

**Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen  
und verwandten Verbindungen.  
Mitteilung X<sup>1a</sup>: Partielle Halogenabspaltung<sup>2</sup>.**

Von  
**R. Riemschneider<sup>3</sup>.**

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 17. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Aus Polyhalo- und Polyheterohalo-cyclohexanen (I) lassen sich durch Erhitzen mit Zinkstaub in Alkoholen benachbarte Halogenatome abspalten. Zum Beispiel erhielt Verfasser bei Anwendung dieser seit langem bekannten Reaktion auf  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexabrom-cyclohexan sowie auf die (durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Chlor auf Benzol in geeigneten Mengenverhältnissen hergestellten<sup>1b</sup>) fünf 1,2,3,4,5,6-Hexaheterohalo-cyclohexane:

- Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 122°<sup>4</sup> (II),
- Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 159° (III),
- d,l-Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 176° (IV),
- Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 285° (V),
- d,l-Tetrabrom-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 202° (VI)

in jedem Falle *Benzol*<sup>1c</sup> [Gl. (A) bis (D)], während  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan (VII) und  $\alpha$ -1,4-Dichlor-1,2,4,5-tetrabrom-cyclohexan (VIII) bei dieser Behandlung unter Abspaltung von vier Halogenatomen

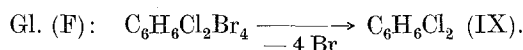
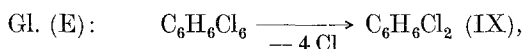
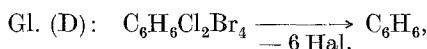
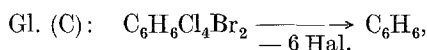
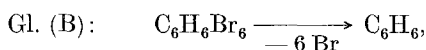
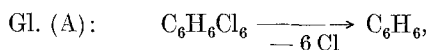
---

<sup>1</sup> R. Riemschneider: a) Mitt. VIII und IX, Z. Naturforschg. 7 b, 125 (1952); b) unveröffentlicht; c) Mitt. III, Z. Naturforschg. 5 b, 307 (1950); Mitt. IV und V ebenda 6 b, 48, 460 (1951); d) Anz. Schädlingskunde 24, 145 (1951); Angew. Chem. 63, 488 (1951); e) Mitt. XII, Liebigs Ann. Chem. 1952 (im Druck); g) Mitt. VII, Z. Naturforschg. 6 b, 415 (1951); h) Mitt. XIV, Anz. Schädlingskunde (im Druck).

<sup>2</sup> Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh. in Köln am 28. Sept. 1951. Vgl. auch Mitt. VIII und IX<sup>1a</sup>, besonders Fußnote 20.

<sup>3</sup> Anschrift des Verfassers: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

in 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (IX) übergangen<sup>1c</sup> [Gl. (E) und (F)]. Bei sämtlichen Versuchen wurde mit überschüssigem Zinkstaub in Methanol gearbeitet (KPG.-Rührer). Die bromhaltigen Verbindungen erwiesen sich reaktionsfähiger als die Hexachlorcyclohexane. — Die Umsetzungen von I und Zink verlaufen unter geeigneten Bedingungen auch in Wasser praktisch quantitativ. (Die refraktometrische Untersuchung der bei solcher Zinkstaubbehandlung von 1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexanen und I erhaltenen Chlorbenzol-Benzol-Gemische gestattet die quantitative Bestimmung von Hepta-Isomeren neben I<sup>1b</sup>).

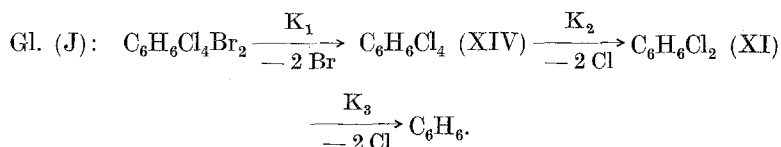
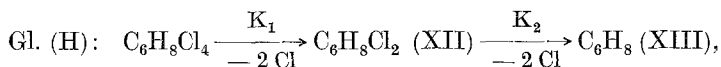
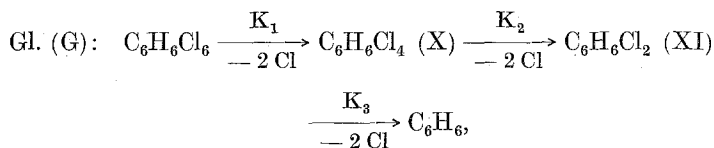


Der konstitutionsbedingten sogenannten „partiellen Halogenabspaltung“ bei der Umwandlung von VII oder VIII in IX läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, die *echte partielle Halogenabspaltung* gegenüberstellen, die zu halogenärmeren, aber gegenüber Zinkstaub noch reaktionsfähigen I-Derivaten führt und die auf Konfigurationsunterschieden (pp, ee, ep<sup>5</sup>) mehrerer Halogenatompaaire und bzw. oder der Anwesenheit verschiedener Halogene in I-Verbindungen basiert. Voraussetzung für die Isolierung der nach Gl. (G) und (H) [sowie Gl. (J)] entstehenden ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe X, XII und XIV wäre  $K_1 \gtrsim K_2$ .

