

**Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen
und verwandten Verbindungen.
Mitteilung XIX¹: 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)-Isomere.**

Von

R. Riemschneider, O. Mater und P. Schmidt².

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 5. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

In Fortsetzung der in Mitt. IX und X dieser Reihe³ beschriebenen Untersuchungen wird in vorliegender Arbeit über die *Konstitution* und *Konfiguration* von 3 Tetrachlorcyclohexen (I)-Isomeren berichtet, die

Tabelle 1. Die theoretisch möglichen Konfigurationen des
3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexens-(1) (I)⁴.

Körper	Gegenkörper	Verhältnis der meta-p-Stellungen ⁵ Körper: Gegenkörper
3. 4. 5. 6.	3. 4. 5. 6.	
I. e. e. e. e.	X. p. p. p. p.	0 : 2
II. e. e. e. p.	IX. p. p. p. e.	0 : 1
III. e. e. p. e.	VIII. p. p. e. p.	0 : 1
IV. e. e. p. p.		
V. e. p. e. p.		
VI. e. p. p. e.	VII. p. e. e. p.	0 : 0

¹ Mitt. XVIII, Mh. Chem. **83**, 1285 (1952) und **84**, 1240 (1953).

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

³ Mitt. X, Mh. Chem. **83**, 394 (1952); vgl. auch Mitt. IX, Z. Naturforsch. **7 b**, 128 (1952), Fußnote 20.

⁴ Ausschließlich der Spiegelbilder. — Die Zahl der theoretisch möglichen I-Konfigurationen einschließlich der Spiegelbilder beträgt 20, das heißt jede I-Konfiguration hat ein Spiegelbild.

⁵ Unter der Zahl der „meta-p-Stellungen“ verstehen wir die Anzahl der meta-Stellungen von p-gebundenen Substituenten (p = polar). Näheres vgl. Mitt. XXI.

Tabelle 2. Die theoretisch zu erwartenden 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan(II)-Konfigurationen aus den „stabilen“ 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(I)(I)-Konfigurationen⁶.

Lfd. Nr.	I-Konfigurationen	II-Konfigurationen ⁷	II-Isomere
1	3. 4. 5. 6. e. e. e. e.*	1. 2. 3. 4. 5. 6.	β
		e. e. e. e. e. e.	δ
		e. e. e. e. e. p.	α
2	e. e. e. p.*	e. e. e. e. e. p.*	δ
		e. e. e. e. p. p.*	α
		e. e. e. p. p. p.	γ
		e. e. e. p. e. p.	
3	e. e. p. e.*	e. e. e. e. e. p.	δ
		e. e. p. e. e. p.	ϵ
		e. e. e. p. e. p.	
		e. e. p. e. p. p.*	ζ
4	e. e. p. p.*	e. e. e. e. p. p.*	α
		e. e. e. p. p. p.	γ
		e. e. p. e. p. p.*	ζ
		e. e. p. e. p. p.	
5	e. p. e. p.*	e. e. e. p. e. p.	
		e. e. p. e. p. p.*	ζ
		e. p. e. p. e. p. ⁸	
6	e. p. p. e.* \rightleftharpoons p. e. e. p.*	e. e. e. e. p. p.*	α
		e. e. p. e. e. p.	ϵ
		e. e. p. e. p. p.*	ζ

Alle asymmetrisch gebauten Konfigurationen wurden mit einem Sternchen (*) versehen. Vgl. auch Tabelle 1.

wir durch partielle Halogenabspaltung³ bzw. Benzolchlorierung nach *G. Calingaert* und Mitarb.⁹ hergestellt haben.

Die nach Entstehung der I-Isomeren zu erwartende 3,4,5,6-Stellung der Cl-Atome ließ sich durch ihr Verhalten gegenüber Alkali, Zinkstaub bzw. Chlor bestätigen: Abspaltung von 2 HCl (\rightarrow Dichlorbenzole), Abspaltung von 4 Cl (\rightarrow Benzol) bzw. Addition von Cl₂ (\rightarrow 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexane [II]). Da wir, wie in Mitt. IX und X³ bereits mitgeteilt wurde, aus I vom Schmp. 30 bis 31° bei milder Chlorierung nur α - und γ -II, bei stärkerer Chlorierung 1,1,2,2,3,4,5,6-Octachlor-cyclohexan vom Schmp. 150° (III der Konfiguration 1 ep 2 ep 3 e 4 e 5 e 6 e) erhalten haben, kommt diesem I-Isomeren die 3 e 4 e 5 p 6 p-Konfiguration

⁶ Vgl. auch Mitt. IX (Tabelle 3), l. c., Fußnote 3.

⁷ II-Konfigurationen mit 4 Cl-Atomen in p-Bindung wurden nicht mit angegeben.

⁸ Wahrscheinlich nicht existent (3 meta-p-Stellungen⁵ von Cl-Atomen an einer Seite des Sessels).

⁹ *G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kerr, A. J. Kolka und M. D. Orloff*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5224 (1951); XII. Internat. Congr. of Pure and Appl. Chem. 1951, S. 456.

