

**Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen.
Mitteilung XXVII¹: Oktachlorcyclohexan
vom Schmelzpunkt 93°.**

Von

Randolph Riemschneider².

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Oktachlorcyclohexan vom Schmp. 93° (I) läßt sich aus Chlorierungsprodukten von γ -, δ -1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan, α -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan und p-Dichlorbenzol isolieren. I ist nach Entstehung, Verhalten gegenüber Zink, Alkali und Chlor sowie Dipolmomentmessungen das α -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan der Konfiguration ep. e. e. ep. e. p³.

Oktachlorcyclohexan vom Schmp. 93° (I) ist in unserem Laboratorium aus Chlorierungsprodukten von γ - und δ -1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan (γ - und δ -C₆H₅Cl₇), α -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan (C₆H₆Cl₆ vom Schmp. 146°) und aus den Mutterlaugen der Chlorierung von p-Dichlorbenzol (p-C₆H₄Cl₂) isoliert worden, und zwar im Falle der γ -C₆H₅Cl₇-Chlorierungen neben 1,1,2,2,3,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan (C₆H₄Cl₈) vom Schmp. 150° (Tafel 1), im Falle der Chlorierung von p-C₆H₄Cl₂ neben β -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan (β -C₆H₄Cl₈) vom Schmp. 260° (Tafel 2)^{3,4}. Bei der Chlorierung von C₆H₆Cl₆ vom Schmp. 146° entstand I zusammen mit β -C₆H₄Cl₈ und 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan (C₆H₃Cl₉) vom Schmp. 95°⁴.

Die Konstitution und Konfiguration von I konnte auf Grund folgender Versuche sichergestellt werden:

¹ Mitt. XXV, Z. Naturforsch. 8 b, 161 (1953).

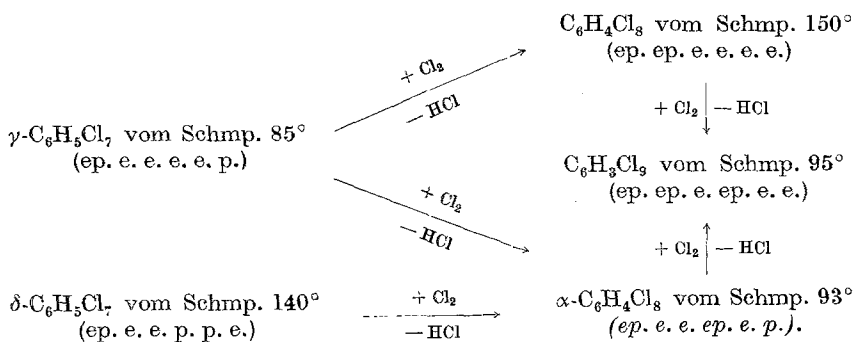
² *Anschrift des Verfassers*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ R. Riemschneider, Angew. Chem. 64, 597 (1952). Vortrag vom 27. 9. 1952 auf der Chemiedozententagung in Braunschweig.

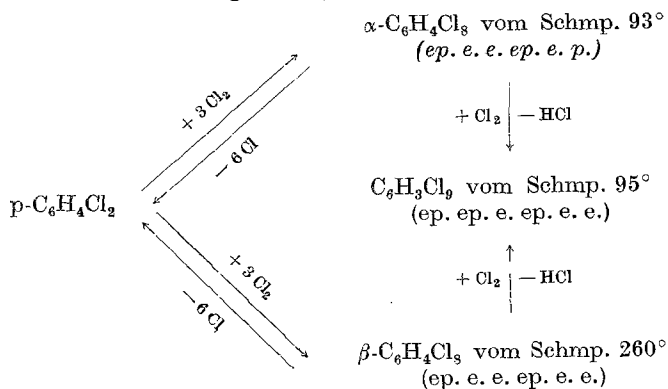
⁴ Mitt. XX, Ann. Chem. 580 (1953); Mitt. VI, Z. Naturforsch. 6 b, 339 (1951).

Da I bei der Addition von Chlor an $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ entsteht und beim Kochen mit Zinkstaub in Wasser (oder Alkohol) wieder in $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ übergeführt werden kann (Tafel 2)⁵, gehört I zur Reihe der 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexane. Im Einklang damit steht, daß aus I bei der Behandlung mit Alkali ebenso wie aus $\beta\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3$ unter Abspaltung von 3 Mol HCl Pentachlorbenzol vom Schmp. 85° resultiert.

Tafel I. Chlorierung von γ - und δ -1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan (γ - und $\delta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7$)^{3, 4}.



Tafel 2. Chlorierung von p -Dichlorbenzol ($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$).



