

153. Sur la constitution du ζ -hexachlorocyclohexane. Synthèse et chloration du tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane

par Roland Jaunin et Angelo Germano.

(3 V 54)

On sait qu'on peut isoler des produits de chloration du cyclohexane un hexachlorocyclohexane différent des isomères α , β , γ , δ et ϵ obtenus par addition de chlore au benzène. En 1947, *O. Bastiansen & O. Hassel*¹⁾ montrèrent que ce composé possède un moment dipolaire nul, et le dénommèrent isomère ζ en pensant qu'il appartenait à la série des hexachlorures de benzène. Cependant en 1950, par diffraction électronique et analyse aux rayons X, *O. Ellefsen, O. Hassel & E. Wang Lund*²⁾ démontrèrent que l'isomère ζ devait être en réalité un hexachloro-1,1,2,4,4,5-cyclohexane, et que, de ce fait, il n'était pas un stéréoisomère des hexachlorocyclohexanes obtenus à partir du benzène. D'autre part, *R. Riemschneider* et coll.³⁾ arrivèrent à la même conclusion à l'aide de considérations d'ordre chimique: transformation en dichloro-1,4-cyclohexadiène-1,4 sous l'action de la poudre de zinc, et chloration conduisant à l'octachloro-1,1,2,3,4,4,5,6-cyclohexane de structure connue.

Le présent travail a été entrepris afin de prouver par synthèse la constitution de l'isomère ζ ; cette synthèse comprend la préparation du tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane à partir de la cyclohexane-dione-1,4 et sa transformation subséquente en isomère ζ .

Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une seule indication mentionnant la préparation du tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane par l'action du pentachlorure de phosphore sur la cyclohexane-dione-1,4; il s'agit d'un travail déjà ancien de *N. Kishner*⁴⁾ qui d'ailleurs ne donne ni mode opératoire ni rendement. Signalons d'autre part que, tout récemment, *R. Riemschneider & P. Geschke*⁵⁾ ont obtenu par chloration du cyclohexane un dérivé tétrachloré de F. 126°, dont le moment dipolaire est nul, et qu'ils supposent être le tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane.

Reprenant l'étude de l'action du pentachlorure de phosphore sur la dione-1,4 I, nous n'avons obtenu que des quantités infimes de dérivé tétrachloré de F. 126° (rendement: 2 à 3%). Par contre, en traitant le dérivé tétracétylé correspondant II⁶⁾ par le pentachlorure de phosphore en solution chloroformique, il nous a été possible d'obtenir des rendements de 15 à 25 % en dérivé tétrachloré IV⁷⁾.

1) Acta Chem. Scand. **1**, 683 (1947).

2) Acta Chem. Scand. **4**, 1145 (1950).

3) Z. Naturforsch. **6b**, 48, 339, 410 (1951).

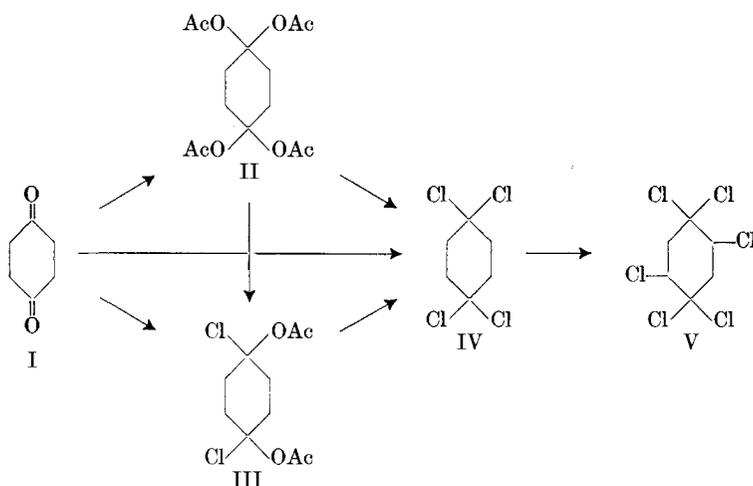
4) Ж **25**, 126 (1893); B. **26** Ref., 590 (1893).

5) M. **83**, 1281 (1952).

6) S. Sabetay & J. Bléger, C. r. **191**, 102 (1930).

7) Ce rendement dépend très fortement de la qualité du pentachlorure de phosphore (voir Partie expérimentale).