(Tabelle 2, lfd. Nr. 4) zu. Zur Konfigurationsbestimmung der anderen beiden I-Isomeren reichte es aus, die aus ihnen durch Chlorierung hergestellten II-Isomerengemische qualitativ auf α -, β -, γ - und δ -II zu prüfen, da bei der Addition von Chlor an die „stabilen“ I-Konfigurationen (Tabelle 1, I bis VII) in jedem Falle verschiedenen zusammengesetzte II-Isomerengemische zu erwarten sind (Tabelle 2). Bei langzeitiger I-Chlorierung im offenen Gefäß erhielten wir III und bzw. oder 1,1,2,3,4,4,5,6-Octachlor-cyclohexan vom Schmp. 260° (IV der Konfiguration 1 ep 2 e 3 e 4 ep 5 e 6 e), im Einschlußrohr aus jedem der 3 I-Isomeren 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 95° (V der Konfiguration 1 ep 2 ep 3 e 4 ep 5 e 6 e).

Tabelle 3. Nachweis von 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan(II)-Isomeren und Isolierung von 1,1,2,2,3,4,5,6-Octachlor-cyclohexan(III) und β -1,1,2,3,4,4,5,6-Octachlor-cyclohexan(IV) in bzw. aus verschiedenen stark halogenierten 3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen-(1)(I)-Isomeren.

I-Isomeres vom Schmp. °C	I-Chlorierungsprodukte (Photochlorierungen)					
	darin nachgewiesen				daraus isoliert	
	α -II	β -II	γ -II	δ -II	III	IV
30 bis 31	+	—	+	—	+	—
87 „ 88	+	—	+	+	+	+
52 „ 53	+	+	—	+	+	+

Zum Nachweis von α -II in I-Chlorierungsprodukten benutzten wir die Tatsache, daß von den bis 1952 bekannten II-Isomeren nur α -II mit I-Brucin in Aceton ein optisch aktives Reaktionsprodukt liefert^{10,11}. Den Einwand, daß die Drehung der Chlorierungsprodukte des bei 30 bis 31° schmelzenden I-Isomeren nicht vorwiegend durch α -II, sondern durch das (in Mitt. XXIV¹² beschriebene) II-Isomere der Konfiguration 1 e 2 e 3 p 4 e 5 p 6 p verursacht wird (Tabelle 2, lfd. Nr. 4), konnten wir durch Isolierung und quantitative Bestimmung von α -II^{11,3} (und γ -II) in jenem I-Chlorierungsprodukt entkräften. γ -II ließ sich mittels Petrischalenfilmtest in I-freien¹³ I-Halogenierungsprodukten nachweisen³ (Testtier: *Drosophila melanogaster*). Auf δ -II prüften wir bei Abwesenheit von γ -II (und anderen I-Isomeren) im Hefetest¹⁴. In Gegenwart von γ -II im I-Chlorierungsprodukt ließ sich (bei gleichzeitigem Fehlen von β - und

¹⁰ S. J. Cristol, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1894 (1949).

¹¹ Mitt. XV, Z. analyt. Chem. 136, 115 (1952).

¹² Mitt. XXIV, Mh. Chem. 84, 1068 (1953).

¹³ Über die Prüfung der I-Isomeren auf insektizide Wirksamkeit wird an anderer Stelle berichtet werden.

¹⁴ Z. Naturforsch. 3 b, 270 (1948).

ϵ -II) die Bildung von IV zum Nachweis von δ -II heranziehen. Der biologische Nachweis von γ - und δ -II in I-Chlorierungsprodukten kann allerdings nur dann als einwandfrei angesehen werden, wenn die möglicherweise mitentstehenden (noch nicht beschriebenen) II-Isomeren der Konfiguration 1 e 2 e 3 e 4 p 5 e 6 p und 1 e 2 p 3 e 4 p 5 e 6 p⁸ (Tabelle 2) keine γ - und δ -II-ähnlichen toxikologischen Eigenschaften besitzen oder nur in geringer Menge gebildet werden. β -II wurde auf Grund seiner Stabilität gegen 0,2 n Alkalilauge sowie Zinkstaub (50°) nachgewiesen. III, IV und V haben wir aus stärker halogenierten I-Isomeren isoliert.

Nach den in Tabelle 3 zusammengestellten Resultaten kommen unseren 3 I-Isomeren folgende Konfigurationen zu:

- I vom Schmp. 30 bis 31° 3 e 4 e 5 p 6 p*,
- I vom Schmp. 52 bis 53° 3 e 4 e 5 e 6 e*,
- I vom Schmp. 87 bis 88° 3 e 4 e 5 e 6 p*.

Ein Vergleich der Konfigurationen unserer 3 I-Isomeren mit den Ergebnissen norwegischer Untersucher¹⁵ war nicht möglich, da diese zwar die Dipolmomente, nicht aber die Schmelzpunkte ihrer fünf zur Konfigurationsbestimmung verwendeten I-Präparate amerikanischer Herkunft bekanntgegeben haben. In der Arbeit von *G. Calingaert* und Mitarb.⁹ ist nur das auch von uns bereits beschriebene³ niedrig schmelzende I-Isomere behandelt worden; Angaben über die Konfiguration dieses I-Isomeren wurden in jener Publikation nicht gemacht.

Nachtrag bei der Korrektur: Wie uns Herr Prof. Dr. *Y. Morino*, Tokio, im Juli 1953 brieflich mitgeteilt hat, ist in seinem Laboratorium von *M. Shimozawa* mittels Dipolmomentmessungen für das bei 30° schmelzende I-Isomere ebenfalls die 3 e 4 e 5 p 6 p-Konfiguration gefunden worden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir an dieser Stelle bestens für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

¹⁵ *O. Bastiansen* und *J. Markali*, Acta Chem. Scand. **6**, 442 (1952).