

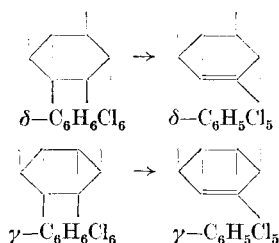
# Über ein 1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-(1) aus dem $\alpha$ -Isomeren des Hexachlorcyclohexans

VON WILHELM TREIBS und GERHARD FRICKE<sup>1)</sup>

## Inhaltsübersicht

Bei der Einwirkung schwacher organischer Basen auf  $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan wurde ein 1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-(1) erhalten, das mit dem auf andere Weise erhaltenen Pentachlorcyclohexen aus  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan in physikalischer und chemischer Beziehung identisch ist.

Aus dem  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isomeren des Hexachlorcyclohexans (abgekürzt HCC) läßt sich durch Einwirkung von wäßriger alkoholischer Lauge bei 0° C je ein Mol Chlorwasserstoff unter Bildung der entsprechenden Pentachlorcyclohexene abspalten. CRISTOL<sup>2)</sup> erhielt auf diese Weise das  $\delta$ -1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-(1) vom Schmp. 68–69° und NAKAZIMA<sup>3)</sup> das entsprechende  $\gamma$ -Isomere als eine schwach viskose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>4</sub> 115–116°.



Vom  $\alpha$ -Isomeren des HCC konnte das Monodehydrochlorierungsprodukt bisher nicht erhalten werden.

O'COLLA und O'SULLIVAN<sup>4)</sup> fanden bei der chromatographischen Untersuchung der durch Einwirkung alkoholischer Lauge auf  $\alpha$ -HCC entstandenen Reaktionsprodukte neben dem unveränderten Ausgangsisomeren lediglich Trichlorbenzole. KOLKA, ORLOFF und GRIFFING<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Aus der Doktordissertation GERH. FRICKE, Univ. Leipzig 1955.

<sup>2)</sup> St. J. CRISTOL, N. L. HAUSE, J. S. MEEK, J. Amer. chem. Soc. **73**, 674 (1951).

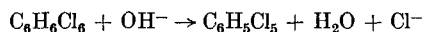
<sup>3)</sup> M. NAKAZIMA, T. OKUBO, Y. KATSUMURA, Botyu-Kagaku. **14**, 10 (1949).

<sup>4)</sup> P. O'COLLA u. O'SULLIVAN, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3735.

<sup>5)</sup> A. J. KOLKA, H. D. ORLOFF u. GRIFFING, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1244 (1954).

isolierten aus den Reaktionsprodukten der photochemischen Chlorierung von Monochlorbenzol in Gegenwart von Jod zwei kristalline Substanzen der Formel  $C_6H_5Cl_5$ , die sie als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentachlorcyclohexen vom Schmp. 58,2–58,5° und 70,5–71,3° C bezeichnen.

Kinetische Untersuchungen über den Dehydrochlorierungsverlauf der HCC-Isomeren durch HUGHES, INGOLD und PASTERNAK<sup>6)</sup> ergaben, daß in den  $\alpha$ - und  $\varepsilon$ -Isomeren des HCC zwei transständige HCl-Abspaltungen möglich sind, wobei der erste Schritt



geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion ist. Danach sollte die Bildung des  $\alpha$ -Pentachlorcyclohexens möglich sein.

Bei der von uns bearbeiteten Reaktion zwischen  $\alpha$ -HCC und schwachen organischen Basen, wie Formamid, Acetamid und Pyridin konnte neben anderen Reaktionsprodukten eine leicht viskose, wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.<sub>6-7</sub> 125° der Formel  $C_6H_5Cl_5$  erhalten werden, die sich zu Tetrachloradipinsäure oxydieren ließ. Während bei der Einwirkung von Formamid neben Dichlorphenolen und Trichlorbenzolen kleine Mengen dieser Substanz gebildet werden, erhält man mit Acetamid nur Dehydrochlorierungsprodukte, darunter als Hauptanteil die genannte Substanz. Die günstigste Ausbeute (etwa 35%) ergibt sich jedoch bei Verwendung eines mit Xylol verdünnten Pyridins.

Die Substanz spaltet beim Kochen mit  $n/2$  alkoholischer NaOH 27,5% ionogenes Chlor ab unter Bildung eines Gemisches isomerer Trichlorbenzole in etwa 95% Ausbeute. Bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung entsteht Monochlorbenzol und bei der sauren Oxydation mit Kaliumpermanganat Tetrachloradipinsäure. Damit kann die Konfiguration eines 1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-(1) als erwiesen gelten.

Die physikalischen Eigenschaften dieses Pentachlorcyclohexens stimmen hinsichtlich Farbe, Aggregatzustand, Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex mit denen des bekannten  $\gamma$ -Pentachlorcyclohexens überein (Tabelle 1).