L'action du chlorure d'acétyle sur la dione-1,4 nous a fourni deux dichloro-diacétoxy-cyclohexanes de F. 138° et 148°, l'isomère de F. 138° étant d'ailleurs de beaucoup le plus abondant. D'autre part, l'isomère de F. 138° se forme également lorsqu'on traite le dérivé tétracétylé II par le chlorure d'acétyle en présence de pentachlorure de phosphore. Ces deux composés de F. 138° et 148° pouvant être facilement retransformés en dione-1,4, il s'agit certainement des deux isomères *cis* et *trans* du dichloro-1,4-diacétoxy-1,4-cyclohexane (III).



Fait surprenant, ces dérivés dichloro-diacétylés sont beaucoup plus résistants à l'action du pentachlorure de phosphore que le dérivé tétracétylé correspondant; c'est ainsi qu'ils ne réagissent pas dans les conditions qui permettent de transformer le tétracétate en dérivé tétrachloré¹). La transformation de III en IV peut cependant être réalisée dans des conditions beaucoup plus énergiques: pentachlorure de phosphore en solution dans le chlorure de monochloracétyle à 100°.

En raison de ces différents modes de synthèse, le dérivé tétrachloré IV ne peut être que le tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane. Preuve supplémentaire: son moment dipolaire s'est avéré nul comme prévu²). Propriété surprenante pour un tétrachlorocyclohexane, le dérivé IV est très résistant aux agents de déhydrochloruration. Il est également beaucoup moins réactif que le dichloro-1,1-cyclohexane³), et il ne peut pas, comme ce composé, être transformé facilement en cétone correspondante. On peut remarquer, d'autre part, que les dichloro-1,4-diacétoxy-1,4- et tétracétoxy-1,1,4,4-cyclohexanes sont également des

¹) Le composé III n'est donc pas un produit intermédiaire dans la transformation du composé II en composé IV.

²) Nous remercions Monsieur le Dr. T. Gäumann de l'E.P.F., Zürich, qui a bien voulu effectuer cette détermination.

³) Ben Carroll, D. G. Kubler, H. W. Davis & A. M. Whaley, Am. Soc. **73**, 5382 (1951).

composés relativement stables. Il semble donc que le fait de posséder deux atomes de carbone disubstitués en position 1,4 augmente d'une manière très sensible la stabilité des dérivés cyclohexaniques.

La chloration du dérivé tétrachloré IV, sous l'action du chlorure de sulfuryle en présence de lumière ultraviolette, a donné un mélange duquel nous avons pu isoler un composé de F. 146°, identique au ζ -hexachlorocyclohexane préparé par chloration du cyclohexane. L'isomère ζ ayant comme le tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane un moment dipolaire nul ¹⁾, les deux nouveaux atomes de chlore doivent nécessairement se trouver en positions 2 et 5; l'isomère ζ est donc bien un hexachloro-1,1,2,4,4,5-cyclohexane.

Partie expérimentale.

Tous les F. ont été corrigés.

1. *Dichloro-1,4-diacétoxy-1,4-cyclohexanes*. a) *A partir de la cyclohexane-dione-1,4*. On dissout 500 mg de cyclohexane-dione-1,4²⁾ dans 10 cm³ de chlorure d'acétyle, laisse réagir une nuit à la température ordinaire et verse prudemment sur la glace. Le précipité, filtré, séché et recristallisé dans le dioxanne, donne 500—600 mg d'un composé de F. 137—138° (déc.).

3,552 mg subst. ont donné 5,768 mg CO₂ et 1,729 mg H₂O

78,00 mg subst. ont donné 83,20 mg AgCl

21,50 mg subst. ont consommé 8,00 cm³ NaOH 0,02-n.

C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Cl ₂	Calculé C	44,63	H	5,24	Cl	26,35	CH ₃ CO	31,95%
(269,13)	Trouvé „	44,32	„	5,45	„	26,40	„	32,04%

Des eaux-mères de cristallisation, on peut retirer par concentration et recristallisation dans le dioxanne 50—100 mg d'un composé de F. 147—148° (déc.).

3,442 mg subst. ont donné 5,629 mg CO₂ et 1,647 mg H₂O

8,20 mg subst. ont donné 8,90 mg AgCl

6,471 mg subst. ont consommé 4,615 cm³ KOH 0,01-n.

