

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen.
Mitteilung XVIII: Die Konfiguration des
 α - und β -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexans.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider².

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen.

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

1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 173° (II) entsteht bei der Bromierung des durch partielle Chlorabspaltung aus α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan hergestellten 4,5-Dichlor-cyclohexens-(1) (VI). 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 242 bis 243° (III) erhielten wir außer II bei der stufenweisen Halogenierung von Cyclohexadien-(1,4) (VII), indem erst Chlor, dann Brom zu VII gegeben wurde. Wenn Brom zuerst zur VII-Lösung gefügt wurde, bildete sich unter den von uns gewählten Bedingungen momentan α -1,2,4,5-Tetrabrom-cyclohexan³. Die Versuche der Halogenierung von 4,5-Dibromcyclohexen-(1) (VIII) sowie der Simultanhalogenierung von VI und VIII sind noch nicht abgeschlossen.

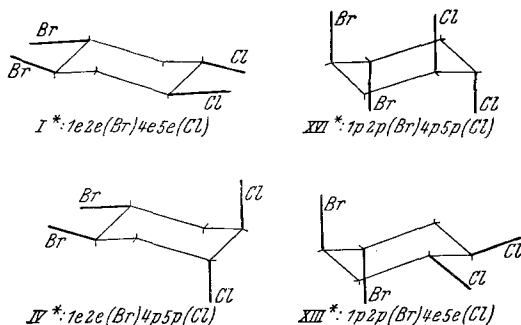


Abb. 1.

Wie aus Tabelle 1 und 2 hervorgeht, beträgt die Zahl der theoretisch möglichen 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan-Konfigurationen 32, davon 16 Spiegelbilder. Je acht Formen gehen durch „Umwandlung“ ineinander über (Tabelle 2, lfd. Nr. 1). Für II und III haben wir auf Grund ihrer Entstehung nur die „trans“-Konfigurationen I, IV, XIII und XVI (Abb. 1) in Betracht zu ziehen. Die Halogenatome der bei der Addition von Brom oder Chlor an VII entstehenden 1,2,4,5-Tetrahalo-cyclohexane befinden sich ebenfalls ausschließlich in „trans“-Stellung (p p, e e)^{1, 3}.

¹ Mitt. XVI: Mh. Chem. 83, 1281 (1952).

² Anschrift des Verfassers: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ Z. B. Mitt. X: Mh. Chem. 83, 394 (1952); Mitt. XII: Liebigs Ann. Chem. 576, 94 (1952). Ältere Literatur ebenda.

Tabelle 1. Die theoretisch möglichen Konfigurationen des 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexans^{4, 5}.

Erste Sesselform	Zweite Sesselform	Zahl der meta- p- (ortho-e-) Stellungen ⁶
Ia. 1 e 2 e (Br) 4 e 5 e (Cl)	XVIb. 1 p 2 p (Br) 4 p 5 p (Cl)	0 : 2
Ib. 1 e 2 e (Br) 4 e 5 e (Cl)	XVIa. 1 p 2 p (Br) 4 p 5 p (Cl)	0 : 1
IIa. 1 e 2 e (Br) 4 e 5 p (Cl)	XVb. 1 p 2 p (Br) 4 p 5 e (Cl)	
IIb. 1 e 2 e (Br) 4 e 5 p (Cl)	XVa. 1 p 2 p (Br) 4 p 5 e (Cl)	0 : 1
IIIa. 1 e 2 e (Br) 4 p 5 e (Cl)	XIVb. 1 p 2 p (Br) 4 e 5 p (Cl)	
IIIb. 1 e 2 e (Br) 4 p 5 e (Cl)	XIVa. 1 p 2 p (Br) 4 e 5 p (Cl)	0 : 0 (1 : 1)
IVa. 1 e 2 e (Br) 4 p 5 p (Cl)	XIIIb. 1 p 2 p (Br) 4 e 5 e (Cl)	
IVb. 1 e 2 e (Br) 4 p 5 p (Cl)	XIIIa. 1 p 2 p (Br) 4 e 5 e (Cl)	0 : 1
Va. 1 e 2 p (Br) 4 e 5 e (Cl)	XIIb. 1 p 2 e (Br) 4 p 5 p (Cl)	
Vb. 1 e 2 p (Br) 4 e 5 e (Cl)	XIIa. 1 p 2 e (Br) 4 p 5 p (Cl)	0 : 0 (0 : 0)
VIa. 1 e 2 p (Br) 4 e 5 p (Cl)	XIb. 1 p 2 e (Br) 4 p 5 e (Cl)	
VIb. 1 e 2 p (Br) 4 e 5 p (Cl)	XIa. 1 p 2 e (Br) 4 p 5 e (Cl)	1 : 1 (0 : 0)
VIIa. 1 e 2 p (Br) 4 p 5 e (Cl)	Xb. 1 p 2 e (Br) 4 e 5 p (Cl)	
VIIb. 1 e 2 p (Br) 4 p 5 e (Cl)	Xa. 1 p 2 e (Br) 4 e 5 p (Cl)	0 : 1
VIIIa. 1 p 2 e (Br) 4 e 5 e (Cl)	IXb. 1 e 2 p (Br) 4 p 5 p (Cl)	
VIIIb. 1 p 2 e (Br) 4 e 5 e (Cl)	IXa. 1 e 2 p (Br) 4 p 5 p (Cl)	