Auch die Säulenchromatographie an Kieselgel bewies die Identität und Einheitlichkeit der beiden Substanzen. Die erhaltenen Fraktionen stimmten in den Brechungsindices völlig überein. Bei der milden Chlorierung wurde in beiden Fällen  $\delta$ -Heptachlorcyclohexan vom Schmp. 139–140° gebildet.

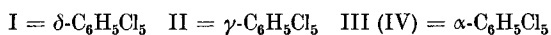
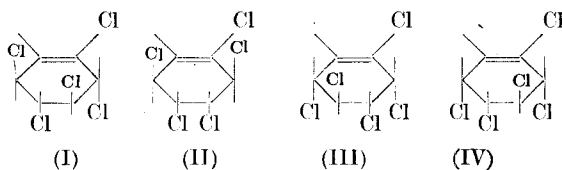
<sup>6)</sup> E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, R. PASTERNAK, J. chem. Soc. [London] 1953, 3832.

Tabelle 1

Physikalische Eigenschaften der aus  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCC entstehenden Pentachlor-cyclohexene

$C_6H_5Cl_5$ dargestellt aus	$n^{20}$	$d_{20}$	Sdp.	Aggregatzustand	Farbe
$\gamma$ -HCC	1,560	1,589	125°/6 Torr	flüssig, leicht viskos	farblos
$\alpha$ -HCC	1,560	1,580	125°/6 Torr	flüssig, leicht viskos	farblos

Danach ist das bei der Dehydrochlorierung von  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan durch alkoholisch-wäßriges Alkali entstehende mit dem von uns durch Einwirkung schwacher organischer Basen auf  $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan erhaltenen Pentachlorcyclohexen identisch. Dieses Ergebnis entspricht nicht den von HUGHES, INGOLD und PASTERNAK<sup>6)</sup> gehegten Erwartungen, wonach die Gamma-Verbindung II und die Alpha-Verbindung III oder IV oder beide ergeben sollte.



Bei der Dehydrochlorierung von  $\gamma$ -HCC dürfte ein labiles Primärprodukt gebildet werden, das sich in das stabile  $\alpha$ -Pentachlorcyclohexen umlagert. Nach der Theorie von HUGHES, INGOLD und PATERNAK<sup>1)</sup> sollte sich vom  $\alpha$ -Isomeren ein Dehydrochlorierungsprodukt mit zwei konjugierten Doppelbindungen gewinnen lassen. Zur Zeit untersuchen wir, ob durch nochmalige Dehydrochlorierung unseres Pentachlorcyclohexens unter geeigneten Bedingungen Tetrachlorcyclohexadien erhalten werden kann.

Dem VEB Fettechemie und Fewa-Werk Karl-Marx-Stadt, in dessen Laboratorium für Schädlingsbekämpfung diese Arbeit ausgeführt wurde, dankt der eine von uns für die freundlich gewährte Unterstützung und für die Bereitstellung von Apparaturen und Chemikalien.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung von 1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-(1)

#### a) aus $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan und Acetamid

460 g Acetamid und 460 g  $\alpha$ -HCC (Schmp. 158°) wurden 30 Std. bei 135° unter Rühren erhitzt. Das erkaltete, dunkelbraun gefärbte Gemisch wurde abgesaugt und der Rückstand mit 100 cm<sup>3</sup> Methanol gewaschen. Die Filtrate wurden mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, wobei ein dunkelbraunes Öl ausfiel, das mit Wasser mehrfach gewaschen und bei 14 Torr fraktioniert wurde (88 g). Fraktion I (19 g) siedet bei 87°, Fraktion II (30 g) siedet bei 100–156°, Fraktion III (10 g) siedet bei 157–200°, Rückst. 17 g. — Aus II wurden durch zweimalige Fraktionierung mit Kolonne 25 g  $\alpha$ -Pentachlorcyclohexen Sdp. 125° (Ausbeute 13%) erhalten.

$C_6H_5Cl_5$  (254,3) Mol-Gew. (BECKMANN) gef. 241; C gef. 29,13 (ber. 28,30) H 2,15 (1,98) Cl 69,53 (69,68).

#### b) aus $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan und Pyridin

Eine Lösung von 1000 g  $\alpha$ -HCC in 275 g Pyridin und 400 g Xylol wurde während 4–6 Stdn. bei 110–145° am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abkühlen der Lösung mit Wasser gewaschene Filtrückstand (555 g) stellt nicht umgesetztes  $\alpha$ -HCC dar. Aus dem Filtrat wurde überschüssiges Pyridin und Pyridinhydrochlorid mit Wasser ausgewaschen. Nach Destillation von Xylol und gebildetem Trichlorbenzol fiel eine Fraktion vom Sdp.<sub>12</sub> 110–160° (140 g) an, während der Destillationsrückstand (60 g) aus  $\alpha$ -HCC bestand. Aus dieser Fraktion wurden durch zweimalige Fraktionierung mit Kolonne 125 g (35% d. Th.)  $\alpha$ -Pentachlorcyclohexen vom Sdp.<sub>6-7</sub> 125° erhalten.