Mit der Isolierung der vermutlich äußerst reaktionsfähigen (in keiner Weise mit IX vergleichbaren) Dichlorcyclohexadiene  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$  (XI) ist nicht zu rechnen. Entsprechendes finden wir bei der partiellen Halogenwasserstoffabspaltung aus I-Verbindungen: Ausgehend vom  $\gamma$ - und  $\delta$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan konnte Verfasser zu Pentachlorcyclohexenen, nicht jedoch Tetrachloreyclohexadienen gelangen<sup>1a, d</sup>.

<sup>4</sup> Sämtliche Temperaturangaben in Celsiusgraden. — II und IV wurden aus Methanol, III und VI aus Chloroform umkristallisiert.

<sup>5</sup> e (= equatorial) und p (= polar) bezeichnen die Stellung der Halogenatome am Cyclohexanring (Sesselform). Z. B. bedeutet 3 e: Cl-Atom in äquatorialer Stellung am C-Atom 3. Für e und p sind in der Literatur auch die Zeichen  $\kappa$  (κείμενος = liegend) und  $\epsilon$  (ἑστμκώς = aufgerichtet) in Gebrauch.



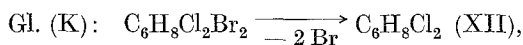
Partielle Halogenabspaltung wird bei Polychlor- oder Polybrom-cyclohexanen begünstigt sein, wenn die darin vorhandenen Halogenatompaaire getrennt und konfiguratив verschieden sind. Da zwei benachbarte Bromatome im allgemeinen leichter mit Zinkstaub reagieren als zwei benachbarte Chloratome, ist bei entsprechenden Polychlorbromcyclohexanen mit einer Verstärkung oder Abschwächung dieses Effektes zu rechnen. Über die Frage nach der Reaktionsfähigkeit einer CHBr—CHCl-Gruppe im Vergleich zur CHBr—CHBr- und CHCl—CHCl-Gruppe (mit oder ohne Berücksichtigung der ee-, pp- und ep-Stellung<sup>5</sup> der Halogenatome) liegen keine Angaben im Schrifttum vor. Quantitative Untersuchungen in dieser Richtung führen wir zur Zeit unter Verwendung von 1,2-Dihalo-, 1,2,3,4-Tetrachlor-, 1,2,3,4-Tetrabrom-, 1,2,3,4-Tetraheterohalo-cyclohexanen, 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexanen und anderen I-Derivaten durch.

#### Beispiele für partielle Halogenabspaltung.

Als geeignete Verbindungen für partielle Halogenabspaltung erwiesen sich im Rahmen unserer Untersuchungen über die Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung von I-Körpern einige Tetra(hetero)halo- und Hexaheterohalo-cyclohexane.

*Tetra(hetero)halo-cyclohexane.* Beim 8stündigen Erhitzen von Tetrachloreyclohexan vom Schmp. 174<sup>o4</sup> (XVIII) mit Zinkstaub in Methanol blieb die Hauptmenge des angewandten XVIII unverändert; in sehr geringer Menge ließ sich jedoch aus dem bei diesem Versuch erhaltenen Reaktionsprodukt eine Dichlorverbindung isolieren, die als *4,5-Dichlorcyclohexen-(1)* vom Schmp. 43 bis 44<sup>o4</sup> (XII) identifiziert werden konnte [Gl. (H), Stufe 1]. Durch Steigerung der Reaktionstemperatur — Verwendung von Propyl- statt Methylalkohol — konnte XII in besserer Ausbeute erhalten werden (zusammen mit Cyclohexadien-(1,4) (XIII) [Gl. (H)], und zwar aus 50 g XVIII und 150 g Zinkstaub in 200 cem

siedendem Propanol bei einer Reaktionsdauer von 3 Stdn. 2,5 g XII und 6 g XIII). Versuche mit 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 173° (XIX) [Gl. (N)] und 1,2,4,5-Tetrabrom-cyclohexan vom Schmp. 185° (XX) in Methanol verliefen analog und führten zu XII bzw. der XII entsprechenden Dibromverbindung (XXI). Im Falle der