Die Konfiguration von I ließ sich verhältnismäßig einfach durch Weiterchlorierung zu dem in seiner Konfiguration bekannten $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_9$ vom Schmp. 95° bestimmen (Tafel 1 und 2): Von den theoretisch denkbaren Sessel-Konfigurationen des 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexans (Tafel 3) können nur die Formen ep. e. e. ep. e. e. und ep. e. e. ep. e. p. in $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_9$ der Konfiguration ep. ep. e. ep. e. e. übergehen⁶. Da die

⁵ Mitt. XIV, Anz. Schädlingskunde 25, 89 (1952).

⁶ Unter dem in Mitt. XX dieser Reihe⁴ gemachten Vorbehalt.

Tafel 3. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexans.

Körper ⁷ , ⁸	Gegenkörper ⁷	Verhältnis der meta-p-Stellungen Körper : Gegenkörper
1.1. 2. 3. 4.4. 5. 6. ep. e. e. ep. e. e. (0)	1.1. 2. 3. 4.4. 5. 6. pe. p. p. pe. p. p.	0 : 6
ep. e. e. ep. e. p.* (1,47)	pe. p. p. pe. p. e.*	1 : 4
ep. e. e. ep. p. p.* (1,86)		
ep. e. p. ep. e. p. (0)		
ep. e. p. ep. p. e. (1,93)		

Nach der Theorie sind 10 Sessel-Konfigurationen des 1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexans denkbar, davon 3 Spiegelbilder (*).

ep. e. e. ep. e. e.-Konfiguration bereits für das hochschmelzende Stereoisomere β -C₆H₄Cl₈ vergeben ist, kann I nur die asymmetrische ep. e. e. ep. e. p.-Konfiguration (Abb. 1) besitzen. Damit steht im Einklang, daß der Schmp. von I wesentlich tiefer als der von β -C₆H₄Cl₈ liegt und daß I bei 0° von 0,02 n methylalkohol. Kalilauge schneller als β -C₆H₄Cl₈ angegriffen wird.



Abb. 1.

Eine weitere Stütze für die ep. e. e. ep. e. p. Konfiguration von I bilden die Dipolmomentmessungen, die *Y. Morino* und *I. Miyagawa*, Tokio, mit einem unserer I-Präparate angestellt haben. Die Verfasser im Oktober 1952 brieflich mitgeteilten Meßwerte lauten (Messungen in Benzollösungen bei 30°):

	P ₂	P _E - P _A	Dipolmoment
I	128,8 ccm	70,0 ccm	1,69 D

Auf Grund der Dipolmessungen sind für I nur die Konfigurationen ep. e. e. ep. e. p. und ep. e. e. ep. p. p. (Tafel 3)⁸ in Betracht zu ziehen, von denen nach der Anzahl der meta-p-Stellungen und p-Stellungen die erstere die wahrscheinlichere ist.

Wir bezeichnen I als α -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan (α -C₆H₄Cl₈). Das in *Beilsteins* Handbuch der Organischen Chemie, Band V, erwähnte

⁷ Für Körper und Gegenkörper hat Verfasser in einigen Arbeiten [z. B. Mh. Chem. **83**, 1281 (1952)] die Bezeichnungen „erste und zweite Sesselform“ gebraucht. Wir ziehen jetzt die Bezeichnung Körper und Gegenkörper vor, da es nur *einen* Cyclohexansessel gibt.

⁸ In Klammern hinter den Konfigurationsbezeichnungen die berechneten Dipolmomente [*Y. Morino, I. Miyagawa, T. Oiwa, Bot. Kag. 15, 181 (1950)*].

α - $C_6H_4Cl_8$ vom Schmp. 87° haben wir bei der Chlorierung von p - $C_6H_4Cl_2$ in keinem Fall erhalten; es ist anzunehmen, daß es sich bei jenem $C_6H_4Cl_8$ -Isomeren um ein I-Rohprodukt gehandelt hat.

Experimenteller Teil.

Herstellung von α - und β -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan aus p -Dichlorbenzol^{8a}.

In 200 g p -Dichlorbenzol und 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, die mit 5 ccm 1%iger Natronlauge überschichtet waren, wurde im Sonnenlicht zirka 15 Stdn. ein trockener Chlorstrom in mäßiger Geschwindigkeit eingeleitet. Von den abgeschiedenen *Kristallen* wurde abgesaugt. Die *Kristalle* wurden nach dem Waschen mit heißem Alkohol aus Nitrobenzol umkristallisiert und zur Befreiung von anhaftendem Nitrobenzol mit Alkohol nachgewaschen. Ausbeute: 35 g β -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 260° ⁹. Mischschmp. mit einem aus β -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan hergestellten^{8a} Präparat: 260° .

Die von den *Kristallen* befreite CCl_4 -Lösung wurde zur Entfernung des Lösungsmittels und unverändertem p - $C_6H_4Cl_2$ einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dauer zirka 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stdn. Beim Abkühlen schied sich aus dem Wasserdampfdestillationsrückstand zunächst noch etwas β - $C_6H_4Cl_8$ aus, das abgetrennt wurde. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Abdampfen des Äthers 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 30 g α -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan vom Schmp. 93° (I)⁹.