Tabelle 2. Zahlenmäßige Verteilung der Konfigurationen einiger Tetra- und Hexa-heterohalo-cyclohexane auf erste und zweite Sesselform und Spiegelbilder⁷.

Laufende Nummer	Stellung der Substituenten		Erste + zweite Sesselform (+ Spiegelbilder)	Bilder + Spiegelbilder	Gesamt- zahl
	Br	Cl			
1	1. 2.	4. 5.	8 (+ 8) + 8 (+ 8)	16 + 16	32
2	1. 4.	2. 5.	8 (+ 8) + 8 (+ 8)	16 + 16	32
3	1. 5.	2. 4.	6 (+ 4) + 4 (+ 2)	10 + 6	16
4	1. 2.	3. 4. 5. 6.	20 (+ 16) + 16 (+ 20)	36 + 36	72
5	1. 3.	2. 4. 5. 6.	20 (+ 12) + 20 (+ 12)	40 + 24	64
6	1. 4.	2. 3. 5. 6.	15 (+ 6) + 11 (+ 6)	26 + 12	38
7	1. 2. 4. 5.	1. 4.	6 (+ 4) + 4 (+ 2)	10 + 6	16

Der höhere Schmelzpunkt von III sowie sein kleines Dipolmoment⁸ sprechen für die Identität von III mit Konfiguration 1 e 2 e (Br) 4 e 5 e (Cl) (I). Die zur I-Konfiguration gehörende zweite Sesselform XVI

⁴ Um die Spiegelbildkonfigurationen bezeichnen zu können, wurde zwischen e, p oben und e, p unten unterschieden (e = equatorial, p = polar). Die Konfigurationen des Stellungsisomeren sind mit römischen Zahlen, die der nicht identischen Spiegelbilder mit a und b bezeichnet worden. Näheres darüber in Mitt. XXI.

⁵ Tabelle 1 gilt auch für die Reihe der 1,4-Dibrom-2,5-dichlor-cyclohexane (Tabelle 2, lfd. Nr. 2): Bezifferung 1,4(Br)2,5(Cl) statt 1,2(Br)4,5(Cl).

⁶ Erste : zweite Sesselform.

⁷ Erläuterungen wie zu Tabelle 2 der Mitt. XXI.

(Tabelle 1) mit zwei meta-p-Stellungen der Halogenatome ist instabiler als I (Verhältnis der Zahl der meta-p-Stellungen von I : XVI = 0 : 2). Für II sind also nur die Konfigurationen IV und XIII zu diskutieren. Im Einklang zur Nichtidentität von II mit Konfiguration I (bzw. XVI) stehen auch die Dipolmomentmessungen von II und III: II hat ein höheres Dipolmoment als III⁸. Da II einen exakten Schmelzpunkt besitzt, kann es nur mit Konfiguration IV oder XIII identisch sein. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formen war auf Grund folgender Beobachtungen und Überlegungen möglich: Da 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (VI) bei der partiellen Chlorabspaltung³ aus α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 e 2 e 4 p 5 p entsteht, können sich die beiden benachbarten Chloratome von VI nur in „p p“- oder (und) „e e“- Stellung befinden; unter der Voraussetzung, daß bei den VI-Konfigurationen IX und X („4 p 5 p“ und „4 e 5 e“)⁹ (Abb. 2) die Verhältnisse

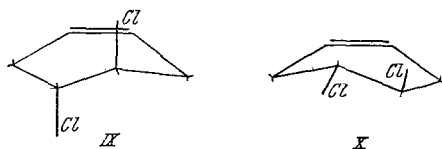


Abb. 2.