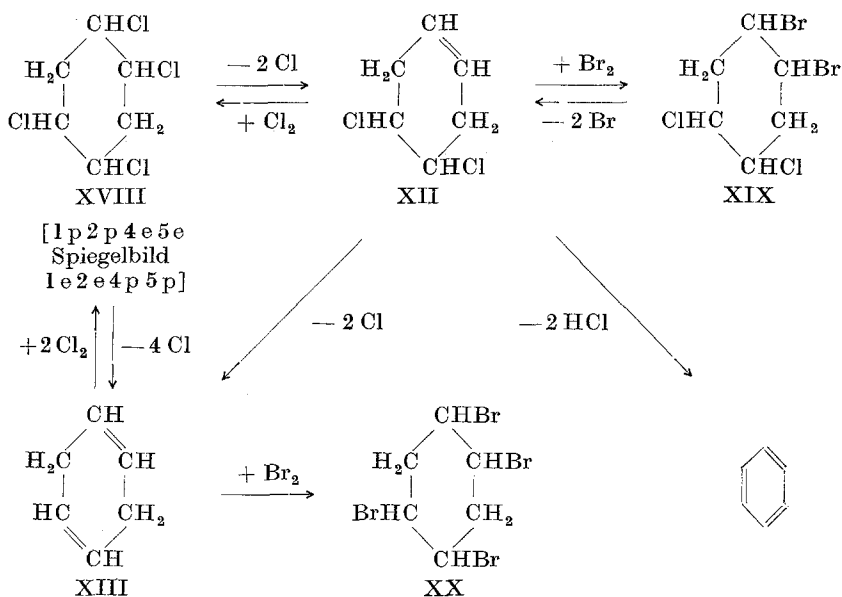
Umsetzung von XIX war die Zwischenstufe XII besonders leicht zu erhalten [Gl. (K)], da hier eine gemischthalogenierte Verbindung mit getrennten Halogenatompaaaren (verschiedener Konfiguration) vorliegt. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der beiden CHX—CHX-Gruppen in XVIII und XX gegenüber Zinkstaub [Gl. (H), Stufe 1 und Gl. (L)] ist ausschließlich darauf zurückzuführen, daß die Halogenatome in 1,2-Stellung eine andere Konfiguration besitzen als in 4,5-Stellung, und zwar pp bzw. ee gegenüber ee bzw. pp<sup>1e, 5</sup>.

*Hexaheterohalo-cyclohexane.* Auf Grund der eingangs angestellten Überlegungen schienen Verfasser einige der durch gleichzeitige Bromierung und Chlorierung von Benzol hergestellten 1,2,3,4,5,6-Hexaheterohalocyclohexane<sup>1b</sup> sowie durch Bromierung von Pentachlorcyclohexanen erhaltenen 1,2-Dibrom-pentachlor-cyclohexane<sup>1a</sup> für partielle Halogenabspaltung geeignet zu sein [l. c. Gl. (10)]. In einer Anzahl von Versuchen ermittelten wir die Bedingungen, unter denen sich zwei Halogenatome aus Dibrom-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 159° (III) abspalten lassen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde zerlegt. Aus der bei 1 mm zwischen 70 und 80° übergehenden Fraktion konnte in kleiner Menge eine Tetrachlorverbindung abgetrennt werden, die sich als *3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)* vom Schmp. 30° (Sdp.<sub>1</sub>: 74 bis 78°) (XIV) erwies. Da III bei der Bromierung von XIV zurückgebildet wird, ist III ein Isomeres der Reihe der 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexane.

Über das Verhalten von II, IV, V, VI und anderen Hexa- und Hepta-(hetero)halocyclohexanen gegenüber Zinkstaub und die Konstitution und Konfiguration dieser Verbindungen wird Verfasser an anderer Stelle ausführlich berichten.

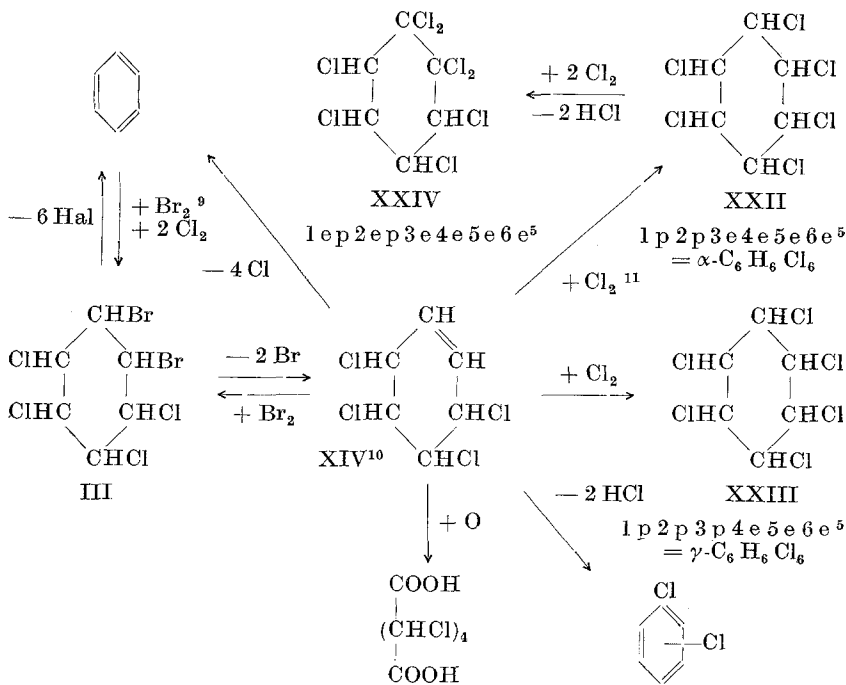
#### Konstitution der durch partielle Halogenabspaltung entstandenen Reaktionsprodukte.

