

Gemenge in heißem Dioxan gelöst und durch H_2O vorerst der farblose Anteil gefällt, der sich als Tetraacetyl-Produkt XII erweist. Durch weitere Zugabe von H_2O erfolgt die Abscheidung des gelben Triacetates XIV, das aus Dioxan- H_2O in Nadeln vom Schmp. $291,5^\circ$ rein erhalten werden kann.

$C_{40}H_{42}O_7$ (634,7). Ber. $CH_3 \cdot CO$ — 20,34. Gef. $CH_3 \cdot CO$ — 20,75.

Die Methylierung von XIII mit Dimethylsulfat gibt dagegen nur ein bei 211° schmelzendes Produkt, das mit dem Tetramethyläther XI identisch ist. Ausbeute 95%.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XVI¹: Tetrachlorcyclohexane mit dem Dipolmoment Null.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und P. Geschke².

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Juni 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In früheren Mitteilungen dieser Reihe³ ist über die Isolierung mehrerer Tetrachlorcyclohexane (I) aus Chlorierungsprodukten des Cyclohexadiens-(1,4) (II) sowie des Cyclohexans berichtet worden. Die I-Isomeren vom Schmp. 228° (III) und 124 bis 126° (IV) haben wir inzwischen näher untersucht.

Nach Entstehung und reaktivem Verhalten gehört III zur Reihe der 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexane. Alkalibehandlung von III führt unter Abspaltung von 3 Mol HCl zum Chlorbenzol, Zinkstaubbehandlung unter den geeigneten Bedingungen zu II, das als α -1,2,4,5-Tetrabrom-cyclohexan vom Schmp. 185° identifiziert³ wurde. Der hohe Schmelzpunkt von III deutet darauf hin, daß III symmetrischer gebaut ist als α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 e 2 e 4 p 5 p (Tabelle 1). Dies konnte durch Dipolmomentmessungen bestätigt werden: III besitzt das Dipolmoment Null oder fast Null. Von den stabilen symmetrischen Konfigurationen 1 e 2 e 4 e 5 e und 1 e 2 p 4 e 5 p mit dem Dipolmoment Null scheidet die zuletzt genannte Form aus, da bisher bei der Addition der Halogene Brom und Chlor an II sowie 4,5-



Abb. 1.

¹ Mitt. XV: Z. analyt. Chem. **136**, 115 (1952); Mitt. XVIII: Mh. Chem. **83**, 1285 (1952).

² *Anschrift der Verfasser*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ Mitt. X: Mh. Chem. **83**, 402 (1952), besonders Vers. 2c; Mitt. XI: Angew. Chem. **64**, 30 (1952); Mitt. XII: Liebigs Ann. Chem. **576**, 94 (1952). Ältere Literatur ebenda.

Tabelle I. Die theoretisch möglichen Tetrachlorcyclohexan-Konfigurationen⁵.

Erste Sesselform	Zweite Sesselform	Zahl der meta p- (ortho e-) Stellungen; erste : zweite Sesselform
1. 2. 3. 4.	1. 2. 3. 4.	
Ia. e. e. e. e.	Xb. p. p. p. p.	0 : 2
Ib. e. e. e. e.	Xa. p. p. p. p.	
IIa. e. e. e. p.	IXb. p. p. p. e.	0 : 1
IIb. e. e. e. p.	IXa. p. p. p. e.	
IIIa. e. e. p. e.	VIIIb. p. p. e. p.	0 : 1
IIIb. e. e. p. e.	VIIIa. p. p. e. p.	
IVa. e. e. p. p.	IVb. e. e. p. p.	
Va. e. p. e. p.	Vb. e. p. e. p.	
VIa. e. p. p. e.	VIIb. p. e. e. p.	0 : 0 (0 : 1)
VIb. e. p. p. e.	VIIa. p. e. e. p.	
1. 2. 3. 5.	1. 2. 3. 5.	
I. e. e. e. e.	XII. p. p. p. p.	0 : 3
II. e. e. e. p.	XI. p. p. p. e.	0 : 1
IIIa. e. e. p. e.	Xb. p. p. e. p.	0 : 1
IIIb. e. e. p. e.	Xa. p. p. e. p.	
IVa. p. p. e. e.	IXb. e. e. p. p.	0 : 1
IVb. p. p. e. e.	IXa. e. e. p. p.	
V. e. p. e. e.	VIII. p. e. p. p.	0 : 3
VI. e. p. e. p.	VII. p. e. p. e.	0 : 1
1. 2. 4. 5.	1. 2. 4. 5.	
I. e. e. e. e.	VII. p. p. p. p.	0 : 2
IIa. e. e. e. p.	VIb. p. p. p. e.	0 : 1
IIb. e. e. e. p.	VIa. p. p. p. e.	
IIIa. e. e. p. p.		
IIIb. e. e. p. p.		
IV. e. p. e. p.		
V. e. p. p. e.		
1. 2. 3.	1. 2. 3.	
Ia. ep. e. e.	IVb. pe. p. p.	0 : 1
Ib. ep. e. e.	IVa. pe. p. p.	
IIa. ep. p. e.	IIIb. pe. e. p.	0 : 1
IIb. ep. p. e.	IIIa. pe. e. p.	
1. 2. 4.	1. 2. 4.	
Ia. ep. e. e.	IVb. pe. p. p.	0 : 1
Ib. ep. e. e.	IVa. pe. p. p.	
IIa. ep. p. e.	IIIb. pe. e. p.	0 : 0 (0 : 1)
IIb. ep. p. e.	IIIa. pe. e. p.	
1. 2. 5.	1. 2. 5.	
Ia. ep. e. e.	IVb. pe. p. p.	0 : 1
Ib. ep. e. e.	IVa. pe. p. p.	
IIa. ep. p. e.	IIIb. pe. e. p.	0 : 1
IIb. ep. p. e.	IIIa. pe. e. p.	

