

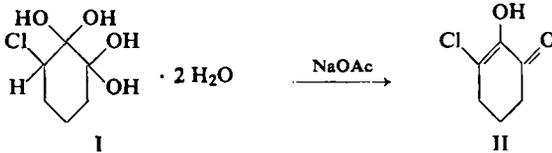
WOLFGANG SUCROW¹⁾ und HANS-WERNER WANZLICK

Chlorierungsprodukte des Cyclohexandions-(1.2)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 20. April 1959)

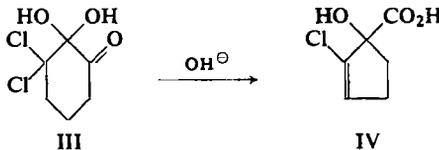
Die schrittweise Chlorierung des Cyclohexandions-(1.2) in wäßriger Lösung verläuft über isolierbare Hydrate; die bei deren Entwässerung entstehenden Enole sind weiterchlorierbar. Das 3.3-Dichlor-cyclohexandion-(1.2)-hydrat-(2) lagert sich, den Beobachtungen in der 5-Ring-Reihe entsprechend, in die Enolform des 3.6-Dichlor-cyclohexandions-(1.2) um. Ein Teil der Verbindungen erleidet überraschend leicht Benzilsäure-Umlagerung.

Wie wir unlängst fanden²⁾, lagert sich das Hydrat des 3.3-Dichlor-cyclopentandions-(1.2) leicht in die Enolform des 3.5-Dichlor-cyclopentandions-(1.2) um. Die Untersuchungen darüber, ob diese Reaktion auch auf den 6-Ring übertragbar ist, begannen wir mit der Chlorierung des Cyclohexandions-(1.2) in wäßriger Lösung. Dabei bildet sich mit 1 Mol. Chlor zunächst ein in der 5-Ring-Reihe nicht faßbares Tetrahydrat des 3-Chlor-cyclohexandions-(1.2), das nicht enolisch reagiert und dem auf Grund des IR-Spektrums (keine C=O-Bande) die Konstitution I zuzuweisen ist.



Mit Natriumacetatlösung wandelt sich I leicht in das bekannte^{3,4)} enolische 3-Chlor-cyclohexandion-(1.2) (II) um.

Weiterchlorierung von II führt zum 2-Hydrat des 3.3-Dichlor-cyclohexandions-(1.2) (III). Während das Hydrat des 3.3-Dichlor-cyclopentandions-(1.2) mit alkalischem H₂O₂ glatt zu Bernsteinsäure abgebaut wird²⁾, gelingt der entsprechende Abbau von III infolge eintretender Benzilsäure-Umlagerung nicht eindeutig. Jedoch ist auch die zur bekannten⁵⁾ Säure IV führende Benzilsäure-Umlagerung für III konstitutionsbeweisend:



¹⁾ Anschrift z. Zt. Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Athen, Athen, Solonos-Str. 104.

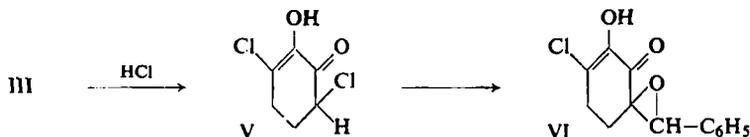
²⁾ H.-W. WANZLICK und W. SUCROW, Chem. Ber. **91**, 2727 [1958].

³⁾ G. HESSE, G. KREHBIEL und F. RÄMISCH, Liebigs Ann. Chem. **592**, 137 [1954].

⁴⁾ E. J. COREY und H. J. BURKE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5420 [1955].

⁵⁾ R. RIEMSCHNEIDER, Mh. Chem. **85**, 417 [1954].

