

höhung der Extinktion resultiert. Man muß also schließen, daß die im gemessenen Bereich nicht selektiv absorbierenden Formen des Dioxyacetons in selektiv absorbierende Formen übergehen. Das kann durch Monomerisierung und Dehydratisierung erfolgen. Im Falle der Monomerisierung handelt es sich sicher um die Spaltung von Halbacetalbindungen. Da auf Grund unserer Beobachtungen am Acetoin und an der Glucose solche Halbacetalbindungen durch NaOH nur langsam gelöst werden, liegt die Vermutung nahe, daß die monomere Form des Dioxyacetons in relativ großem Maße hydratisiert ist, daß also neben dem Endiolatisierungsvorgang beim Alkalisieren maßgeblich Dehydratisierungsvorgänge auftreten.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XXIV¹: 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 88—89°.

(ζ -Isomeres der Konfiguration e.e.p.e.p.)

Von

R. Riemschneider, M. Spät, W. Rausch und E. Böttger².

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 2. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Oktober 1953.)

Um das für unsere chemischen und toxikologischen Untersuchungen über α -, β -, γ -, δ - und ϵ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (α - bis ϵ -I) notwendige Ausgangsmaterial bereitzustellen, haben wir in den Jahren 1947 bis 1952 häufig Benzol-Chlorierungsprodukte der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die δ -I-reichen Anteile waren in jedem Falle stark von verhältnismäßig schwer abtrennbaren „Nebenprodukten“ begleitet³. Da diese „Nebenprodukte“ eines oder mehrere noch unbekannter I-Isomere enthalten konnten, haben wir die bei der Isolierung von δ -I anfallenden Öle und Mutterlaugen-Rückstände aller δ -I-reichen Fraktionen gesammelt (1050 g aus 16 Zerlegungsversuchen) und in Portionen von je 10 bis 12 g nach der Methode vom Ramsey und Mitarbeitern⁴ chromatographiert (nachdem zuvor in einigen Fällen zur Entfernung eines Teiles

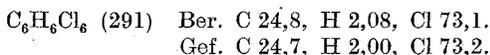
¹ Mitt. XXIII, Z. Naturforsch. **8 b**, H. 12 (1953).

² Anschrift für den Schriftverkehr: Doz. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ R. Riemschneider, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 750, 751, 741.— Hinsichtlich des sog. „ ζ -I“ vgl. ebenda S. 737, 746, 751—754.

⁴ L. L. Ramsey und W. I. Patterson, J. Assoc. Agric. Chemists **29**, 337 (1946). Vgl. auch Mitt. XX dieser Reihe⁵.

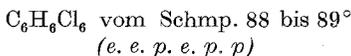
der Hepta- und Oktachlorcyclohexane eine kurzzeitige Behandlung mit 0,01 n Alkali erfolgt war). Insgesamt konnten in zirka 190 Absorptionsversuchen 1,3 g eines bei 88 bis 89° schmelzenden $C_6H_6Cl_6$ -Isomeren gewonnen werden.



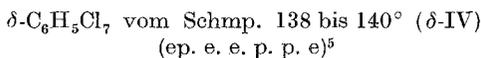
Das neue Isomere gehört zur 1,2,3,4,5,6-Reihe, da es beim Erwärmen mit Zn in Wasser unter Abspaltung von 6 Cl in Benzol übergeht und bei der Behandlung mit Alkali unter Bildung von Trichlorbenzolen reagiert (Abspaltung von 3 HCl).

Aus dem bei der Einwirkung von flüssigem Chlor auf I vom Schmp. 88 bis 89° *im Einschlußrohr* erhaltenen Reaktionsprodukt ließ sich nur 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 95° (II der Konfiguration ep. ep. e. ep. e. e), nicht aber β -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 260° (β -III der Konfiguration ep. e. e. ep. e. e) isolieren. Kurzzeitige Chlorierung des neuen I-Isomeren *im offenen Gefäß* in CCl_4 führte zu einem Öl, aus dem mittels Chromatographischer Absorption δ -1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 138 bis 140° (δ -IV der Konfiguration ep. e. e. p. p. e) und α -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 93° (α -III der Konfiguration ep. e. e. ep. e. p) gewonnen werden konnten. *I vom Schmp. 88 bis 89° besitzt also die e. e. p. e. p. Konfiguration.* Vgl. auch Tafel I.

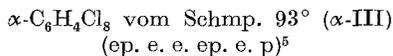
Tafel I.



↓



↓



Über die Einwirkung von l-Brucin auf I vom Schmp. 88 bis 89° werden wir an anderer Stelle berichten; dieser Versuch ist für das Problem der „Conversion“ des Cyclohexan-Sessels von besonderer Bedeutung.

I vom Schmp. 88 bis 89° zeigte im Petrischalenfilmtest *keine* insektizide Wirksamkeit auf *Drosophila melanogaster* M. und *Musca domestica* L.

⁵ Mitt. XX, Ann. Chem. 580, 191 (1953); Mitt. XXVII, Mh. Chem. 84, 512 (1953); Mitt. III und V, Z. Naturforsch. 5b, 307 (1950), 6b, 410 (1951).

Das sechste I-Isomere bezeichnen wir nach Sicherstellung seiner Konfiguration als ζ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan (ζ -I); der Buchstabe ζ ist *nicht* mehr vergeben, seitdem das früher als ζ -I angesehene⁶ Isomere als α -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan identifiziert worden ist^{7,3}.

Die Chlorierungen sowie die Zinkstaub- und Alkalibehandlungen haben wir in der in anderen Mitteilungen dieser Reihe⁵ beschriebenen Weise durchgeführt, allerdings mit wesentlich kleineren Substanzmengen.

⁶ *O. Bastiansen* und *O. Hassel*, Acta Chem. Scand. **1**, 683 (1947). Vgl. auch Chem. Abstr. **45**, 7030 (1951) und l. c. Fußnote 3.

⁷ *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. **6b**, 48, 339 (1951); *S. Calingaert*, *A. J. Kolka* und *H. O. Orloff*, P. Amer. Chem. Soc. **73**, 2359 (1951); Chem. Abstr. **45**, 7030 (1951).