

Alexander Schwarz*), Hans Güsten und Dietrich Schulte-Frohlinde

γ -Strahlen-induzierte Addition von chlorierten Methanen an cyclische Olefine

Aus dem Institut für Strahlenchemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe

(Eingegangen am 25. November 1967)

Bei der γ -Radiolyse von Cycloalken-Polychlormethan-Gemischen (CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2) bei Raumtemperatur entstehen Gemische chlorierter gesättigter Kohlenwasserstoffe und dimere bicyclische Olefine. Bei den Cyclopenten- CCl_4 -Gemischen entsteht das 1:1-Additionsprodukt (2-Chlor-1-trichlormethyl-cyclopentan (7)) als Hauptprodukt. Bei der γ -Bestrahlung der Cyclohexen- CCl_4 -Gemische wird das 1:1-Additionsprodukt nicht gefunden, sondern Trichlormethylcyclohexan als Hauptprodukt gebildet. Einige noch nicht beschriebene Verbindungen werden strahlenchemisch in präparativem Maßstab dargestellt. Die G -Werte**) der Radiolyseprodukte sind unabhängig von der Dosis und der Dosisleistung, hängen jedoch von der molaren Zusammensetzung der Mischungen ab. Die G -Werte der chlorierten Kohlenwasserstoffe nehmen in der Reihenfolge der Gemische mit CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 ab, die der bicyclischen Olefine bleiben in dieser Reihenfolge nahezu konstant. Für das Verschwinden des Olefins liegen die G -Werte bei 30.

Die durch Peroxide oder Licht induzierten Additionsreaktionen von Polyhalogenmethanen an Olefine wurden vielfach beschrieben¹⁾. Heiba und Anderson²⁾ untersuchten die durch γ -Strahlen induzierte Reaktion des Bromtrichlormethans mit einer Reihe von Olefinen. Während mit offenkettigen Olefinen die 1:1-Additionsprodukte der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$ isoliert werden, entstehen mit cyclischen Olefinen außer den 1:1-Additionsverbindungen auch die entsprechenden 1.2-Dibrom- und 1.2-Bis-trichlormethyl-Verbindungen. Auch über die strahlenchemische Anlagerung von CBr_4 und CHCl_3 an Olefine ist berichtet worden^{3,4)}. In der vorliegenden Arbeit wird die γ -Radiolyse flüssiger Mischungen von Cyclohexen und Cyclopenten mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform sowie Methylenchlorid auf ihre Verwendung zur Synthese einfacher Produkte in präparativem Maßstab untersucht.

I. γ -Radiolyse von Cyclohexen-Polychlormethan-Mischungen

a) Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff

Nach der γ -Bestrahlung von entgasten Cyclohexen- CCl_4 -Gemischen im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur werden die Verbindungen 1–4 isoliert. Für alle

*) Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe 1965. Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt-Höchst.

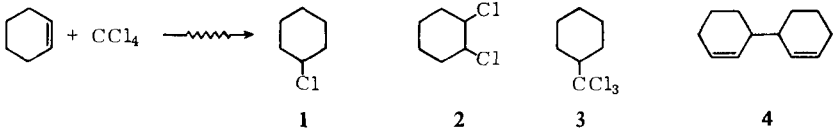
**) Unter dem G -Wert oder der 100 eV-Ausbeute versteht man die Zahl der pro 100 eV absorbiertener Strahlenenergie umgesetzten Moleküle.

1) Übersicht: C. Walling, S. 247, Free Radicals in Solution, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

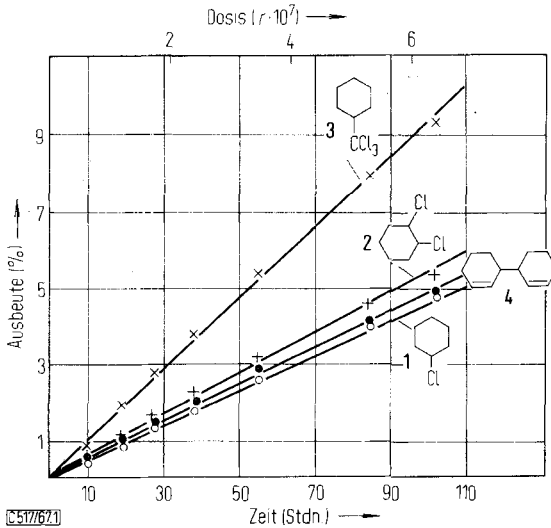
2) E. I. Heiba und L. C. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4940 (1957).

3) G. Rabilloud und P. Traynard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 251, 1505 (1960).

4) P. A. Zagorec, A. I. Zachariev und A. A. Beer, Chimija vysokich energii 1, 36 (1967), C. A. 66, 100169t; S. 9391 (1967); High Energy Chemistry 1, 31 (1967) (engl. Übersetzung).



vier Substanzen wird ein linearer Anstieg der Ausbeute mit der Bestrahlungsdauer gefunden, d. h. ihre G -Werte sind innerhalb des Bereiches von $1-5 \cdot 10^7 r$ von der Dosis unabhängig (Abbild. 1). Nur bei kurzer und bei längerer Bestrahlungsdauer nehmen die G -Werte etwas ab.



