfreier Ameisensäure andererseits erhielten. *cis*-1.2-Dichlor-cyclohexan spaltete bei 20stdg. Erhitzen mit 0,5 *n* NaOH etwa 50 % des Gesamtgehaltes an Chlor ab und reagierte beim Erhitzen mit Ameisensäure nicht unter Blaufärbung. Sowohl das nach Carroll u. a.<sup>3)</sup> dargestellte *trans*-1.2-Dichlor-cyclohexan wie auch die nach den Angaben von Mousseron u. a.<sup>2)</sup> gewonnenen Produkte spalteten hingegen wieder etwa 5–10 % ihres Chlorgehaltes als Chlorwasserstoff ab und gaben die Blaufärbung mit Ameisensäure. Diese Präparate schienen also genau wie das von uns erhaltene Rohprodukt eine Verunreinigung zu enthalten, die die beiden auffallenden Reaktionen gab. Vermutlich handelte es sich um 3-Chlor-cyclohexen-(1)<sup>7)</sup>, dessen allyl-ständiges Halogen beim Erhitzen mit Lauge leicht abspaltbar sein sollte.

Das zur Prüfung dieser Annahme nach F. Hofmann und P. Damm<sup>8)</sup> hergestellte 3-Chlor-cyclohexen-(1) wurde beim Erhitzen mit Lauge wie erwartet sehr schnell und quantitativ verseift; es reagiert darüber hinaus beim Erhitzen mit Ameisensäure unter starker Blaufärbung. Wir sehen darin eine Bestätigung unserer Annahme, daß die durch Anlagerung von Chlor an Cyclohexen oder durch Chlorieren von 2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Produkte neben *trans*-1.2-Dichlor-cyclohexan geringe Mengen 3-Chlor-cyclohexen-(1) enthalten. Nach den Ergebnissen der Verseifung handelt es sich um 5–10 %, womit auch die Werte der Elementaranalysen im Einklang sind; stets werden bei den nur durch Destillation gereinigten Stoffen zu niedrige Chlorwerte und zu hohe Kohlenstoffwerte gefunden. Durch anschließendes Erhitzen mit Lauge erhält man hingegen Produkte, die einwandfreie Werte bei der Elementaranalyse geben, kein mit Lauge abspaltbares Halogen mehr enthalten und die Blaufärbung beim Erhitzen mit Ameisensäure nicht zeigen.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß die bisher dargestellten und beschriebenen *trans*-Verbindungen gleichfalls durch 3-Chlor-cyclohexen-(1) verunreinigt waren. Dies dürfte auch für das Produkt von Stevens und Grummit<sup>4)</sup> zutreffen, das nach den Angaben dieser Autoren beim 1stdg. Erhitzen mit methanolischer Kalilauge etwa 1 % seines Gesamtgehaltes an Chlor abspaltet. Bei *cis*-1.2-Dichlor-cyclohexan scheint die Reindarstellung hingegen keine Schwierigkeit zu machen, da die über eine Widmer-Kolonne fraktionierten Produkte die Farbreaktion mit Ameisensäure nicht zeigen. Die Tatsache, daß der bei der Destillation abgetrennte Vorlauf sich beim Erhitzen mit Ameisensäure blau färbt, deutet jedoch darauf hin, daß bei der Chlorierung selbst als Nebenprodukt gleichfalls 3-Chlor-cyclohexen-(1) entsteht.

Wir haben auch im Spektralphotometer die Blaufärbungen verglichen, die man beim Erhitzen mit Ameisensäure erhält, ausgehend von 3-Chlor-cyclohexen-(1)<sup>8)</sup>, von einem Gemisch aus dieser Substanz und reinem *trans*-1.2-Dichlor-cyclohexan sowie schließlich von dem durch Anlagerung von Chlor an Cyclohexen gewonnenen Rohprodukt. In allen Fällen war quantitativ und qualitativ weitgehende Übereinstimmung festzustellen. Es soll aber an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden, da die Farbreaktion selbst Gegenstand weiterer Untersuchungen war. Es handelt sich um eine Halochromie

<sup>7)</sup> Vergl. G. F. Bloomfield, J. chem. Soc. [London] 1944, 114, sowie K. Ziegler und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 551, 80 [1942].

<sup>8)</sup> Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau 2, 97 [1925]; C. 1926 I, 2342.

des durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus 3-Chlor-cyclohexen-(1) entstandenen Cyclohexadiens-(1.3). Wir werden hierüber demnächst berichten und behalten uns die weitere Bearbeitung bis dahin ausdrücklich vor.