*Dichlor-cyclohexen vom Schmp. 43 bis 44° (XII).* Die Konstitution von XII konnte durch folgende Versuche belegt werden [Gl. (M) bis (P), Tafel I].

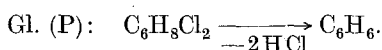
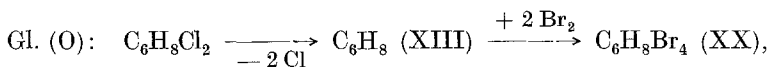
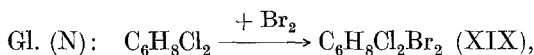
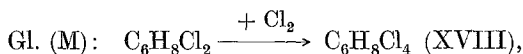


[1 p 2 p 4 e 5 e Spiegelbild: 1 e 2 e 4 p 5 p]

Tafel 1. Reaktionen des 4,5-Dichlor-cyclohexens-(1) (XII).

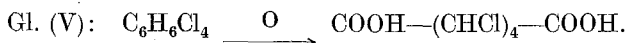
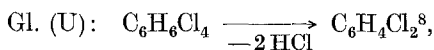
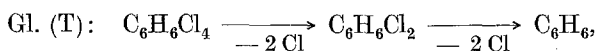
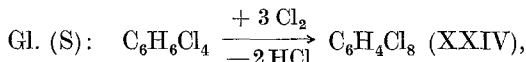
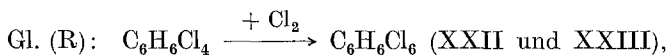
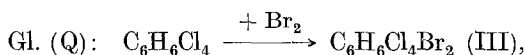


Tafel 2. Reaktionen des 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexens-(1) (XIV).



Durch Chlorierung von XII in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung ließ sich XVIII zurückerhalten [Gl. (M)]. Die beiden Halogenatome des durch Zinkstaubeinwirkung auf XVIII hergestellten XII konnten bei erneuter Zinkstaubbehandlung ebenfalls abgespalten werden; aus dem dabei entstandenen XIII ließ sich XX durch Bromierung ausfällen [Gl. (O)]. Bei Alkalieinwirkung ging XII unter Abspaltung von 2 Mol HCl<sup>6</sup> in Benzol über [Gl. (P), vgl. auch Tafel 1]. Eine ausführliche Diskussion dieser für die Konstitutions- und Konfigurationsermittlung von XVIII<sup>7</sup> auf chemischem Wege wichtigen Versuche ist in Mitt. XII<sup>10</sup> erfolgt.

*Tetrachlorcyclohexen vom Schmp. 30° (XIV).* Die Konstitution von XIV wurde durch folgende Versuche sichergestellt [Gl. (Q) bis (V), Tafel 2].



<sup>6</sup> Titrimetrisch bestimmt.

<sup>7</sup> XVIII = d,l- $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 p 2 p 4 e 5 e<sup>10</sup>.

<sup>8</sup> Das p-Isomere dürfte gar nicht oder nur in geringen Mengen im XIV-Dehydrochlorierungsprodukt vorhanden sein.

<sup>9</sup> Die Herstellung von III aus Benzol erfolgte *nicht* unter Verwendung von Brom und Chlor im molaren Verhältnis 1 : 2. Eine Rolle spielt u. a. das Verhältnis von Halogenen : Benzol.

<sup>10</sup> XIV ist nicht einziges Reaktionsprodukt<sup>1b</sup>.

<sup>11</sup> Hauptreaktion.

Bei der Bromierung von XIV in Tetrachlorkohlenstoff wurde III zurückgebildet [Gl. (Q)]. Die milde kurzzeitige Chlorierung von XIV bei 15 bis 25° führte zu einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXII und XXIII)<sup>12</sup> [Gl. (R)]. XXII war Hauptprodukt. Man vergleiche in diesem Zusammenhang die Überlegungen, die Verfasser in Mitt. VIII und IX<sup>1a</sup> über die gegenseitige Umwandlung stereoisomerer Hexachlorcyclohexane angestellt hat (l. c. Tafel 3). Aus dem stärker chlorierten Produkt (Einwirkungsdauer 20 Stdn. statt < 25 Min.) ließ sich 1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 ep 2 ep 3 e 4 e 5 e 6 e<sup>5</sup> vom Schmp. 150° (XXIV) isolieren [Gl. (S)], nicht dagegen gleichzeitig auch 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 ep 2 e 3 e 4 ep 5 e 6 e vom Schmp. 260° (XXV), womit die intermediäre Bildung von XXII (1 p 2 p 3 e 4 e 5 e 6 e) und die Abwesenheit von  $\beta$ -,  $\delta$ - und  $\varepsilon$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXVI = 1 e 2 e 3 e 4 e 5 e 6 e; XXVII = 1 p 2 e 3 e 4 e 5 e 6 e und XXVIII = 1 p 2 e 3 e 4 p 5 e 6 e) in dem gemäß Gl. (R) hergestellten XIV-Chlorierungsprodukt indirekt bewiesen waren; das bei Anwesenheit von XXVI, XXVII und XXVIII im XIV-Chlorierungsprodukt (mit-)entstehende, schwerlösliche XXV wäre kaum zu übersehen gewesen. — Bei der Zinkstaubbehandlung von XIV erhielten wir Benzol [Gl. (T)], bei Alkalieinwirkung unter Abspaltung von 2 Mol HCl<sup>6</sup> ein Gemisch von Dichlorbenzolen [Gl. (U)]. Ob sämtliche drei Dichlorbenzol-Isomeren gebildet werden<sup>8</sup> und welches Isomere Hauptprodukt ist, untersuchen wir noch. Durch milde Permanganatoxydation von XIV konnte die vom Verfasser früher beschriebene<sup>1</sup> 1,2,3,4-Tetrachlor-adipinsäure vom Zersetzungspunkt 270 bis 271° erhalten werden [Gl. (V)]. Vgl. auch Tafel 2.