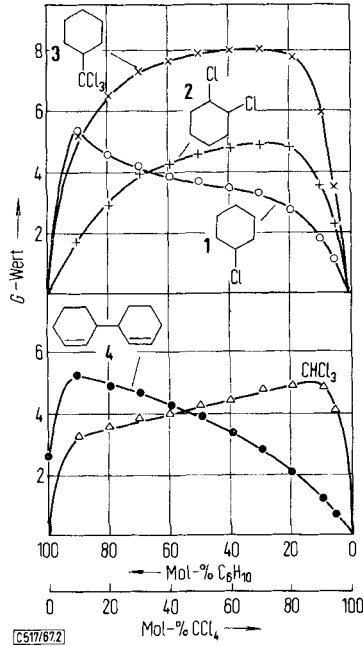
Abbild. 1. Ausbeuten (bezogen auf 1 Mol Cyclohexen) an Radiolyseprodukten in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Dosisleistung: $6.3 \cdot 10^5 r/\text{Stde.}$) bei Raumtemperatur. Molverhältnis Cyclohexen/ CCl_4 1 : 1

Auch eine Änderung der G -Werte in Abhängigkeit von der Dosisleistung konnte nicht festgestellt werden (Tab. 1). Nur der G -Wert für 1.1'-Bi-[cyclohexen-(2)-yl] (4) ist bei höherer Dosisleistung um ca. 15% kleiner als bei niedriger Dosisleistung.

Tab. 1. G -Werte für die Radiolyseprodukte in Abhängigkeit von der Dosisleistung (Dosis = const. = $1 \cdot 10^7 r$). Molverhältnis Cyclohexen/ CCl_4 1 : 1

Bestrahlungsdauer, Stdn.	Dosisleistung $r/\text{Stde.}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ (1)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (2)	$\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3$ (3)	$\text{C}_6\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_9$ (4)
16.0	6.3×10^5	3.1	4.5	7.4	4.0
30.5	3.3×10^5	3.3	4.5	7.2	4.6
111.0	0.9×10^5	3.1	4.4	7.0	4.6

Für die Ermittlung der optimalen Ausbeuten werden die G -Werte der Radiolyseprodukte in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung des Cyclohexen/ CCl_4 -Gemisches bestimmt, wobei auch das entstandene CHCl_3 gemessen wird (Abbild. 2).



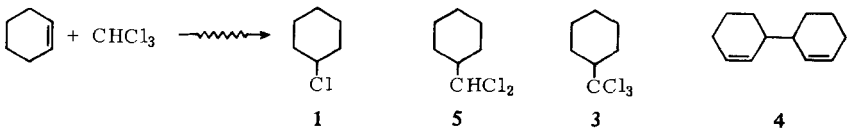
Abbild. 2. G -Werte für die Radiolyseprodukte von Cyclohexen/ CCl_4 -Mischungen in Abhängigkeit vom Molverhältnis. Dosisleistung $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde., Dosis = const. = $4 \cdot 10^7$ r

Während die G -Werte sowohl für Trichlormethylcyclohexan (3) als auch für 1,2-Dichlor-cyclohexan (2) schon bei einem Anteil von 30 Mol-% CCl_4 einen hohen Wert erreichen und nur geringfügig bis zu ihrem Maximalwert bei ca. 70 Mol-% CCl_4 ansteigen, entsteht das meiste Chlorcyclohexan (1) bei ungefähr 10 Mol-% CCl_4 . Bicyclohexenyl 4 entsteht in reinem Cyclohexen mit einem G -Wert von 2.6. Bei geringer CCl_4 -Zugabe (ca. 10 Mol-%) wird er doppelt so groß (5.3) und fällt dann bei weiterem CCl_4 -Zusatz fast linear ab.

Das Trichlormethylcyclohexan (3) wurde kürzlich von Henglein et al.⁵⁾ erstmals ebenfalls auf strahlenchemischem Wege bei der γ -Bestrahlung von Cyclohexen und CCl_4 dargestellt.

b) Cyclohexen-Chloroform

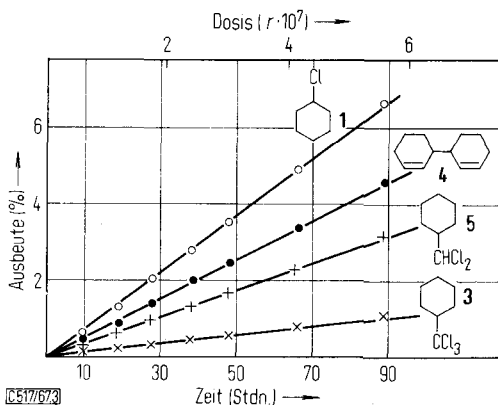
Bei der γ -Radiolyse von entgasten Cyclohexen- CHCl_3 -Gemischen im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur entstehen folgende vier Substanzen: Chlorcyclohexan (1) ($G = 6.5$), Dichlormethylcyclohexan (5) ($G = 3.5$), Trichlormethylcyclohexan (3) ($G = 1.0$) und 1,1'-Bi-[cyclohexen-(2)-yl] (4) ($G = 4.5$).