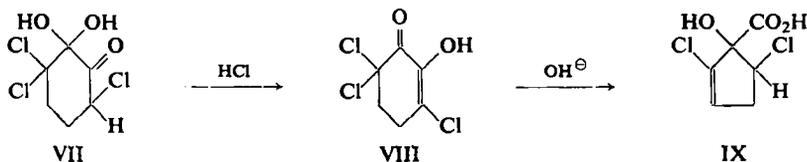
Beim Kochen mit Salzsäure lagert sich III in das Enol des 3.6-Dichlor-cyclohexandions-(1.2) (V) um:



Für die Konstitution V sprechen folgende Befunde:

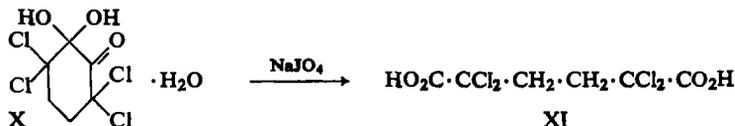
1. Der Abbau mit Permanganat führt in wenig glatter Reaktion zu Bernsteinsäure.
2. Die danach noch denkbare geminale Konstitution (Enolform von III) wird ausgeschlossen durch die zur 5-Ring-Reihe parallele glatte Bildung des Epoxyds VI mit Benzaldehyd in alkalischem Medium⁶⁾.
3. Die Ähnlichkeit des IR-Spektrums von V mit dem des entspr. Cyclopentanderivats. Charakteristische Banden V: C=O 1682/cm, C=C 1640/cm; 3.5-Dichlor-cyclopentandion-(1.2): C=O 1709/cm, C=C 1648/cm.

V bildet mit 1 Mol. Chlor in Wasser zunächst ein Hydrat des 3.3.6-Trichlor-cyclohexandions-(1.2) (VII), das mit Salzsäure in das Enol des letzteren (VIII) überführbar ist:



VIII erleidet mit kaltem Alkali Benzilsäure-Umlagerung zu IX. Das Fehlen der γ -C-H-Schwingung einer *cis*-disubstituierten Doppelbindung bei 700/cm (Cyclopenten) und das Vorhandensein einer für trisubstituierte *cis*-C=C typischen Bande bei 788/cm sprechen gegen eine auch denkbare geminale Chlorgruppierung in IX.

Die Weiterchlorierung von VIII führt schließlich zum Dihydrat des 3.3.6.6-Tetrachlor-cyclohexandions-(1.2) (X), dessen Konstitution der des 5-Ringanalogen genau entspricht:



Dafür sprechen:

1. der Perjodatabbau zu der von W. TREIBS und G. ZIMMERMANN⁷⁾ beschriebenen $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlor-adipinsäure (XI) und
2. das IR-Spektrum, das eine freie C=O-Bande aufweist.

⁶⁾ Bezeichnend ist auch das Ausbleiben der für die geminalen Chlorgruppierungen (III und VIII) typischen Benzilsäure-Umlagerung mit Alkali. Vgl. dazu R. RIEMSCHEIDER und H. HÜBNER, Z. Naturforsch. 8b, 161 [1953].

⁷⁾ Chem. Ber. 90, 1146 [1957].

Wie die zuvor beschriebenen Hydrate nimmt auch X kein Chlor mehr auf. Die Hydrate der 6-Ring-Reihe sind stabiler als die der 5-Ring-Reihe, wo nur die der geradzahligten Chlorierungsprodukte gefaßt werden konnten. Sie wurden durch ihre Chinoxalinderivate charakterisiert.

Wir danken den Herren Professoren F. WEYGAND und F. NERDEL für freundliches Interesse, Herrn Privatdozent G. KRESZE für Anfertigung und Diskussion der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Tetrahydrat des 3-Chlor-cyclohexandions-(1.2) (I): In die Lösung von 38 g *Cyclohexandion-(1.2)* in 160 ccm Wasser wurde unter Rühren bei 0° ein *Chlorstrom* von 15 l/Stde. geleitet (berechnete Dauer 30 Min., gemessen 26 Min.). Der Niederschlag wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet: 52 g (89% d. Th., bezogen auf den Chlorverbrauch). Farblose Kristalle aus wenig Wasser, Schmp. 59–63°, die keine Eisenchloridreaktionen gaben.