### Experimenteller Teil<sup>13</sup>.

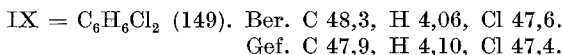
#### 1. Zinkstaub (XXX)-behandlung von:

a)  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 145°<sup>14</sup> (VII). 8,1 g VII und 21 g XXX wurden in 65 ccm Methanol (XXXI) aufgeschlämmt und unter Rühren 75 Min. rückfließend erhitzt. Noch heiß wurde die Lösung von überschüssigem XXX abfiltriert, XXX nochmals mit 30 ccm XXXI ausgekocht und wieder filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden mit 100 bis 150 ccm Wasser versetzt, wobei ein voluminöser weißer Niederschlag ausfiel, aus dem sich nach Auflösen in Eisessig (zur Entfernung der Zinksalze) durch Zugabe von Wasser 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (IX) ausfällen ließ; nach Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren aus 95%igem Äthylalkohol schmolz IX bei 63°. Ausbeute 85%. IX ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, hygroskopisch, leicht flüchtig und besitzt einen angenehmen charakteristischen Geruch.

<sup>12</sup> XXIII (= Gammexan) wurde durch Insektentest nachgewiesen.

<sup>13</sup> Den Herren cand. chem. A. Brauner, H. Drescher und M. Bäker sei für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche bestens gedankt.

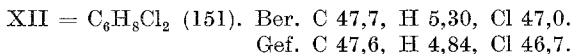
<sup>14</sup> Herstellungsvorschrift: Mitt. II, Z. Naturforschg. 5 b, 246 (1950).



b) *δ-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 138°<sup>15</sup> (XXVII)*. 3 g XXVII und 17 g XXX wurden in 30 ccm XXXI aufgeschlämmt und unter Rühren 90 Min. rückfließend erhitzt. Die heiß vom überschüssigen XXX abfiltrierte Lösung wurde bis zur Abscheidung des Benzols mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Benzol wurde abgetrennt und durch Überführung in Anilin identifiziert. — Beim Arbeiten in Wasser (an Stelle von XXXI) konnte nach Ansäuern das Benzol abdestilliert und nach Trennen, Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  durch Bestimmung des Brechungsindex identifiziert werden<sup>1 h</sup>.

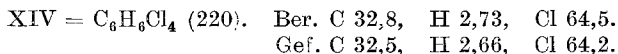
Entsprechend verfahren wir mit anderen 1,2,3,4,5,6-Hexa(hetero-)halocyclohexanen, zum Teil unter Einhaltung kürzerer Versuchszeiten.

c) *d,l-α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174°<sup>16</sup> (XVIII)*. In Methanol (XXXI). 15 g XVIII und 35 g XXX wurden in 100 ccm XXXI 8 Stdn. rückfließend erhitzt und noch heiß von überschüssigem XXX abfiltriert. Der nach reichlichem Wasserzusatz zum Filtrat ausgefallene und abgesaugte Niederschlag wurde zur Befreiung von XXX-Salzen in Eisessig gelöst und durch Zugabe von viel Wasser wieder ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Heptan konnte 10,5 g XVIII zurückerhalten werden. Beim Abdunsten der Heptan-Mutterlauge hinterblieben 0,7 g Kristalle vom Schmp. 40°, die nach Umkristallisieren aus XXXI bei 43 bis 44° schmolzen. Es handelte sich um das charakteristisch riechende 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII).



*In Propanol (XXXII)*. 50 g XVIII und 150 g XXX wurden in 200 ccm XXXII vom Sdp. 97° 3 Stdn. rückfließend erhitzt und noch heiß vom überschüssigen XXX abfiltriert. Beim Verdünnen des Filtrats mit viel Wasser schied sich ein gelbes Öl ab, das nach Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  destilliert wurde. Zwischen 75 und 90° gingen 50 g Öl über, das durch Wasserwäsche von restlichem XXXII befreit wurde. Bei Rektifikation konnten 6 g Cyclohexadien vom Sdp. 80 bis 85° (XIII) erhalten werden. Der nach einiger Zeit erstarrte Destillationsrückstand schmolz nach 2maligem Umkristallisieren aus XXXI bei 43 bis 44°: 2,5 g XII. Mischschmp. mit dem im vorstehenden Methanolversuch erhaltenen Präparat: 42 bis 43°.

d) *Dibrom-tetrachlor-cyclohexane*. Über die Einwirkung von XXX auf II bis VI wird an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden<sup>1 b</sup>. Zur Überführung von II bis VI in Benzol reicht die unter 1 b gegebene Vorschrift aus (kürzere Versuchszeiten).