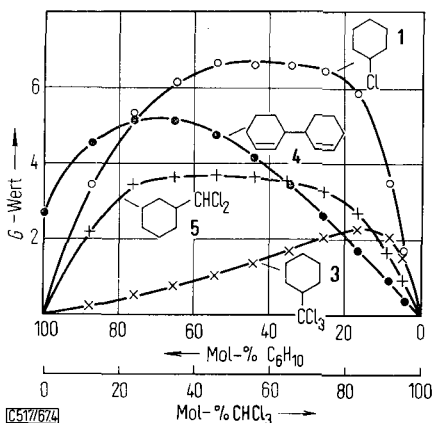
⁵⁾ A. Henglein, E. Heckel, Y. Ojima und G. Meissner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 988 (1963).

Das Dichlormethylcyclohexan (**5**) wurde bisher noch nicht präparativ dargestellt. Es wurde lediglich massenspektrometrisch bei der γ -Radiolyse von Cyclohexan- CHCl_3 -Gemischen nachgewiesen⁶⁾. Gegenüber der γ -Radiolyse von Cyclohexan- CCl_4 -Gemischen wird in gleichen Bestrahlungszeiten eine geringere Menge an Reaktionsprodukten gefunden und kein 1,2-Dichlor-cyclohexan (**2**) isoliert.

Aus Abbild. 3 ist ersichtlich, daß bei einer Dosisleistung von $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde. und 90stündiger Bestrahlungsdauer Dichlormethylcyclohexan (**5**) mit 3.1% Ausbeute entsteht. Während die Ausbeute des 1,1'-Bicyclohexenyls **4** mit 4.6% gegenüber der γ -Radiolyse von Cyclohexan- CCl_4 gleich bleibt, sinkt die Ausbeute an Trichlormethylcyclohexan (**3**) stark ab.



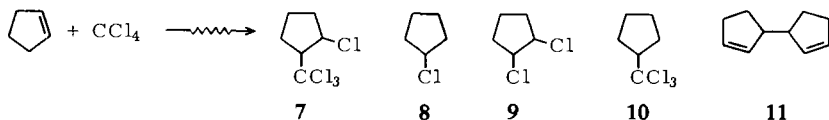
Abbild. 3. Ausbeuten (bezogen auf 1 Mol Cyclohexen) der Radiolyseprodukte in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Dosisleistung: $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde.) bei Raumtemperatur. Molverhältnis Cyclohexen/ CHCl_3 1 : 1



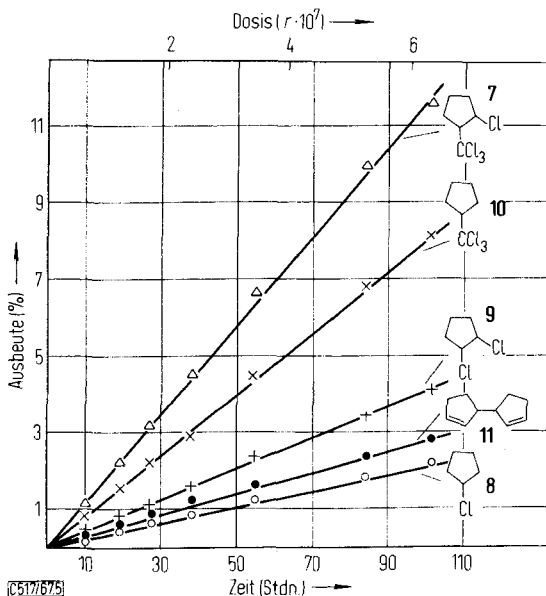
Abbild. 4. G -Werte für die Radiolyseprodukte von Cyclohexen/ CHCl_3 -Mischungen in Abhängigkeit vom Molverhältnis. Dosisleistung: $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde., Dosis = const. = $4 \cdot 10^7$ r

⁶⁾ J. A. Stone und P. J. Dyne, *Canad. J. Chem.* **42**, 669 (1964).

liert: Chlorcyclopentan (**8**) ($G = 1.7$), 1,2-Dichlor-cyclopentan (**9**) ($G = 3.3$), Trichlor-methylcyclopentan (**10**) ($G = 6.4$), **7** ($G = 9.4$) und 1,1'-Bi-[cyclopenten-(2)-yl] (**11**) ($G = 2.3$). Die angegebenen G -Werte gelten für das Molverhältnis 1:1.



7 und **10** werden hier erstmals beschrieben.



Abbild. 5. Ausbeuten in % (bezogen auf 1 Mol Cyclopenten) der Radiolyseprodukte einer 1:1-molaren Cyclopenten- CCl_4 -Mischung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Dosisleistung: $6.3 \cdot 10^5$ r/Stdh.)

Bei einer Bestrahlungsdauer von 100 Stunden entstehen die beiden in größerer Menge gebildeten Reaktionsprodukte **7** und **10** mit Ausbeuten von 11.5 bzw. 7.9%. Die gefundenen G -Werte sind über den untersuchten Dosisbereich ($1-6 \cdot 10^7$ r) praktisch konstant.

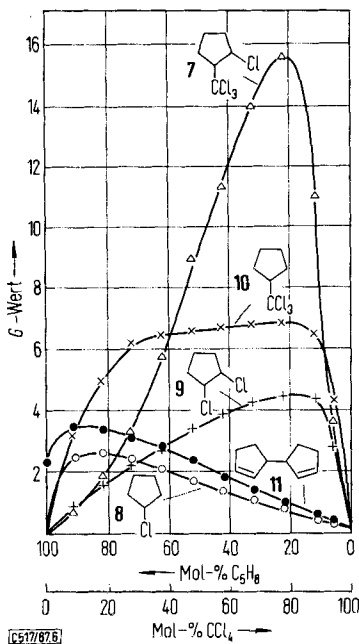
Tab. 3 gibt die gemessene Abnahme von Cyclopenten und CCl_4 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wieder.