### Abbau von $\alpha$ -Pentachlorcyclohexen zu Trichlorbenzol

5 g  $\alpha$ - $C_6H_5Cl_5$  wurden mit 150 cm<sup>3</sup> 0,5 n-Alkohol. NaOH 2 Stdn. gekocht. Das entstandene NaCl wurde potentiometrisch bestimmt: 1,35 g Cl (ber. 1,390 g) = 97,2%. Die alkohol. Lösung wurde mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und das ausgeschiedene Trichlorbenzol nach Trocknung destilliert. Ausbeute 3,4 g (95% d. Th.).

2,4 g Trichlorbenzol wurden in einer Mischung aus 20 cm<sup>3</sup> 60proz. HNO<sub>3</sub> und 20 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Gemisch schied auf Zusatz von Wasser einen festen Körper aus, der nach mehrfachem Waschen mit Wasser und nach Umkristallisation aus Methanol bei 56° schmolz (2 g). (Mischschmp. mit 1,2,4-Trichlor-5-n-Nitrobenzol aus 1,2,4-Trichlorbenzol.)

### Reduktion von $\alpha$ -Pentachlorcyclohexen mit Zinkstaub zu Monochlorbenzol

In eine Mischung aus 4 g Zinkstaub und 50 cm<sup>3</sup> Methanol wurde eine Lösung von 4,9 g  $\alpha$ - $C_6H_5Cl_5$  in 50 cm<sup>3</sup> Methanol so eingetropft, daß dieselbe durch die freiwerdende Reaktionswärme siedete, worauf noch 1 Std. gekocht wurde. Die abgekühlte Lösung wurde mit verd. HCl neutralisiert. Das ausgeschiedene Chlorbenzol wurde nach Destillation (1,0 g) als 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol (Schmp. 51°) identifiziert.

### Oxydation von $\alpha$ -Pentachlorcyclohexen zu Tetrachloradipinsäure

25 g  $\alpha$ - $C_6H_5Cl_5$  wurden mit 180 g 50proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und in diese Mischung unter kräftigem Rühren in einem Dreihalskolben innerhalb 4 Std. bei 35° 63 g Kaliumpermanganat eingetragen. Danach wurde 1/2 Stdn. auf 80–90° erhitzt, abgekühlt und die Suspension

mit Natriumbisulfit entfärbt. Das Rohprodukt wurde in 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung aufgelöst und nach Filtration durch Ansäuern wieder ausgefällt. Umkristallisation aus einer Mischung Aceton/Wasser: 13 g (47% d. Th.) weiße, blättchenfeine Substanz. Schmp. 269° (Zers.).

### Chlorierung von $\alpha$ -Pentachlorcyclohexen zu Heptachlorcyclohexan

Eine Lösung von 5 g  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub> und 4 g Chlor in 50 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurde 2 Tage diffusum Tageslicht ausgesetzt. Der CCl<sub>4</sub>-Rückstand kristallisierte zum Teil. Durch Auswaschen mit Petroläther und Umkristallisation aus Methanol wurden 2 g  $\delta$ -Heptachlorcyclohexan vom Schmp. 139–140° erhalten. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub> (325,2) C gef. 22,05 (ber. 22,14) H 1,75 (1,55) Cl 76,37 (76,33).

### Chromatographie der aus $\alpha$ - und $\gamma$ -HCC dargestellten Pentachlorcyclohexene

Zwei Säulen von je 50 cm Länge und 25 mm l. W. wurden 40 cm hoch mit vorher 48 Stdn. auf 125° erhitztem Kieselgel B Wolfen (200 Maschen) gefüllt. In die eine Säule wurde eine Lösung von 7,7 g  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub> und in die andere eine solche von 5,8 g  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub> in je 50 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> gegeben und mit 1 l CCl<sub>4</sub> eluiert. Von 8 Fraktionen zu je 100 cm<sup>3</sup> wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels die Brechungsindizes bestimmt (Tabelle 2).

Tabelle 2

Fraktion	g Verdampfungs- rückstand		n <sub>20</sub>	
	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
I	—	—	—	—
II	—	—	—	—
III	2,91	0,0555	1,5608	1,5606
IV	2,26	2,1638	1,5608	1,5595
V	0,835	1,6646	1,5605	1,5598
VI	0,225	0,8812	1,5602	1,5600
VII	0,123	0,4643	1,5587	1,5608
VIII	0,042	0,2366	—	1,5603

*Leipzig, Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1955.