## 2. Chlorierung von:

a) *1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (IX)*. In eine eisgekühlte Lösung von 1,7 g Chlor in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff (XXXV) wurden 1,5 g gepulvertes

<sup>15</sup> Herstellungsvorschrift: 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“, S. 750 bis 751, 1949. Zur Chemie von XXVII vgl. l. c. Fußnote 1 a.

<sup>16</sup> Herstellungsvorschrift: l. c. Fußnote 1 e und Angew. Chem. 64, 30 (1952).



IX bei 0 bis 5° unter Belichtung mit einer 200-Watt-Lampe langsam eingetragen. Nach einigen Stdn. wurde XXXV abdestilliert und der Rückstand 3mal aus XXXI umkristallisiert, wobei zirka 2 g  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 145 bis 146° (VII) erhalten werden konnten. Mischschmp. mit einem aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten isolierten VII: 145°.

Unter anderen Versuchsbedingungen konnte ein Nebenprodukt gefaßt werden, wahrscheinlich das VII-Isomere der Konfiguration 1 ep 2 p 4 ep 5 e (Spiegelbild: 1 ep 2 e 4 ep 5 p)<sup>1b</sup>.

b) *4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII)*. 0,3 g XII wurden in 3 ccm XXXV gelöst und bei starkem Sonnenlicht mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Chlor in XXXV versetzt. Nachdem zu der nach wenigen Min. entfärbten Reaktionslösung nochmals einige Tropfen der Chlorlösung gegeben worden waren, schieden sich Kristalle ab. Der nach Abdunsten von XXXV verbleibende Rückstand wurde aus XXXI umkristallisiert: 0,4 g XVIII<sup>1e</sup> vom Schmp. 174°. Mischschmp. mit dem aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten hergestellten XVIII: 174°.

c) *Cyclohexadien-(1,4) (XIII)*. Zu 3 g XIII-Rohprodukt (Propanolversuch Nr. 1c) in 30 ccm XXXV wurde unter Eiskühlung tropfenweise eine gesättigte Chlor-XXXV-Lösung gegeben, bis Chlor im Überschuß vorhanden war (keine Wärmeabgabe mehr). Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus XXXI umkristallisiert: 5 g XVIII vom Schmp. 174°. Mischschmp. wie unter 2b.

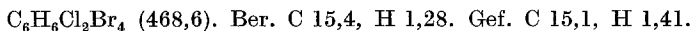
Beim Abdampfen von XXXV blieben 1,5 g eines gelben Öles zurück, aus dem ein XVIII-Isomeres isoliert werden konnte.

d) *3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 30° (XIV)*. *Kurzzeitige Chlorierungsdauer*. Zu 0,8 g XIV in 30 ccm XXXV wurde bei 15 bis 25° unter Belichtung tropfenweise die berechnete Menge einer gesättigten Chlor-XXXV-Lösung gegeben. Die Lösung entfärbte sich innerhalb 15 Min. Die ausgeschiedenen und abgesaugten Kristalle schmolzen nach 2maligem Umkristallisieren aus XXXI bei 158°: d,1- $\alpha$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXII). Der nach Abdampfen von XXXV erhaltene Rückstand enthielt ebenfalls vorwiegend XXII. XXII wiesen wir qualitativ und quantitativ durch Behandlung des Gesamtückstandes mit l-Brucin in Aceton nach, wobei ein optisch-aktives Reaktionsprodukt entsteht. Einzelheiten darüber in Mitt. XIV dieser Reihe [diese Z. (in Druck)]. Das XIV-Chlorierungsprodukt (Gesamtückstand) enthielt 86 bis 91% XXII. Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXIII) im Gesamtückstand vgl. Vers.-Nr. 6 dieser Arbeit.

*20stündige Chlorierungsdauer*. In eine Lösung von 1 g XIV in 50 ccm XXXV wurde bei 0° unter Rühren und Belichtung mit einer 200-Watt-Lampe 20 Stdn. lang sehr langsam Chlor eingeleitet. Der nach Abdestillieren vom XXXV im Vak. erhaltene, mit wenig Äther gewaschene Rückstand wurde durch Erhitzen mit Äthylalkohol in Lösung gebracht. Durch Einengen konnte daraus eine ab 85° schmelzende Kristallfraktion abgeschieden werden, die sich nach häufigem Umkristallisieren aus Äthylalkohol als 1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 150° (XXIV) erwies. Mischschmp. mit dem aus  $\beta$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan hergestellten Präparat<sup>1g</sup>: 150°. Die Bildung des in Äthylalkohol schwerlöslichen 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexans vom Schmp. 260° (XXV) konnte *nicht* nachgewiesen werden. Entsprechend verliefen Versuche der Weiterchlorierung des Rückstandes, der durch milde XIV-Halogenierung erhalten worden war.