Dabei zeigt sich, daß pro 100 eV absorbierter Strahlenenergie im Mittel 32 Moleküle Cyclopenten gegenüber 23 Molekülen CCl_4 umgesetzt werden. Bei einer Bestrahlungszeit von 100 Stunden sind 41% des eingesetzten Cyclopentens und 28% des CCl_4 verbraucht. Vergleicht man diese Angaben mit den für die fünf identifizierten Reaktionsprodukte gefundenen Werten (Abbild. 5), so ergibt sich im Fall des Cyclopentens, daß rund 31% in den isolierten Verbindungen vorliegen, die restlichen 10% dagegen in Form nicht identifizierbarer Substanzen im teerigen Rückstand. Hier handelt es sich vermutlich um telomere Produkte.

Tab. 3. $-G$ -Werte für Cyclopenten und CCl_4 (Molverhältnis 1:1) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Dosisleistung: $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde.)

Dosis $\times 10^7$ r	C_5H_8 -Abnahme %	$G(-\text{C}_5\text{H}_8)$	CCl_4 -Abnahme %	$G(-\text{CCl}_4)$
0.65	3.5	28.3	2.7	21.8
1.20	7.1	30.6	5.	23.6
1.73	10.8	32.6	8.2	24.7
2.39	14.3	31.0	9.7	21.0
3.46	23.0	34.2	15.3	22.8
5.32	32.2	31.2	20.9	20.3
6.42	41.9	33.6	28.3	22.8

Die Messung der G -Werte in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung des Cyclopenten- CCl_4 -Gemisches gibt für alle Substanzen, mit Ausnahme des 2-Chlor-1-trichlormethyl-cyclopentans (7), ähnliche Kurven wie für die Reaktionsprodukte der Cyclohexen- CCl_4 -Gemische (Abbild. 6).

Abbild. 6. G -Werte der Radiolyseprodukte von Cyclopenten- CCl_4 -Mischungen in Abhängigkeit vom Molverhältnis (Dosisleistung: $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde., Dosis = const. = $4 \cdot 10^7$ r)

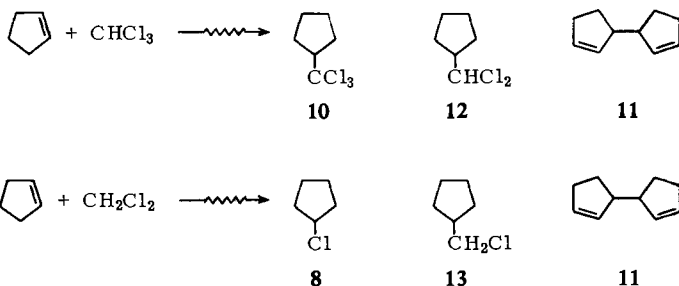
Soll das 1:1-Additionsprodukt in größerer Menge synthetisiert werden, so muß analog der photochemischen Synthese von 2-Brom-1-trichlormethyl-cyclopentan⁷⁾, bei der BrCCl_3 und Cyclopenten im Molverhältnis 4:1 eingesetzt wurden, ein vierfacher Überschuß an CCl_4 verwendet werden. Der G -Wert für 7 erreicht dann einen Wert von 15.5.

⁷⁾ M. S. Kharasch und H. N. Friedländer, J. org. Chemistry **14**, 239 (1949).

Ein Vergleich der Ergebnisse mit älteren Untersuchungen ist nur mit der γ -Radiolyse von BrCCl_3 -Cyclopenten-Gemischen²⁾ möglich, da eine γ -Radiolyse mit CCl_4 und Cyclopenten nicht beschrieben ist. Die gefundenen Substanzen, vorwiegend 2-Brom-1-trichlormethyl-cyclopentan und in geringerer Menge 1,2-Dibrom-cyclopentan sowie Hexachloräthan, stimmen mit den in dieser Arbeit gefundenen analogen Chlor-Verbindungen überein. Hexachloräthan entsteht bei unseren Cyclopenten- CCl_4 -Gemischen nur in Spuren, so daß eine exakte Ausbeute-Bestimmung nicht durchgeführt wurde. Das hier erstmals dargestellte **10** sowie auch **11** werden von *Heiba* und *Anderson*²⁾ nicht beschrieben.

b) Cyclopenten-Chloroform und Cyclopenten-Methylenchlorid

Die γ -Radiolyse dieser Gemische wurde nicht quantitativ untersucht. Aus dem Bestrahlungsgemisch ließ sich u. a. das noch nicht beschriebene Dichlormethylcyclopentan (**12**) und Chlormethylcyclopentan (**13**) isolieren.



Beide Reaktionen sind von geringem Interesse, da im Vergleich zu CCl_4 auch hier, wie beim Cyclohexen, die Ausbeuten gering sind.

Diskussion

Vergleicht man die Ausbeuten der Radiolyseprodukte beim Cyclohexen in der Reihe $\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$, so nehmen die *G*-Werte für die chlorierten Kohlenwasserstoffe ab, während die *G*-Werte des 1,1'-Bi-[cyclohexen-(2)-yls] (**4**) nahezu konstant bleiben (Tab. 4).

