

bleibende Ester II wurde mehrmals aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 75%. Vgl. Tabelle 1, lfd. Nr. 11.

Weitere Arbeitsvorschriften in Mitt. VIII¹.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

α - und β -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan¹.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und A. Brand².

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 3. Sept. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Vor kurzem hat der eine von uns über die Konfiguration von α - und β -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan (α - und β -I) berichtet¹. Von I lassen sich 10 Sessel-Konfigurationen³ aufschreiben (Tabelle 1⁴), von denen α -I die Konfiguration 1e2e(Br)4p5p(Cl) und β -I die Konfiguration 1e2e(Br)4e5e(Cl) zukommt. Im folgenden werden die Versuche, die zu diesem Ergebnis geführt haben und die noch nicht bekanntgegeben worden sind, beschrieben. Vgl. besonders den experimentellen Teil.

Tabelle 1. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexans (I)⁴.

Körper ⁵	Gegenkörper ⁵	Zahl der meta-p-(ortho-e)- Stellungen Körper : Gegenkörper
1,2 (Br) 4,5 (Cl)	1,2 (Br) 4,5 (Cl)	
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. e	0 : 0 (1 : 1)
IV. e. p e. p	VII. p. e p. p	0 : 1
V. e. p e. e		
VI. e. p p. p		

¹ Fortsetzung der Mitt. XVIII der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“, Mh. Chem. **83**, 1285 (1952).

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

³ Einschließlich der Spiegelbilder: 20. Vgl. Tabelle 1.

⁴ In der Tabelle I der Mitt. XVIII¹ sind 6 Konfigurationen doppelt notiert.

⁵ Für Körper und Gegenkörper haben wir in früheren Arbeiten die Be-

Alle Konfigurationen sind asymmetrisch. Die Spiegelbilder wurden nicht gesondert notiert. In den Fällen, in denen Körper und Gegenkörper Antipoden sind, haben wir die Konfigurationsbezeichnung nur in der Spalte „Körper“ aufgeführt. Die zahlenmäßige Verteilung aller I-Konfigurationen auf Körper und Gegenkörper unter getrennter Berücksichtigung der Spiegelbilder (Sp.) ist folgende: Körper: 6 (4), Gegenkörper: 4 (6).

α -I vom Schmp. 173° und β -I vom Schmp. 242 bis 243° haben wir sowohl durch Bromierung von 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (II) als auch durch Chlorierung und Bromierung von Cyclohexadien-(1,4) (III) hergestellt^{1, 6a}. β -I wird in 0,01 m 50%iger äthylalkohol. Lösung bei 80° von Zinkstaub rascher als α -I angegriffen: β -I spaltet unter den angegebenen Bedingungen in weniger als 2 Stdn. 100% des abspaltbaren Halogens ab, während aus α -I in 2 Stdn. erst 85% Halogen abgespalten sind. Dieses Ergebnis war für die Konfigurationsbestimmung der beiden I-Isomeren insofern aufschlußreich, als β -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (β -IV) und α -IV, denen die Konfigurationen 1e2e4e5e^{6b} und 1e2e4p5p⁸ zukommen, sich analog verhalten.

Die Dipolmomente von α -I und β -I sind: 1,69 D und 0,2 D, gemessen in Benzol bei 26°. Diese Versuchsdaten unterscheiden sich nur wenig von den für die entsprechenden Tetrachlorverbindungen gefundenen Werten: α -IV hat das Dipolmoment 1,74 D⁷, β -IV vom Schmp. 228° das Dipolmoment Null^{6b}.

Experimenteller Teil.

Bromierung von 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) (II).