Erste Sesselform	Zweite Sesselform	Zahl der meta p-Stellungen; erste : zweite Sesselform
1. 3. 4. Ia. ep. e. e. Ib. ep. e. e.	1. 3. 4. IV b. pe. p. p. IV a. pe. p. p.	0 : 1
IIa. ep. e. p. IIb. ep. e. p.	III b. pe. p. e. III a. pe. p. e.	0 : 1
1. 2. 6. I. ep. e. e. IIa. ep. e. p. IIb. ep. e. p.	1. 2. 6. III. pe. p. p.	0 : 1
1. 3. 5. I. ep. e. e. IIa. ep. e. p. IIb. ep. e. p.	1. 3. 5. III. pe. p. p.	0 : 3
1. 2. Ia. ep. ep.	1. 2. Ib. pe. pe.	
1. 3. ep. ep.		
1. 4. ep. ep.		

Tabelle 2. Zahlenmäßige Verteilung der Konfigurationen aus Tabelle 1 auf erste und zweite Sesselform und Spiegelbilder.

Stellung der Chloratome	erste + zweite Sesselform (+ Spiegelbilder)	Bilder + Spiegelbilder	Gesamtzahl
1. 2. 3. 4.	6 (+ 4) + 4 (+ 6)	10 + 10	20
1. 2. 3. 5.	6 (+ 2) + 6 (+ 2)	12 + 4	16
1. 2. 4. 5.	5 (+ 2) + 2 (+ 1)	7 + 3	10
1. 1. 2. 3.	2 (+ 2) + 2 (+ 2)	4 + 4	8
1. 1. 2. 4.	2 (+ 2) + 2 (+ 2)	4 + 4	8
1. 1. 2. 5.	2 (+ 2) + 2 (+ 2)	4 + 4	8
1. 1. 3. 4.	2 (+ 2) + 2 (+ 2)	4 + 4	8
1. 1. 2. 6.	2 (+ 1) + 1	3 + 1	4
1. 1. 3. 5.	2 (+ 1) + 1	3 + 1	4
1. 1. 2. 2.	1 + (+ 1)	1 + 1	2
1. 1. 3. 3.	1	1	1
1. 1. 4. 4.	1	1	1

⁵ Um die Spiegelbildkonfigurationen bezeichnen zu können, wurde zwischen e. p. oben und e. p. unten unterschieden (e = equatorial, p = polar). Die Konfigurationen der Stellungsisomeren wurden mit römischen Zahlen, die der Spiegelbilder mit a und b bezeichnet.

Dihalo-cyclohexen-(1) nur „trans-Addition“ beobachtet worden ist. In Übereinstimmung mit der 1 e 2 e 4 e 5 e-Konfiguration von III (Abb. 1) steht, daß bei intensiver Chlorierung von III sowohl 1,1,2,3,4,4,5,6-Octachlorcyclohexan vom Schmp. 260° (1 e p 2 e 3 e 4 e p 5 e 6 e) als auch 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 95° (1 e p 2 e p 3 e 4 e p 5 e 6 e) erhalten wird. III, als zweites 1,2,4,5-I-Isomeres bekannter Konfiguration, bezeichnen wir als β -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan⁴.

Da das aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten isolierte IV ebenfalls das Dipolmoment Null oder fast Null besitzt, kommen für dieses Isomere nur wenige der 90 theoretisch möglichen I-Konfigurationen (Tabelle 1 und 2) in Betracht. Die 1 e 2 e 4 e 5 e-Form scheidet ebenfalls aus, da diese für III bereits vergeben ist. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von IV halten wir seine Identität mit der 1 e 2 p 4 e 5 p-Konfiguration für unwahrscheinlich. IV zeichnet sich durch außerordentliche Stabilität bei der Behandlung mit Alkali oder Zinkstaub in Methanol aus. Von siedender 1 n alkohol. Kalilauge wird IV langsamer angegriffen als α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan. Zur Entscheidung zwischen den I-Konfigurationen 1 e p 4 e p und den anderen theoretisch möglichen mit dem Dipolmoment Null oder fast Null reicht es aus, die Stellung der 4 Chloratome von IV zu bestimmen. Wir prüfen zur Zeit, ob IV bei der Chlorierung von 1,1-, 1,2-, 1,4-Dichlor- oder 1,1,2-Trichlor-cyclohexan(en) mitentsteht.

Für die Messung des Dipolmomentes von IV sei den Herren Professoren *Y. Morino*, *K. Kozima* und *Dr. K. Sakashita*, Tokio, an dieser Stelle bestens gedankt. Die Daten der mit unserem IV-Präparat vom Schmp. 123° angestellten Messungen sind uns von Herrn Prof. *Morino* brieflich mitgeteilt worden (Dez. 1951). Das Dipolmoment von III hat Herr *Dr. A. Brand* bestimmt (Mai 1951). Diese Daten sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Aus der Korrespondenz mit den japanischen Untersuchern konnten wir entnehmen, daß *K. Kozima*, *T. Yoshino* und *S. Maeda* ebenfalls, und zwar ohne Kenntnis unserer Versuche, das I-Isomere der 1 e 2 e 4 e 5 e-Konfiguration hergestellt haben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

⁴ Über das α -Isomere vgl. Mitt. XII³ und *O. Hassel* und Mitarb., *Acta Crist.* **2**, 309 (1949).