C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Cl ₂	Calculé C	44,63	H	5,24	Cl	26,35	CH ₃ CO	31,95%
(269,13)	Trouvé „	44,62	„	5,35	„	26,87	„	30,68%

Ces deux isomères sont peu stables et se décomposent complètement après un ou deux mois de conservation à la température ordinaire. Chauffé au-dessus de son F., l'isomère de F. 137—138° se transforme en cyclohexane-dione-1,4 (F. et F. du mélange); l'autre isomère, plus stable, sublime avec décomposition. D'autre part, en solution éthanolique, les deux composés donnent après quelques secondes avec le réactif à la dinitro-2,4-phénylhydrazine, la bis-dinitro-2,4-phénylhydrazone de la cyclohexane-dione-1,4, de F. 240° (F. et F. du mélange).

b) *A partir du tétracétoxy-1,1,4,4-cyclohexane*³⁾. On introduit 1 g de ce produit dans une solution refroidie à -5° de 5 g de pentachlorure de phosphore dans 20 cm³ de chlorure d'acétyle. Après une nuit à 0°, la solution est versée sur de la glace. Rendement: 300 à 350 mg d'un produit, F. 137—138° après recristallisation dans l'alcool isopropylique. Le produit est identique à l'isomère de F. 137—138° préparé directement à partir de la dione-1,4 (F. et F. du mélange).

2. *Tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane*. a) *A partir de la cyclohexane-dione-1,4*⁴⁾. 4 g de pentachlorure de phosphore sont mis en suspension dans 5 cm³ de ligroïne, et on ajoute

¹⁾ O. Bastiansen & O. Hassel, loc. cit.

²⁾ Produit L. Light & Co., Colnbrook, Bucks., England.

³⁾ Préparé par l'action de l'anhydride acétique sur la cyclohexane-dione-1,4 d'après S. Sabetay & J. Bléger, loc. cit.

⁴⁾ En collaboration avec Claude Bucher.

goutte à goutte, en agitant énergiquement, une solution de 1 g de cyclohexane-dione-1,4 dans 5 cm³ de chloroforme. La température est maintenue à 3–5° pendant toute la durée de l'addition (environ 20 min.). La solution est ensuite versée sur de la glace, lavée à l'eau et séchée. Après élimination du solvant à la température ordinaire, le résidu donne par entraînement à la vapeur 50 à 60 mg d'un produit de F. 125°.

b) *A partir du tétracétoxy-1,1,4,4-cyclohexane*. On dissout 1 g de ce dernier dans 20 cm³ de chloroforme, refroidit à –5° et ajoute d'abord 0,25 cm³ d'eau, puis, en une fois, 10 g de pentachlorure de phosphore¹⁾. Après avoir agité énergiquement pendant 30 min. à 0°, on abandonne le mélange à la glacière durant la nuit. On le verse ensuite sur de la glace, et on lave la solution chloroformique avec une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à disparition de la réaction acide. Après séchage, le solvant est éliminé à la température ordinaire, et le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur. On recueille en tête de distillation 90 à 100 mg de dérivé tétrachloré, F. 110–115°. Après une recristallisation dans l'alcool isopropylique, F. 125°.

4,947 mg subst. ont donné 5,875 mg CO₂ et 1,640 mg H₂O

4,519 mg subst. ont donné 11,624 mg AgCl

C ₆ H ₈ Cl ₄	Calculé C	32,47	H	3,63	Cl	63,90%
(221,95)	Trouvé „	32,41	„	3,71	„	63,63%

Dans une autre série d'essais, effectués en l'absence d'eau, mais avec du pentachlorure de phosphore pulvérisé *Siegfried* provenant d'un flacon entamé depuis plusieurs mois, nous avons obtenu dans des conditions identiques 150 à 165 mg de dérivé tétrachloré, F. 122–124°. D'autre part, toujours à l'aide du pentachlorure de phosphore de même origine, nous avons pu, en interrompant la réaction après 2 h. à 0°, isoler un produit intermédiaire dichloré qui, entraîné à la vapeur, a donné dans le réfrigérant de longues aiguilles de F. 74–76°. Recristallisé dans la ligroïne, le produit fond à 78°. D'après l'analyse, il pourrait s'agir d'une dichlorocyclohexanone:

3,508 mg subst. ont donné 5,497 mg CO₂ et 1,485 mg H₂O

2, 249 mg subst. ont donné 3,824 mg AgCl

C ₆ H ₈ OCl ₂	Calculé C	43,14	H	4,83	Cl	42,45%
(167,04)	Trouvé „	42,76	„	4,73	„	42,06%

Ce composé dichloré, traité par le pentachlorure de phosphore en solution chloroformique, s'est transformé après une nuit à 0° en tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane de F. 125° (rendement: 75%).

c) *A partir du dichloro-1,4-diacétoxy-1,4-cyclohexane*. On introduit dans 5 cm³ de chlorure de monochloracétyle, 0,25 g de dichloro-1,4-diacétoxy-1,4-cyclohexane de F. 137–138° et 2,5 g de pentachlorure de phosphore, et on chauffe au bain-marie bouillant pendant 3 h. Le mélange, après avoir été versé sur de la glace, est soumis directement à un entraînement à la vapeur. L'huile entraînée est séparée, dissoute dans un peu d'éthanol et additionnée d'eau jusqu'à début de précipitation. Rendement: 45 mg d'un produit de F. 110–115°. Après recristallisation dans l'alcool isopropylique, F. 125°. Le produit est identique au tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane préparé sous a) et b) (F. et F. du mélange).