Zu 1,0 g II vom Schmp. 43 bis 44°⁸ in 20 ccm Eisessig wurden bei 15° 1,1 g Brom in 10 ccm Eisessig gegeben. Unter rascher Entfärbung schieden sich weiße Kristalle aus, die abgesaugt und nochmals aus Alkohol umkristallisiert wurden: α -I vom Schmp. 173°. Zum Filtrat wurde Wasser gegeben und abgesaugt. Aus den erhaltenen Kristallen konnte durch fraktionierte Kristallisation außer α -I auch das β -Isomere in kleiner Menge isoliert werden: β -I vom Schmp. 242 bis 243°. Bei entsprechenden Versuchen mit 0,1 g II gelang uns die Isolierung von β -I nicht. Vgl. Mitt. XII⁸.

β -I zeigte den angegebenen Schmelzpunkt nur, wenn das Schmelzpunktsröhrchen in einen auf 170° vorgeheizten Apparat gebracht wurde, z. B. im Anschluß an die Schmelzpunktsbestimmung von α -I. Unter dem Kofler-Mikroskop begann α -I bei 174°, β -I bei 210° zu schmelzen, wenn mit dem Aufheizen bei Zimmertemperatur begonnen wurde.

zeichnungen „Erste und zweite Sesselform“ gebraucht. Wir ziehen jetzt die Bezeichnung Körper und Gegenkörper vor, da es nur *einen* Cyclohexan-Sessel gibt.

⁶ R. Riemschneider: a) Mitt. X, Mh. Chem. 83, 394 (1952). b) Mitt. XVI, Mh. Chem. 83, 1281 (1952).

⁷ E. Hetland, Acta Chem. Scand. 2, 681 (1948).

⁸ Hergestellt aus α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan, Mitt. XII, Ann. Chem. 576, 101 (1952).

Stufenweise Addition von Chlor und Brom an Cyclohexadien-(1,4) (III).

Zu 0,8 g III in 10 ccm CCl_4 wurde unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 0,73 g Chlor in 10 ccm CCl_4 gegeben und nach einigen Minuten 1,7 g Brom in 5 ccm CCl_4 hinzugefügt. Von den ausgefallenen Kristallen wurde abgesaugt und das Filtrat zur Trockene eingedampft, wobei ebenfalls Kristalle erhalten wurden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig gewannen wir α -I vom Schmp. 172° und β -I vom Schmp. 242° , letzteres in größerer Menge als bei der Behandlung von II mit Brom in Eisessig. — Über ähnliche Versuche hat Verfasser bereits in Mitt. X⁶ und XII⁸ berichtet.

Dehalogenierung von α - und β -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan (α - und β -I)⁹.

α -I bzw. β -I wurden in 0,01 m 50%iger Äthylalkohol. Lösung bei 80° unter Rühren mit Zinkstaub behandelt. Die angewandte Menge Zinkstaub betrug etwa ein 10faches der Einwaage an α -I bzw. β -I. Die nach bestimmten Versuchszeiten abgespaltene Menge Halogen wurde argentometrisch bestimmt: α -I spaltete unter den angegebenen Versuchsbedingungen (die genau standardisiert waren) nach 1 Std. 63%, nach 2 Stdn. 85%, nach 4 Stdn. 99% Halogen, β -I nach 1 Std. 95%, nach 2 Stdn. 100% des abspaltbaren Halogens ab.

Dipolmomentmessungen (durchgeführt von A. Brand).

Die Bestimmung der Dipolmomente der I-Isomeren erfolgte nach der von E. Hetland⁷ angegebenen Methode. Für α -I vom Schmp. 173° wurde bei 26° in Benzol das Dipolmoment 1,69 D, für β -I vom Schmp. 242 bis 243° das Dipolmoment 0,2 D gefunden.

Unsere Ergebnisse über α - und β -I stehen im Einklang mit denen O. Hassels und Mitarbeiter¹⁰, die die Konfiguration der beiden I-Isomeren auf anderem Wege bestimmt haben.

⁹ Wir danken Herrn cand. chem. J. Hein für die Durchführung dieser Versuche.

¹⁰ Acta Chem. Scand. 6, 238, 426 (1952).