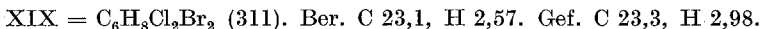
## 3. Bromierung von:

a) 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (IX). Eisgekühlte Lösungen von 2,1 g Brom in 20 ccm XXXV und 1,0 g IX in der gleichen Menge XXXV wurden bei 0° unter Belichtung langsam zusammengegeben (Reaktionstemp. unter + 5°). Die nach 4 Stdn. aus der fast völlig entfärbten und nötigenfalls eingeeengten Lösung ausgefallenen weißen Nadeln wurden 3mal aus XXXI umkristallisiert. Die Ausbeute an  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrabrom-1,4-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 198 bis 199° (VIII) betrug 1,8 g.



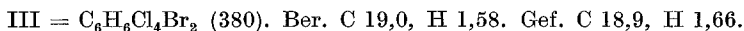
Über weitere Versuche mit VIII ist bereits in Mitt. V, Z. Naturforschg. 6 b, 410 (1951) berichtet worden.

b) 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII). Zu 0,1 g XII in 3 ccm Eisessig wurden bei Zimmertemp. 0,11 g Brom in 2 ccm Eisessig gegeben. Unter sofortiger Entfärbung schieden sich weiße Kristalle ab. Das nach Wasserzusatz abgesaugte und mehrfach aus Alkohol umkristallisierte 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan schmolz bei 172 bis 173° (XIX).



c) Cyclohexadien-(1,4) (XIII). Zu 3 g XIII-Rohprodukt (Propanolversuch Nr. 1 c) in 30 ccm XXXV wurde unter Eiskühlung tropfenweise eine Brom-XXXV-Lösung gegeben. Es trat sofortige Entfärbung und Kristallabscheidung ein. Durch Abfiltrieren und Umkristallisieren aus XXXV konnten 10 g d,l- $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrabrom-cyclohexan vom Schmp. 185°<sup>1e</sup> (XX) erhalten werden.

d) 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (XIV). Lösungen von 1,7 g Brom und 2,2 g XIV in je 10 g XXXV wurden zusammengegeben, mit einer 200-Watt-Lampe belichtet und nach 10 Stdn. durch Abdampfen von XXXV befreit. Aus dem Rückstand (3,1 g) erhielten wir durch Umkristallisieren aus Chloroform 0,8 g 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 159° (III).



Aus dem Rückstand konnte ein zweites Dibrom-tetrachlor-cyclohexan isoliert werden<sup>10</sup>.

## 4. Alkalibehandlung von:

a) 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (IX), 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (XII) und 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (XIV). Abgewogene Mengen IX, XII bzw. XIV wurden 2 Stdn. mit 0,5 bzw. 1,0 n äthylalkohol. Kalilauge am Rückfluß erhitzt. Die Bestimmung der abgespaltenen HCl-Menge erfolgte durch Titration mit 0,1 n HCl.

b) Die Untersuchung des präparativ aus XIV hergestellten Dichlorbenzolgemisches ist noch nicht abgeschlossen.

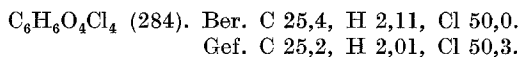
Einwaage	mg HCl abgespalten		Mole HCl abgespalten
	ber.	gef.	
39 mg IX . . .	9,5	9,2	0,96
35 mg IX . . .	8,5	8,2	0,96
41 mg XII . . .	19,8	19,7	1,99
29 mg XII . . .	14,0	14,1	2,02
25 mg XIV . . .	8,3	8,2	1,98
30 mg XIV . . .	9,95	9,75	1,96

5.  $KMnO_4$  (XXXVI)-Oxydation von:

a) 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (IX). 1,0 g IX wurde unter Rühren bei Zimmertemp. 15 Stdn. mit einer Lösung von 1,0 g NaOH und 2,5, 3,4 bzw. 5,6 g XXXVI in 25 ccm Wasser oxydiert. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Braunsteins, Ausäthern des unangegriffenen Materials und Reduktion mit Formaldehyd wurde die schwefelsauer gemachte Lösung 12 Stdn. im Apparat nach *Kutscher-Steudel* mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, aus Wasser umkristallisierte Säure konnte als Oxalsäure vom Schmp.  $102^\circ$  (durch ihr Verhalten gegen saure XXXVI-Lösung und titrimetr. Mol.-Gewichtsbestimmung) identifiziert werden.

Bernsteinsäure konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Malonsäure (Schmp.  $132^\circ$ ) war nicht zu erwarten, da sie unter den gewählten Versuchsbedingungen zu Oxalsäure oxydiert wird, wie ein Versuch mit 0,8 g Malonsäure an Stelle von 1,0 g IX ergab.

b) 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (XIV). Zu 1 g XIV und 25 ccm 5 n Schwefelsäure wurden unter Rühren nach und nach bei Zimmertemp. im Verlauf von 8 Stdn. 2,5 g XXXVI gegeben, dann mit Formaldehyd behandelt und nach Wasserzusatz filtriert. Das Reaktionsprodukt wurde in Sodalösung aufgenommen, angesäuert und mehrfach umgefällt. Wir erhielten 1,2,3,4-Tetrachlor-adipinsäure vom Schmp.  $270$  bis  $271^\circ$  (Zers.).