Ein Vergleich zwischen den Radiolyseprodukten der Cyclohexen- CCl_4 - und Cyclopenten- CCl_4 -Mischungen zeigt, daß das Cyclopenten wie bei den peroxid-induzierten Additionen reaktionsfähiger ist⁷⁾.

Vergleicht man die strahlenchemisch induzierte Addition an Cyclohexen mit den durch Peroxiden induzierten *Kharasch*-Additionen⁷⁻¹⁰⁾ an Cyclohexen, so tritt nur bei der γ -Radiolyse die Bildung des Trichlormethylcyclohexans auf. Dagegen wird bei der γ -Radiolyse kein 1:1-Additionsprodukt isoliert (Tab. 5).






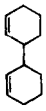










Eine Übereinstimmung in den Produkten besteht nur beim CHCl_3 und 1,1'-Bi-[cyclohexen-(2)-yl]. Der Vergleich ist jedoch mit Vorsicht zu beurteilen. Die durch Peroxid induzierten *Kharasch*-Additionen sind vor der allgemeinen Einführung der

⁸⁾ M. S. *Kharasch* und M. *Sage*, J. org. Chemistry **14**, 537 (1949).







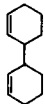
⁹⁾ E. C. *Kooyman* und E. *Fahrenhorst*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 867 (1951).

¹⁰⁾ S. *Israelashvili* und J. *Shabatay*, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3261.

Tab. 4. *G*-Werte der Radiolyseprodukte von 1:1-molaren Cycloolefin-Polyhalogen-methan-Mischungen (Dosisleistung: $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde.)

Olefin	Lösungs- mittel	<i>G</i> -Werte der Radiolyseprodukte							
	CCl ₄ CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂								
		3,3	4,4	7,4	-	4,0	-	-	
		6,5	-	1,0	-	4,5	3,5	-	
		4,9	-	-	-	3,8	-	2,0	
	CCl ₄								
		1,7	3,3	6,4	9,4	2,3			

Tab. 5. Vergleich der Produkte der strahlenchemisch und durch Peroxid induzierten Addition von CCl₄ an Cyclohexen (+ = isoliert, - = nicht gefunden)*)

Induzierung	Produkte							
								CHCl ₃
γ	+	+	-	-	+	+	+	
R-OO-R R = C ₆ H ₅ CO	-	-	+	+	-	+	+	

*) Die aufgeführten Produkte der durch Peroxid induzierten Addition sind l. c.⁹⁾ entnommen.

Gaschromatographie durchgeführt worden. Die andere Produktverteilung kann auch durch die verschiedene Reaktionstemperatur bedingt sein. Da die γ -induzierte Auslösung der Addition praktisch keine Aktivierungsenergie benötigt, wird sie bei Raumtemperatur durchgeführt. Die peroxid-induzierte Addition erfordert Temperaturen von 60—100° 1).

Ein weiterer Vorteil der strahlenchemischen Induzierung ist das Fehlen von Produkten, die aus dem Zerfall der Peroxide entstehen^{9,10)}. Dieser Anteil kann bis zu 25% der isolierten Produkte betragen⁹⁾. Über den Mechanismus der strahlenchemisch induzierten Addition berichten wir in einer späteren Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Bestrahlungen werden in einer ⁶⁰Co- γ -Quelle von 10 000 Curie (Gammacell 200, Atomic Energy of Canada, Ltd.) durchgeführt. Die Dosisleistung beträgt $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde. Für die Messung der Dosisleistungsabhängigkeit der *G*-Werte wird zusätzlich eine 5 000 Curie-Quelle (Dosisleistung $3.3 \cdot 10^5$ r/Stde.) und eine 600 Curie-Quelle (Dosisleistung $0.9 \cdot 10^5$ r/Stde.) derselben Firma benutzt,

Die Proben werden in Pyrex-Ampullen bestrahlt, nachdem sie durch mehrfaches Ausfrieren mit flüssiger Luft und Abpumpen unter Hochvakuum (10^{-4} Torr) von Sauerstoff befreit worden sind.

Die Isolierung der reinen Verbindungen erfolgt mit dem Gaschromatographen vom Typ Beckman GC-2, dessen präparative Zusatzteile die Abtrennung und Isolierung von jeweils 0.5 ccm in einem Durchsatz ermöglichen. Säulenlänge 3 m, innerer Durchmesser 16 mm, Siliconfett CD 200 (10 Gewichts-% auf Chromosorb), Arbeitstemperatur maximal 160° , Trägergas Helium. Der Druck von der Trennsäule beträgt 1 kg/cm^2 , die Durchflußgeschwindigkeit am Detektorausgang 240 ccm He/Min.

Für die Bestimmung der *G*-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und der Zusammensetzung des Gemisches wird eine analytische Säule (5 Gew.-% Silicon SE 30 auf Chromosorb W, $2.5 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$, Trägergas He, 130°) benutzt. Die Eichung erfolgt jeweils durch Einspritzen bekannter Mengen der durch die präparative Gaschromatographie isolierten reinen Substanzen. Zur Ermittlung der *G*-Werte für CHCl_3 wird folgende Säule verwendet: 15 Gew.-% Emulphor O (BASF) auf Chromosorb, $2.5 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$, Trägergas 80 ccm He/Min., 70° .