$C_6H_{15}ClO_6$ (218.6) Ber. C 32.96 H 6.92 Cl 16.21 Gef. C 32.97 H 6.80 Cl 16.26

Beim Versetzen des Filtrats mit Natriumacetat erhält man noch 6.3 g *3-Chlor-cyclohexandion-(1.2) (II)* (einmal aus Wasser), Schmp. 120°.

Chinoxalinderivat: Die Lösungen von 4.4 g I und 2.2 g *o-Phenylendiamin* in wenig Eisessig wurden vereinigt und das Gemisch sofort in 300 ccm konz. Natriumacetatlösung gegossen. Das ausgefallene Öl kristallisierte bald. Ausb. 2.0 g (45% d. Th.). Farblose Kristalle (aus Methanol/Wasser), Schmp. 78–80°.

$C_{12}H_{11}ClN_2$ (218.7) Ber. Cl 16.22 N 12.81 Gef. Cl 16.41 N 12.83

3-Chlor-cyclohexandion-(1.2) (II): 80 g I wurden in 900 ccm einer halbkonzentrierten, wäßrigen Natriumacetatlösung fast zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich 26 g (43% d. Th.) II ab. Schmp. 119–122°.

Hydrat des 3.3-Dichlor-cyclohexandions-(1.2) (III): In die Suspension von 30 g II in 120 ccm Wasser wurden bei 30–40° Badtemperatur unter Rühren 6 l Chlor/Stde. eingeleitet (berechnete Dauer 46 Min., gefunden 43 Min.). Das Reaktionsgemisch blieb dauernd heterogen und wurde nach kurzem Aufbewahren im Eisschrank abgesaugt. Nach Trocknen auf Ton 32 g III (79% d. Th.). Farblose Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff), die bei 115–125° unter Entwässerung schmolzen und keine Eisenchloridreaktion gaben. Zur Analyse wurde über $CaCl_2$ getrocknet.

$C_6H_8Cl_2O_3$ (199.0) Ber. C 36.21 H 4.05 Cl 35.64 Gef. C 36.45 H 4.01 Cl 35.61

Das Filtrat des Reaktionsgemisches gab, $\frac{1}{4}$ Stde. mit einem Zusatz von wenig konz. Salzsäure erhitzt, noch 2.3 g Enol des *3.6-Dichlor-cyclohexandions-(1.2)*.

Chinoxalinderivat: Die Lösung von 1.0 g III und 0.6 g *o-Phenylendiamin* in 15 ccm Eisessig wurde 3 Stdn. lang sich selbst überlassen, dann mit viel Wasser versetzt. Ausbeute nach Absaugen und Trocknen des Niederschlags: 1.0 g (79% d. Th.). Gelbliche Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 142° (Zers.).

$C_{12}H_{10}Cl_2N_2$ (253.1) Ber. Cl 28.02 N 11.07 Gef. Cl 28.29 N 10.95

Benzilsäure-Umlagerung des 3.3-Dichlor-cyclohexandion-(1.2)-hydrats-(2) (III): 1.0 g III wurde mit wenig Wasser verrührt und mit einigen Tropfen konz. Natronlauge versetzt, bis das Gemisch goldgelb und homogen wurde. Nach kurzem Stehenlassen wurde mit wenigen Trop-

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

fen konz. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausb. 500 mg (61% d. Th.). Die aus Tetrachlorkohlenstoff und Wasser umkristallisierte farblose Säure IV, Schmp. 126–128°, gab keine Eisenchloridreaktion. Der Misch-Schmp. mit authent. Material (Schmp. 126–128° unter Zers.) war nicht erniedrigt.