6. Nachweis und Bestimmung von  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXIII) in XIV-Chlorierungsprodukten.

In dem durch kurzzeitige Chlorierung von XIV erhaltenen Reaktionsprodukt (Vers. Nr. 2 d) mit 86 bis 91% d,l- $\alpha$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (XXII) wurde das  $\gamma$ -Isomere (XXIII) im Petrischalen-Filmtestversuch<sup>17</sup> nachgewiesen und quantitativ bestimmt:

0,5 g Gesamtrückstand (Vers. Nr. 2 d) in 25 ccm doppelt destilliertem Aceton wurden so verdünnt, daß je 5 ccm Acetonlösung 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125, 0,0063 und 0,0032 mg enthielten. Je 5 ccm der so hergestellten Acetonlösungen wurden bei  $18^\circ$  in Petrischalen pipettiert und zum Verdampfen des Acetons bei  $18$  bis  $20^\circ$  aufbewahrt. Nach 3 Stdn. (gerechnet vom Eingießen der Aceton-Rückstandlösung) wurden in jede Schale je zehn mit Äther betäubte<sup>18</sup>, 4 Tage alte *Drosophila melanogaster* M. gebracht und die Schalen mit den Deckeln verschlossen. Beurteilt wurden die bei einer Versuchstemp. von  $18$  bis  $20^\circ$  nach dem Erwachen der Tiere eintretenden Stadien der Schädigung. Beobachtungsdauer: bis 300 Min.

Parallel wurden Versuche mit Lösungen von reinem XXIII vom Schmp.  $112,5^{219}$  in Aceton angestellt.

Aus dem Mittel von insgesamt 52 Testversuchen ergab sich, daß das bei milder Chlorierung von XIV entstehende Produkt zirka 10% XXIII enthielt: Die noch wirksame Grenzkonzentration der Verdünnungsreihen lag zwischen 0,0125 und 0,0063 mg Rückstand in 5 ccm Aceton bzw. zwischen

<sup>17</sup> Methodik: Anz. Schädlingskunde **23**, 148 (1950); Z. angew. Entomol. **31**, 431 (1949).

<sup>18</sup> Dauer der Äthereinwirkung  $\sim 20$  Sek.

<sup>19</sup> Herstellungsvorschrift: l. c., Fußnote 15.

0,00125 und 0,00063 mg reinem XXIII. Vgl. in diesem Zusammenhang auch Pharmaz. 3, 508 (1948) sowie l. c., Fußnote 17. — Die verwendeten Petrischalen waren nach dem in 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“, S. 683, 1949, beschriebenen Verfahren gereinigt und blind getestet worden.

### Zusammenfassung.

Echte partielle Halogenabspaltung führt zu halogenärmeren Verbindungen, die gegenüber Zinkstaub noch reaktionsfähig sind, wie am Beispiel des Tetrachlorcyclohexans vom Schmp. 174° (XVIII), Tetrabromcyclohexans vom Schmp. 185° (XX), Dibrom-dichlor-cyclohexans vom Schmp. 173° (XIX) und des Dibrom-tetrachlor-cyclohexans vom Schmp. 159° (III) gezeigt werden konnte. Aus III wurde 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 30° (XIV), aus XVIII und XIX 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 43 bis 44° (XII) erhalten, die Konstitution von XII und XIV durch Halogenierung, Alkali-, Zinkstaubbehandlung sowie Oxydation sichergestellt [Gl. (M) bis (V), Tafel I und 2].

Bei milder kurzzeitiger Chlorierung von XIV entsteht vorwiegend  $\alpha$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan, in kleiner Menge  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan<sup>9</sup>; die Abwesenheit von  $\beta$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan in jenem XIV-Chlorierungsprodukt konnte indirekt dadurch bewiesen werden, daß bei 20stündiger Chlorierung von XIV nur 1,1,2,2,3,4,5,6-, nicht aber gleichzeitig auch 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan gebildet wird<sup>1a, g</sup>.

Die refraktometrische Untersuchung der durch Einwirkung von Zinkstaub auf 1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexane und 1,2,3,4,5,6-Hexahalo-cyclohexane in Wasser erhaltenen Chlorbenzol-Benzol-Gemische gestattet die quantitative Bestimmung der Hepta- und Hexa-Verbindungen nebeneinander<sup>1h</sup>.

Die Schmelzpunkte einiger bisher unbekannter Hexaheterohalo-cyclohexane, die Verfasser durch gleichzeitige Chlorierung und Bromierung von Benzol hergestellt hat<sup>1b</sup>, werden bekanntgegeben.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften* sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Verfasser möchte Herrn *R. Martin*, Leipzig, für die Ausführung der Mikroanalysen herzlichst danken.