Die Molekulargewichte werden durch Kryoskopie in Benzol bestimmt. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Lösungsmittel CCl_4 , CH_2Cl_2 und Cyclohexen (p. a. Reagentien) werden über CaCl_2 getrocknet und über eine 30-cm-Füllkörperkolonne bei Normaldruck destilliert. Die gaschromatographische Prüfung zeigt, daß weniger als 0.1% Verunreinigungen vorhanden sind. Cyclopenten wird kurz vor den Bestrahlungen destilliert. Der Alkohol konnte aus dem CHCl_3 durch eine basische Al_2O_3 -Säule bis auf 0.2 Vol.-% entfernt werden.

γ -Radiolyse von Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff: 41.0 g (0.5 Mol) Cyclohexen und 76.9 g (0.5 Mol) Tetrachlorkohlenstoff werden in eine Ampulle gegeben, entgast und unter Vakuum zugeschmolzen. Nach 64stdg. Bestrahlung bei Raumtemperatur (Dosis $\sim 4 \cdot 10^7 r$) werden das überschüssige Cyclohexen und CCl_4 (100.8 g) abdestilliert. Der gelbe Rückstand (15.3 g) wird durch Destillation bei (5 Torr) in fünf Fraktionen aufgetrennt. Als Rückstand bleiben ca. 2 g einer braunen harzigen Masse.

Präparative Gaschromatographie der ersten vier Fraktionen ergab:

a) *Chlorcyclohexan* (1): Sdp.₇₆₀ 142.2° (Lit.¹¹): 142.0° , d_4^{20} 1.000 (Lit.¹¹): d_4^{20} 1.000), n_D^{25} 1.4603 (Lit.¹²): n_D^{25} 1.4600).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ (118.6) Ber. C 60.76 H 9.35 Cl 29.89
Gef. C 60.80 H 9.39 Cl 30.04 Mol.-Gew. 119

b) *1,2-Dichlor-cyclohexan* (2): Sdp.₇₆₀ 188.5° , d_4^{20} 1.185, n_D^{25} 1.4891 (Lit.¹³): Sdp.₇₆₀ 189° , d_4^{20} 1.1839, n_D^{25} 1.4902).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (153.1) Ber. C 47.08 H 6.59 Cl 46.33
Gef. C 47.02 H 6.54 Cl 46.12 Mol.-Gew. 154

c) *1,1'-Bi-[cyclohexen-(2)-yl]* (4): Sdp.₇₆₀ 238° , d_4^{20} 0.959, n_D^{25} 1.5081 (Lit.¹⁴): Sdp.₁ $68-69^\circ$, n_D^{19} 1.5093).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18
Gef. C 88.34 H 11.02 Mol.-Gew. 163

¹¹⁾ E. Krause und R. Pohland, Chem. Ber. **57**, 532 (1924).

¹²⁾ D. Perlman, D. Davidson und M. T. Bogert, J. org. Chemistry **1**, 300 (1936).

¹³⁾ B. Carroll, D. G. Kübler, H. W. Davis und A. M. Whaley, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5382 (1951).

¹⁴⁾ E. H. Farmer und C. G. Moore, J. chem. Soc. [London] **1951**, 131.

2.3.2'.3'-Tetrabrom-bicyclohexyl: **4** wird unter Kühlung durch Zutropfen der stöchiometrischen Menge Brom in Eisessig entfärbt. Schmp. 156° (aus Äthanol) (Lit.¹⁵): 157°.

$C_{12}H_{18}Br_4$ (481,9) Ber. C 29.91 H 3.76 Br 66.33 Gef. C 29.57 H 4.08 Br 66.38

Obwohl **4** in eine *meso*-Form sowie in *d*- und *l*-Formen auftreten kann, wird nur ein Tetra-bromid isoliert, für das keine sterische Zuordnung gegeben werden kann.

d) Trichlormethylcyclohexan (**3**): Sdp.₇₆₀ 221° (Lit.⁵): Sdp.₇₆₃ 220°, d_4^{20} 1.2614, n_D^{25} 1.5004.

$C_7H_{11}Cl_3$ (201.5) Ber. C 41.72 H 5.50 Cl 52.78

Gef. C 41.80 H 5.46 Cl 52.74 Mol.-Gew. 198

3 wurde vor kurzem erstmals strahlenchemisch dargestellt⁵). Zum Vergleich der IR-Spektren wird **3** durch γ -Bestrahlung einer Cyclohexan- CCl_4 -Mischung hergestellt⁵). Nach Abtrennung von nicht umgesetzten Ausgangsprodukten, Chlorcyclohexan und Hexachloräthan durch Destillation i. Vak. wird eine Fraktion (0.3 g) mit dem Siedebereich 70–85° bei 5 Torr isoliert, aus der durch präparative gaschromatographische Abtrennung ca. 100 mg **3** gewonnen werden. Die IR-Spektren beider, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen stimmen überein, desgleichen die Retentionszeiten in der Silicon SE 30-Säule.

Hydrolyse des Trichlormethylcyclohexans (**3**): 1.00 g (5 mMol) **3** werden mit 15 ccm 70-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Unter HCl-Entwicklung färbt sich die Mischung rasch dunkelbraun. Nach Abkühlen und Verdünnen mit Eiswasser wird das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Es werden 123 mg Cyclohexancarbonsäure, Schmp. 30° (Lit.¹⁶): 31°) isoliert. Ausb. 19%.