ähnlich liegen wie bei erster und zweiter Sesselform des „trans-1,2-Dibrom-cyclohexans“¹⁰ (1 p 2 p und 1 e 2 e), ist bei der Bromierung von VI die Entstehung von II der Konfiguration 1 e 2 e (Br) 4 p 5 p (Cl) (IV) gegenüber der Ausbildung der 1 p 2 p (Br) 4 e 5 e (Cl) (XIII)-Form begünstigt, da von den VI-Konfigurationen X und IX letztere als die energetisch stabilere anzusehen ist (unter Berücksichtigung der Dipolmomente der beiden Gruppen sowie der Tatsache, daß die Chloratome in IX die größere Entfernung haben; VI wurde bei 110° hergestellt). Daß, wie bereits oben erwähnt, bei der VI-Bromierung „trans-Addition“ stattfindet, geht daraus hervor, daß II bei der Zugabe von Brom zur VI-Lösung sofort ausfällt; auch die Bromierung von VII hatte in spontaner Reaktion zur 1 e 2 e 4 p 5 p-Konfiguration geführt³.

II ist in vorhergehenden Mitteilungen³ auf Grund seiner Herstellung aus VI 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan genannt worden. Nach der Festlegung der Konfiguration beider Isomere schlagen wir vor, II und III als α - und β -Dibrom-dichlor-cyclohexan der 1,2,4,5-Reihe zu unterscheiden.

Es sei erwähnt, daß O. Bastiansen und O. Hassel¹¹ inzwischen ein Dichlor-dibrom-cyclohexan-Isomeres der 1,2,4,5-Reihe beschrieben

⁸ Verfasser dankt Herrn Dr. A. Brand für die Dipolmomentmessungen. Die Daten sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

⁹ Die „4 e 5 p“-Konfiguration ist nicht in Betracht zu ziehen.

¹⁰ O. Bastiansen und O. Hassel, Tidsskr. Kjemi Bergves., Met. 6, 96 (1946).

¹¹ O. Bastiansen und O. Hassel, Acta chem. Scand. 5, Dez. 1951.

haben, das als 1,2-Dichlor-4,5-dibrom-cyclohexan der Konfiguration $1\epsilon 2\epsilon 4\kappa 5\kappa$ ($= 1p 2p 4e 5e$) charakterisiert wird, also mit unserem II-Präparat identisch sein dürfte. Über die Herstellung ihres bei 171° schmelzenden Isomeren haben die genannten Autoren in jener Arbeit nicht berichtet.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Nach den bisherigen Untersuchungen sind den in früheren Mitteilungen³ beschriebenen 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexanen vom Schmp. 173° (II) und 242 bis 243° (III) die Konfigurationen $1e 2e$ (Br) $4p 5p$ (Cl) und $1e 2e$ (Br) $4e 5e$ (Cl) zuzuschreiben (Tabelle 1, Konfiguration IV und I)¹². II bezeichnen wir als α -, III als β -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan.

Die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons in Lösung.

(Kurze Mitteilung).

Von

J. W. Breitenbach und A. Schmidt.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons (NVP)¹ kann durch radikal-liefernde Substanzen gestartet werden². Sowohl Polymerisationsgeschwindigkeit als auch mittlerer Polymerisationsgrad liegen dabei in einem gut meßbaren Bereich, so daß diese Substanz durch ihre Mischbarkeit sowohl mit Wasser als auch mit organischen Lösungsmitteln für eine Untersuchung der Lösungspolymerisation besonders geeignet ist. Im folgenden werden einige diesbezügliche Ergebnisse mitgeteilt.

1. In wäßr. Lösung werden bei 50°C und 1 Std. Reaktionsdauer mit $4,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l 2-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) die folgenden Polymerisationsumsätze (%) und Grundviskosität der Polymerisate $[\eta]$ (in Methanollösung bestimmt) bei verschiedenen Monomerkonzentrationen erhalten.

Das auffälligste Ergebnis ist, daß in wäßr. Lösung höhermolekulare Polymerisate entstehen als in reinem NVP und daß in nicht zu konzen-

¹² Hinsichtlich II vgl. auch *O. Bastiansen* und *O. Hassel*, l. c., Fußnote 11.

¹ Das N-Vinylpyrrolidon wurde uns in dankenswerter Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

² *J. W. Breitenbach* und *A. Schmidt*, *Mh. Chem.* **83**, 833 (1952).