3. *ζ-Hexachlorocyclohexane*. On dissout 250 mg de tétrachloro-1,1,4,4-cyclohexane dans 5 cm³ de tétrachlorure de carbone exempt de soufre, ajoute 1 cm³ de chlorure de sulfuryle et chauffe à reflux pendant 1 h.²⁾, en irradiant avec une lampe à rayons UV. L'excès de chlorure de sulfuryle est ensuite détruit à l'aide d'un peu de méthanol, et le solvant est chassé à la température ordinaire. Le résidu donne après recristallisation dans un mélange alcool isopropylique-dioxanne 60 mg d'un produit de F. 146° qui n'est pas abaissé par adjonction de *ζ*-hexachlorocyclohexane authentique (F. 146°) préparé par chloration du cyclohexane.

¹⁾ Produit *Fluka* à 99,5%; sans addition d'eau, ce pentachlorure de phosphore ne donne pratiquement pas de dérivé tétrachloré, même en saturant de gaz chlorhydrique la solution chloroformique.

²⁾ On obtient le même résultat par l'action du chlore gazeux pris en léger excès par rapport à la quantité théorique.

SUMMARY.

ζ -Hexachlorocyclohexane is proved to be a 1,1,2,4,4,5-hexachlorocyclohexane by synthesis from 1,1,4,4-tetrachlorocyclohexane. The latter has been prepared from cyclohexane-dione-1,4, 1,1,4,4-tetracetoxycyclohexane and 1,4-dichloro-1,4-diacetoxy-cyclohexane.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

154. Dosage de l'isomère γ de l'hexachlorocyclohexane par chromatographie sur charbon actif

par A. Germano, R. Fazan et I. Lossius.

(4 V 54)

Parmi tous les procédés de dosage du γ -hexachlorocyclohexane, l'industrie utilise principalement l'analyse infra-rouge¹⁻³), polarographique⁴⁻⁷) et chromatographique⁸⁻¹²); les autres méthodes ne donnant pas une précision suffisante ou ne présentant, pour l'instant, qu'un intérêt théorique.

La méthode chromatographique présente l'avantage de n'exiger aucun appareillage coûteux. Basée sur l'isolement de l'isomère γ , elle n'est pratiquement pas influencée par les impuretés contenues dans les mélanges industriels et échappe, de ce fait, à des erreurs d'interprétation. Elle a été préconisée comme méthode de référence officielle par C. V. Bowen¹³). Cependant, les méthodes chromatographiques décrites dans la littérature présentent l'inconvénient d'utiliser le gel de silice dont la préparation est laborieuse et les propriétés adsorbantes variables suivant la teneur en eau.

La méthode que nous décrivons¹⁴) substitue au gel de silice un adsorbant à base de charbon actif, de préparation aisée et dont les propriétés sont constantes et reproductibles.

¹) K. C. Kauer, R. B. Duvall & F. N. Alquist, Ind. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947).

²) L. W. Daasch, Anal. Chem. **19**, 779 (1947).

³) D. H. Whiffen & H. W. Thompson, Soc. **1948**, 1420.

⁴) H. Keller, M. Hochweber & H. v. Halban, Helv. **29**, 761 (1946).

⁵) G. Dragt, Anal. Chem. **20**, 737 (1948).

⁶) D. Monnier, L. Roesgen & R. Monnier, Anal. chim. acta **4**, 309 (1950).

⁷) S. Wolf, C. Munster & E. Sarfert, Z. anal. Ch. **140**, 25 (1953).

⁸) L. L. Ramsey & W. J. Patterson, J. ass. off. agr. Ch. **29**, 337 (1946); Chem. Abstr. **41**, 831 b (1947).

⁹) C. Granger & J. P. Zwilling, Bl. **1950**, 873.

¹⁰) O. T. Aepli, P. A. Munter & J. F. Gall, Anal. Chem. **20**, 610 (1948).

¹¹) L. Coutier, H. André & J. Prat, Chimie anal. **31**, 201 (1949).

¹²) J. Rosin & G. B. Radan, Anal. Chem. **25**, 817 (1953).

¹³) C. V. Bowen, Anal. Chem. **25**, 42 (1953).

¹⁴) Pour une étude plus détaillée, voir A. Germano, thèse, Lausanne 1954.