Der Badischen Anilin- & Sodafabrik sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

#### *trans*-1.2-Dichlor-cyclohexan

In einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Kältethermometer versehenen Kolben wurden unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß 14.2 g Chlor in 150 ccm Kohlenstoff-tetrachlorid mit Hilfe einer Eis-Kochsalz-Mischung auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt. Hierzu ließ man eine auf  $-10^{\circ}$  gekühlte Lösung von 16.4 g Cyclohexen in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid so langsam zutropfen, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches  $0^{\circ}$  nicht überschritt. Das Ende der Reaktion war an der Entfärbung der Lösung zu erkennen; gleichzeitig sank die Temperatur schnell ab. Das Lösungsmittel wurde bei normalem Druck abgessaugt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert, wobei 21.6 g (70% d.Th.) vom Sdp.<sub>18</sub>  $77^{\circ}$  übergingen;  $n_D^{20}$  1.4903,  $d_{20}$  1.1837.

$C_6H_{10}Cl_2$  (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.92 H 6.30 Cl 45.75

Das erhaltene Produkt war farblos und hatte einen nicht unangenehmen, etwas stikigen Geruch. Beim Erhitzen von 1–2 Tropfen Substanz mit 5 ccm wasserfreier Ameisensäure trat eine tiefblaue, intensive Färbung auf.

204.5 mg Subst. wurden mit 0.5*n* NaOH 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, mit 0.5*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen Phenolphthalein zurücktitriert und anschließend Chlorionen nach Volhard bestimmt. Gef. 0.42 ccm 0.5*n* NaOH; 2.08 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>. Ber. (f. 2 Äquivv.): 5.33 ccm 0.5*n* NaOH; 26.65 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>.

In einem präparativen Ansatz wurden 5.0 g Subst. 2 Stdn. unter Rühren mit 0.5*n* NaOH erhitzt, das Unverseifte anschließend abgetrennt und wiederum mit 0.5*n* NaOH unter Rühren erhitzt. Sodann wurde mit Äther ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Sdp.<sub>15</sub>  $74-75^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4910,  $d_{20}$  1.1845.

$C_6H_{10}Cl_2$  (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.17 H 6.57 Cl 46.27

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Werte stimmen gut mit den berechneten überein. Das gereinigte Produkt enthält kein durch Erhitzen mit Lauge abspaltbares Halogen und gibt beim Erhitzen mit Ameisensäure keine Blaufärbung.

Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn man *trans*-1.2-Dichlor-cyclohexan nach der Vorschrift von B. Carroll u. a.<sup>3)</sup> darstellt. Es wurden aus 82 g Cyclohexen 44.4 g (29% d.Th.) eines Produktes mit folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp.<sub>17</sub>  $78^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4903,  $d_{20}$  1, 1839.

$C_6H_{10}Cl_2$  (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 48.08 H 6.47 Cl 45.33

174.8 mg Subst.: Ber. (f. 2 Äquivv.) 4.57 ccm 0.5*n* NaOH; 22.85 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>  
Gef. 0.37 ccm 0.5*n* NaOH; 1.83 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>

Wurde die Substanz, wie oben beschrieben, in einem präparativen Ansatz mit 0.5*n* NaOH erhitzt, so wurde ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp.<sub>15</sub>  $74^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4907,  $d_{20}$  1.1842.

$C_6H_{10}Cl_2$  (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 46.84 H 6.66 Cl 46.31

Auch diese Substanz gab beim Erhitzen mit Ameisensäure keine Blaufärbung und enthielt kein durch Erhitzen mit Natronlauge abspaltbares Halogen.

Bei einem durch Chlorieren von 2-Chlor-cyclohexanol-(1)<sup>9)</sup> mit Phosphorpentachlorid unter Äther nach der Vorschrift von M. Mousseron u. a.<sup>2)</sup> dargestellten 1.2-Dichlor-cyclohexan wurde das gleiche gefunden. Aus 6.5 g Chlor-cyclohexanol wurden 3.5 g (48% d.Th.) eines Produktes vom Sdp.<sub>24</sub>  $85^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4903 und  $d_{20}$  1.1839 erhalten.

$C_6H_{10}Cl_2$  (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 48.14 H 6.30 Cl 45.71

<sup>9)</sup> G. H. Coleman u. H. F. Johnstone, Org. Syntheses, Collect. Vol. I, 158 (1932).