3.6-Dichlor-cyclohexandion-(1.2) (V): 19 g III wurden zusammen mit 400 ccm halbkonzentrierter Salzsäure unter Rühren 13 Min. bei 100° gehalten. Beim Erkalten schieden sich 12 g V ab. Durch Einengen des Filtrats i. Vak. waren noch 0.9 g zu gewinnen (zusammen 75% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Sublimation bei 0.45 Torr, Bad 90°, bildete V farblose Kristalle vom Schmp. 96–98°, die eine dunkelbraunrote Eisenchloridreaktion gaben.

$C_6H_6Cl_2O_2$ (181.0) Ber. C 39.81 H 3.34 Cl 39.18 Gef. C 39.67 H 3.45 Cl 38.99

Oxydativer Abbau des 3.6-Dichlor-cyclohexandions-(1.2) (V): 3.2 g V wurden in 250 ccm Wasser, das etwas Essigsäure enthielt, suspendiert und unter Rühren im Laufe von 2 Stdn. mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser versetzt. Der Permanganatüberschuß blieb über Nacht bestehen und wurde mit Hydrogensulfit zerstört. Die Lösung filtrierte man vom Mangandioxyd-hydrat und extrahierte sie 7 Stdn. mit Äther; dessen Rückstand bildete nach Entfernung der Essigsäure über KOH ein von Kristallen durchsetztes Öl. Die Kristalle waren in kaltem Essigester schwerlöslich und ließen sich so abtrennen: 130 mg Bernsteinsäure (6% d. Th.), nach Kristallisation aus Essigester und Misch-Schmp. mit authent. Sublimation 179–183°. Durch Sublimation Anhydrid, Schmp. 114–118°.

Epoxyketon VI: 2.3 g V wurden in 25 ccm Wasser mit konz. Natronlauge eben in Lösung gebracht, das Gemisch wurde bei 0° mit 1.3 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Das beim Reiben abgeschiedene Na-Salz von VI wurde abgesaugt und seine wäßr. Lösung sowie das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Die vereinigten Niederschläge (2.4 g = 83% d. Th.) kamen aus Tetrachlorkohlenstoff in farblosen Kristallen, Schmp. 128°.

$C_{13}H_{11}ClO_3$ (250.7) Ber. C 62.28 H 4.43 Cl 14.15 Gef. C 62.39 H 4.33 Cl 14.26

Hydrat des 3.3.6-Trichlor-cyclohexandions-(1.2) (VII): In die Suspension von 18 g V in 550 ccm Wasser wurde unter Rühren bei 30–40° Badtemperatur ein Chlorstrom von 4 l/Stde. eingeleitet (berechnete Dauer 34 Min., gefunden 33 Min.). Nach Filtration wurde die fast klare Reaktionslösung mit Ammoniumsulfat versetzt und viermal mit Äther ausgeschüttelt, den man dann an der Luft verdunsten ließ. Der trockene Rückstand (22.2 g VII = 96% d. Th.) bildete aus viel Tetrachlorkohlenstoff farblose Kristalle vom Schmp. 87–97° (Zers.), die keine Eisenchloridreaktion gaben.

$C_6H_7Cl_3O_3$ (233.5) Ber. C 30.86 H 3.02 Cl 45.56 Gef. C 30.96 H 3.37 Cl 45.48

Chinoxalinderivat: Die Lösungen von 1.5 g VII und 0.75 g o-Phenylendiamin in wenig Essig wurden zusammengegeben und das Gemisch bald darauf in viel wäßrige Natriumacetatlösung eingegossen. Der abgesaugte Niederschlag wog 0.60 g (31% d. Th.). Aus Aceton und Methanol fast farblose Kristalle vom Schmp. 138–140° (Zers.).

$C_{12}H_9Cl_3N_2$ (287.6) Ber. Cl 35.98 N 9.74 Gef. Cl 37.63 N 9.70

3.3.6-Trichlor-cyclohexandion-(1.2) (VIII): 15 g VII wurden in 375 ccm verd. Salzsäure 10 Min. unter Rühren auf 100° erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich 8.1 g VIII (59% d. Th.) ab. Aus Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 115 bis 116°, die braunrote Eisenchloridreaktion geben und nicht unbegrenzt haltbar sind.