$C_7H_{12}O_2$ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.58 H 9.51

Cyclohexancarbonsäureamid: Schmp. 184–185° (aus Wasser). Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe zeigt keine Depression.

e) Untersuchung der fünften Fraktion: Das gelbe Öl (1.2 g, Sdp.₅ 115–145°) zeigt im Gaschromatogramm drei Substanzen an, die sich jedoch infolge teilweiser Zersetzung im präparativen Gaschromatographen nicht in reiner Form isolieren lassen. Der beobachtete Bromverbrauch weist darauf hin, daß es sich zum Teil um ungesättigte Verbindungen handelt. Der in der Gesamtfraktion gefundene Chlorgehalt von 31% läßt vermuten, daß andererseits auch höhersiedende telomere CCl_4 -Cyclohexen-Additionsverbindungen entstanden sind.

γ -Radiolyse von Cyclohexen-Chloroform: 16.4 g (0.2 Mol) Cyclohexen und 47.8 g (0.4 Mol) $CHCl_3$ werden in entgastem Zustand 80 Stdn. mit einer Dosisleistung von $6.3 \cdot 10^5$ r/Stde. bestrahlt. 55.6 g des nicht verbrauchten Gemisches werden zurückgewonnen. Durch Vakuumdestillation (5 Torr) wird eine farblose Fraktion von 5.8 g gewonnen, die die wichtigsten Reaktionsprodukte enthält. Als Rückstand verbleiben 1.1 g als braunschwarze Masse, die verworfen wird.

Die farblose Fraktion läßt sich mit dem präparativen Gaschromatographen in vier Substanzen aufteilen. Aufgrund ihrer Retentionszeiten, der IR-Spektren, Brechungsindices und Analysen sind drei der Substanzen identisch mit den bei der γ -Radiolyse von Cyclohexen- CCl_4 -Gemischen gefundenen Verbindungen Chlorcyclohexan (**1**), Trichlormethylcyclohexan (**3**) und 1.1'-Bi-[cyclohexen-(2)-yl] (**4**).

Dichlormethylcyclohexan (**5**): Sdp.₇₆₀ 201.5°, d_4^{20} 1.1432, n_D^{25} 1.4886.

$C_7H_{12}Cl_2$ (167.1) Ber. C 50.32 H 7.24 Cl 42.44

Gef. C 50.20 H 7.11 Cl 42.65 Mol.-Gew. 167

NMR (CCl_4 mit TMS als innerem Standard): Integration: 11 : 1 Protonen.

¹⁵ R. Robson, P. W. Grubb und J. A. Barltrop, J. chem. Soc. [London] 1964, 2153.

¹⁶ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 389, 185 (1912).

γ -Radiolyse von Cyclohexen-Methylenchlorid: Bei der 80stdg. Bestrahlung (Dosis $\sim 5 \cdot 10^7 r$) einer entgasten Mischung von 24.6 g (0.3 Mol) Cyclohexen und 51.0 g (0.6 Mol) Methylenchlorid entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der 69.5 g des nicht umgesetzten Gemisches zurückgewonnen werden. Aus dem Rückstand lassen sich bei 5 Torr 3.4 g eines aus drei Substanzen bestehenden Gemisches destillieren. Die beiden ersten Verbindungen gehen bei 30–50° über, die dritte erst bei 80–85°. Als Rückstand bleiben 1.9 g einer braunschwarzen zähen Masse.

Die Reinigung erfolgt durch präparative Gaschromatographie. Zwei der Substanzen werden als die schon bekannten Chlorcyclohexan (1) und 1.1'-Bi-[cyclohexen-(2)-yl] (4) identifiziert.

Chlormethylcyclohexan (6): Sdp.₇₆₀ 166.5° (Lit.¹⁷): Sdp.₇₆₀ 166°, d_4^{20} 1.008 (Lit.¹⁸): d_4^{25} 0.9815), n_D^{25} 1.4739 (Lit.¹⁸): n_D^{25} 1.4630).

C₇H₁₃Cl (132.6) Ber. C 63.39 H 9.88 Cl 26.73
Gef. C 63.32 H 9.73 Cl 26.54 Mol.-Gew. 133

γ -Radiolyse von Cyclopenten-Tetrachlorkohlenstoff: Bei der 80stdg. γ -Bestrahlung (Dosis: $5 \cdot 10^7 r$) einer entgasten Mischung von 20.4 g (0.3 Mol) Cyclopenten und 92.4 g (0.6 Mol) CCl₄ entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der 84.8 g des nicht umgesetzten Gemisches abdestilliert werden. Im Vak. werden aus dem Rückstand bei 5 Torr und einem Siedebereich von 35–100° 20.4 g einer farblosen Flüssigkeit destilliert, die sich gegen Ende der Destillation gelb färbt. Als Rückstand bleiben 4.8 g einer braunschwarzen, zähen Masse, die verworfen wird. Die erhaltene Fraktion besteht aus fünf Substanzen, die durch präparative Gaschromatographie gereinigt und getrennt werden.

a) Chlorcyclopentan (8): Sdp. 114.2° (Lit.¹⁹): Sdp.₇₅₃ 113.5–114.5°, d_4^{20} 1.005 (Lit.²⁰): 1.0053), n_D^{25} 1.4492 (Lit.²⁰): n_D^{20} 1.4513).