Die Substanz zeigte die Blaufärbung beim Erhitzen mit Ameisensäure und enthielt beim Erhitzen mit Lauge abspalgbares Halogen.

268.2 mg Subst. Ber. (f. 2 Äquivv.) 7.01 ccm 0.5*n* NaOH; 35.05 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>  
Gef. 0.62 ccm 0.5*n* NaOH; 3.12 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>

Nach präparativ durchgeführtem Erhitzen mit Lauge wurde hingegen wieder eine Substanz erhalten, die weder beim Erhitzen mit Ameisensäure eine Blaufärbung zeigte noch mit Lauge abspalgbares Halogen enthielt.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub> (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.39 H 6.48 Cl 46.28

#### *cis*-1.2-Dichlor-cyclohexan

In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehenen Kolben wurden 20.1 g 2-Chlor-cyclohexanol-(1)<sup>9</sup>) mit 12.0 g frisch destilliertem, trockenem Pyridin gemischt. Hierzu ließ man unter Außenkühlung mit Eis 18.0 g Thionylchlorid langsam zutropfen. Nach beendeter Zugabe wurde die Außenkühlung entfernt und noch bei Zimmertemperatur weiter gerührt. Pyridin-hydrochlorid wurde durch Waschen mit Wasser entfernt, Äther zugefügt und unverbrauchtes Thionylchlorid durch Schütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entfernt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde i. Vak. eingedunstet und der Rückstand über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Sdp.<sub>17</sub> 88°,  $n_D^{20}$  1.4965,  $d_{20}$  1.2018. Ausb. 9.6 g (42% d.Th.).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub> (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.22 H 6.72 Cl 45.63

232.1 mg Subst. wurden 20 Stdn. mit 0.5*n* NaOH erhitzt. Ber. (f. 2 Äquivv.) 6.06 ccm 0.5*n* NaOH; 30.30 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>. Gef. 2.93 ccm 0.5*n* NaOH; 14.71 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>.

Die Substanz gibt, mit wasserfreier Ameisensäure erhitzt, keine Blaufärbung, während dies bei dem über die Widmer-Kolonne abgetrennten Vorlauf der Fall ist.

Gleiche Ergebnisse wurden bei einem nach der Vorschrift von B. Carroll u.a.<sup>3</sup>) gewonnenen Produkt erhalten, wobei aus 26.8 g 2-Chlor-cyclohexanol-(1)<sup>9</sup>) 10.2 g (34% d.Th.) einer Substanz mit folgenden Eigenschaften erhalten wurden: Sdp.<sub>22</sub> 93.5°,  $n_D^{20}$  1.4963,  $d_{20}$  1.2018.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub> (153.0) Ber. C 47.06 H 6.59 Cl 46.35 Gef. C 47.02 H 6.67 Cl 46.40

206.1 mg Subst. Ber. (f. 2 Äquivv.) 5.38 ccm 0.5*n* NaOH; 26.90 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>  
Gef. 2.67 ccm 0.5*n* NaOH; 13.10 ccm 0.1*n* AgNO<sub>3</sub>

Mit wasserfreier Ameisensäure erhitzt, verfärbte sich die Substanz nicht, während dies bei dem über die Widmer-Kolonne abgetrennten Vorlauf der Fall war.

### 55. Ferdinand Bohlmann, Heinz-Jürgen Mannhardt und Heinz-Günther Viehe: Polyacetylenverbindungen, VII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Synthese des Polyinketons aus *Artemisia vulgaris*

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 3. Dezember 1954)

Zur Aufklärung der Konstitution des Ketons, das K. Stavholt und N. A. Sörensen<sup>2)</sup> aus *Artemisia vulgaris* isolierten, wurden eine Reihe von Triin-en-Verbindungen dargestellt. Durch Vergleich mit dem natürlichen Keton konnte gezeigt werden, daß dieses mit dem synthetisch aufgebauten Tetradecatriin-(2.4.6)-en-(8)-on-(12) identisch ist.

Vor einiger Zeit haben K. Stavholt und N. A. Sörensen<sup>2)</sup> aus den Wurzeln des gewöhnlichen Beifuß neben dem Dehydromatricariaester<sup>2, 3)</sup> eine kleine Menge eines Ketons isoliert, das ein UV-Spektrum aufwies, wie es für

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 [1954].

<sup>2)</sup> Acta chem. scand. 4, 1567 [1950]. <sup>3)</sup> Acta chem. scand. 4, 850 [1950]; 8, 26 [1954].