$C_6H_2Cl_3O_2$ (215.5) Ber. C 33.44 H 2.34 Cl 49.37 Gef. C 33.43 H 2.70 Cl 49.44

Benzilsäure-Umlagerung des 3.3.6-Trichlor-cyclohexandions-(1.2) (VIII): 1.0 g VIII wurde in 15 ccm verd. Natronlauge gelöst und die Lösung, deren Farbe rasch von Kanariengelb

nach Bläßgelb umschlug, nach einiger Zeit angesäuert. Nach Absaugen und Trocknen 0.67 g *Säure IX* (73% d. Th.). Aus viel Tetrachlorkohlenstoff farblose Kristalle vom Schmp. 152 bis 156° (Zers.).

$C_6H_6Cl_2O_3$ (197.0) Ber. C 36.58 H 3.07 Cl 36.00 Gef. C 36.47 H 3.11 Cl 35.92

Dihydrat des 3.3.6.6-Tetrachlor-cyclohexandions-(1.2) (X): In die Suspension von 7.4 g VIII in 200 ccm Wasser wurde bei 30–40° Badtemperatur unter Rühren ein Chlorstrom von 4 l/Stde. eingeleitet (berechnete Dauer 12 Min., gefunden 12 Min.). Überschüss. Chlor wurde von der klaren Reaktionslösung nicht absorbiert. Sie wurde filtriert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und viermal ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers an der Luft hinterblieben 9.7 g trockener Rückstand (99% d. Th.). Aus wenig Methylenchlorid farblose Kristalle vom Schmp. 60–61°, die keine Eisenchloridreaktion gaben; mit Alkali trat Zersetzung zu braunem Teer ein.

$C_6H_8Cl_4O_4$ (286.0) Ber. C 25.20 H 2.82 Cl 49.60 Gef. C 25.21 H 3.11 Cl 49.18

Chinoxalinderivat: Die Lösungen von 2.0 g X und 0.9 g *o*-Phenylendiamin in wenig Eisessig wurden vereinigt und, sobald die rasch vor sich gehende Dunkelfärbung einen mittel- bis dunkelbraunen Ton durchlief, in viel konz. Natriumacetatlösung gegossen. Der amorphe Niederschlag kristallisierte bald. Ausb. 1.5 g (67% d. Th.). Das sehr schmutzige Rohprodukt ließ sich durch Kristallisieren mit Aktivkohle aus Methanol klären. Fast farblose Kristalle vom Schmp. 215–217°.

$C_{12}H_8Cl_4N_2$ (322.0) Ber. Cl 44.04 N 8.70 Gef. Cl 43.02 N 8.92

Perjodatspaltung des 3.3.6.6-Tetrachlor-cyclohexandions-(1.2) (X): 1.0 g X, gelöst in wenig verd. Schwefelsäure, wurde mit der wäßr. Lösung von 735 mg $NaJO_4$ versetzt. Nach zweitägigem Aufbewahren wurde das Gemisch dreimal ausgeäthert und der Rückstand i. Vak. getrocknet: 1.0 g noch sehr rohe *α.α.α.'α'*-Tetrachlor-adipinsäure (XI) (100% d. Th.), die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser und Xylol bei 196–200° (Zers.) schmolz. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat (197–200°⁸⁾) war nicht erniedrigt.

Dimethylester von XI: 0.5 g XI wurden in 30 ccm absol. Methanol unter Durchleiten von HCl 8 Stdn. bei ca. 80° Badtemperatur gehalten. Beim Abkühlen schied sich der in Methanol schwerlösliche Dimethylester in weißen Nadeln ab. Ausb. 350 mg (63% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 57° (aus Methanol).

⁸⁾ W. TREIBS⁷⁾ gibt 203° an, jedoch ist der Zersetzungspunkt von der Heizgeschwindigkeit sehr stark abhängig.