C₅H₉Cl (104.6) Ber. C 57.43 H 8.67 Cl 33.90
Gef. C 57.17 H 8.59 Cl 33.98 Mol.-Gew. 105

IR-Spektrum und Retentionszeit stimmen mit dem von authent. Chlorcyclopentan überein.

b) 1,2-Dichlor-cyclopentan (9): Sdp. 151° (Lit.²¹): Sdp.₂₀ 50–50.5°, d_4^{20} 1.185 (Lit.²²): d_4^{16} 1.191), n_D^{25} 1.4779 (Lit.²¹): 1.4781).

C₅H₈Cl₂ (139.0) Ber. C 43.20 H 5.80 Cl 51.00
Gef. C 43.63 H 5.87 Cl 50.03 Mol.-Gew. 139

c) 1.1'-Bi-[cyclopenten-(2)-yl] (11): Sdp. 151° (Lit.²³): Sdp.₁₀ 58°, d_4^{20} 0.935, n_D^{25} 1.4879 (Lit.²³): n_D^{20} 1.4888).

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 88.89 H 10.29 Mol.-Gew. 136

2,3,2',3'-Tetrabrom-bicyclopentyl: Schmp. 175–176° (aus Äthanol) (Lit.²³): 178–180°).

C₁₀H₁₄Br₄ (453.9) Ber. C 26.46 H 3.11 Br 70.43 Gef. C 26.65 H 3.20 Br 70.70

17) P. Sabatier und A. Maihle, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **140**, 841 (1905).

18) C. F. Koelsch und S. M. McElvain, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1164 (1930).

19) W. A. Yarnall und E. S. Wallis, J. org. Chemistry **4**, 284 (1939).

20) A. I. Vogel, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1909.

21) G. A. Russell und A. Ito, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2983 (1963).

22) M. Mousseron, R. Granger und J. Valette, Bull. Soc. chim. France **1946**, 244.

23) H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **97**, 2425 (1964).

d) *Trichlormethylcyclopentan* (**10**): Sdp.₇₆₀ 195°, d_4^{20} 1.2720, n_D^{25} 1.4906.

$C_6H_9Cl_3$ (187.5) Ber. C 38.43 H 4.84 Cl 56.73

Gef. C 38.57 H 5.03 Cl 56.31 Mol.-Gew. 185

NMR (CCl₄ mit TMS als innerem Standard): Integration: 8 : 1 Protonen.

Hydrolyse von 10: 1.49 g (8 mMol) **10** werden 3 Stdn. mit 10 ccm 70proz. *Schwefelsäure* bei 90° gehalten. Nach der Aufarbeitung bleiben 97 mg einer farblosen Flüssigkeit zurück, die durch Überführung in das Säureamid als *Cyclopentancarbonsäure* identifiziert wird, Schmp. 178° (aus Wasser). Misch-Schmp. mit einer bekannten Probe ohne Depression.

e) *2-Chlor-1-trichlormethyl-cyclopentan* (**7**): Sdp.₇₆₀ 228°, d_4^{20} 1.3856, n_D^{25} 1.5068.

$C_6H_8Cl_4$ (222.0) Ber. C 32.47 H 3.63 Cl 63.90

Gef. C 32.49 H 3.49 Cl 63.89 Mol.-Gew. 219

NMR (CCl₄ mit TMS als innerem Standard): Integration: 6 : 1 : 1 Protonen.

γ -Radiolyse von Cyclopenten-Chloroform: Bei der 80stdg. γ -Bestrahlung einer Mischung von 20.4 g (0.3 Mol) *Cyclopenten* und 71.7 g (0.6 Mol) *CHCl₃* mit einer Dosis von $5 \cdot 10^7 r$ entsteht eine grünschwarze Lösung, aus der nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Cyclopentens und Chloroforms 5.8 g einer gelben Flüssigkeit mit dem Siedebereich 22–80° bei 5 Torr abgetrennt werden.

Von den gaschromatographisch gefundenen sechs Radiolyseprodukten konnten drei identifiziert werden. Neben *Trichlormethylcyclopentan* (**10**) und *1.1'-Bi-[cyclopenten-(2)-yl]* (**11**) wird *Dichlormethylcyclopentan* (**12**) gefunden, Sdp. 176.5°.

$C_6H_{10}Cl_2$ (153.0) Ber. C 47.08 H 6.58 Cl 46.35

Gef. C 47.18 H 6.68 Cl 46.14 Mol.-Gew. 153

γ -Radiolyse von Cyclopenten-Methylenchlorid: Aus dem aufgearbeiteten Bestrahlungsansatz lassen sich drei Produkte isolieren: *Chlorcyclopentan* (**8**), *Bicyclopentyl* **11** und — aufgrund der Analyse — *Chlormethylcyclopentan* (**13**); Sdp. 139.8° (Lit.²⁴); Sdp.₇₃₁ 136–138°.

$C_6H_{11}Cl$ (118.6) Ber. C 60.76 H 9.35 Cl 29.89 Gef. C 60.71 H 9.28 Cl 29.96

²⁴ H. G. Richey jr. und E. A. Hill, J. org. Chemistry **29**, 421 (1964).