I = α - $C_6H_4Cl_8$ (359,7). Ber. C 20,1, H 1,11, Cl 78,8.

Gef. C 20,1, H 1,60, Cl 78,1.

Chlorierung von α - und β -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan.

Zur Weiterchlorierung wurden α - und β - $C_6H_4Cl_8$ im Einschlußrohr mit flüssigem Chlor behandelt. α - $C_6H_4Cl_8$ reagierte wesentlich schneller mit Chlor als das hochschmelzende β -Isomere.

Die Bombenrohre beschickten wir folgendermaßen: 3 bis 10 g $C_6H_4Cl_8$ -Isomeres wurden in ein Rohr von 250 mm Länge und 20 mm lichter Weite gebracht. Durch langsames Eintauchen in eine Aceton- CO_2 -Mischung (*Dewar*-Gefäß) wurde das Rohr auf zirka -70° abgekühlt und dann Chlor bis zur vorher angebrachten Marke eingeleitet. Das Einbringen von 40 ccm Chlor erforderte 15 bis 20 Min. Das Zuschmelzen des Bombenrohres erfolgte, ohne es aus dem Kältebad herauszunehmen. — Vor dem Öffnen wurde das Rohr wieder in eine Kältemischung getaucht.

a) 3 g β - $C_6H_4Cl_8$ vom Schmp. 260° und 20 ccm Chlor wurden 12 Wochen im Einschlußrohr dem Sonnen-, zeitweise auch UV-Licht ausgesetzt. Beim kurzzeitigen Einstellen des Rohres in ein siedendes Wasserbad (10 Tage nach Versuchsbeginn) löste sich das $C_6H_4Cl_8$ -Isomere völlig im flüssigen Chlor, kristallisierte jedoch beim Abkühlen auf Zimmertemp. zum größten Teil wieder aus. — Das nach dem Öffnen des Rohres erhaltene, von überschüssigem Chlor befreite Produkt wurde zunächst in Chloroform gelöst und dann mit Alkohol versetzt. Neben unverändertem Ausgangsmaterial

^{8a} Vgl. auch Mitt. VII, Z. Naturforsch. 6 b, 415 (1951). Ältere Literatur ebenda.

⁹ Sämtliche Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

ließen sich durch fraktionierte Kristallisation 1,6 g 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 95° isolieren, das durch Mischschmp. mit einem aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten abgetrennten¹⁰ Präparat identifiziert wurde.

b) 10 g α -C₆H₄Cl₈ vom Schmp. 93° und 30 ccm Chlor wurden 9 Wochen im Einschlußrohr dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Rohr wurde in dieser Zeit einmal 30 Min. in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach 1 bis 2 Tagen hatte sich das α -Isomere völlig im Chlor gelöst. Als einziges Reaktionsprodukt konnte C₆H₃Cl₉ vom Schmp. 95° isoliert werden, das mit dem aus β -C₆H₄Cl₈ gewonnenen Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigte, wohl aber mit α -C₆H₄Cl₈ vom Schmp. 93°. Ausbeute an C₆H₃Cl₉ 8 g. Vgl. auch l. c. Fußnote 4.

c) Aus dem bei der Umsetzung von 4 g α -C₆H₄Cl₈ mit 4 ccm Chlor (Versuchsdauer 3 Wochen) erhaltenen Reaktionsprodukt isolierten wir 2 g Enneachlor-cyclohexan vom Schmp. 85 bis 86°.

C₆HCl₉ (392,1). Ber. C 18,3, H 0,76, Cl 81,4.

Gef. C 18,5, H 0,70, Cl 81,1.

Einwirkung von Alkali auf α - und β -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan sowie 1,1,2,2,3,4,4,5,6-Enneachlor-cyclohexan.

Zu 200 mg α -, β -C₆H₄Cl₈ bzw. C₆H₃Cl₉ vom Schmp. 93°, 260° bzw. 95° in 240 ccm Methanol wurden bei 0° unter Rühren 60 ccm 0,1 n methylalkohol. Kalilauge gegeben und alle 20 Min. aus der Lösung 3 ccm entnommen, die in 10 ccm 0,01 n Salzsäure gegeben und mit 0,01 n Natronlauge gegen Methylrot titriert wurden. Der Umsatz betrug bei den untersuchten Verbindungen nach 30, 60, 90 und 210 Min. in Prozent (3 HCl = 100%)¹¹:

Zeit Min.	α -C ₆ H ₄ Cl ₈	β -C ₆ H ₄ Cl ₈	C ₆ H ₃ Cl ₉
30	65%	39%	65%
60	90	60	86
90	99	75	98
210	—	98	—

Das bei der Einwirkung von Alkali auf α -, β -C₆H₄Cl₈ bzw. C₆H₃Cl₉ entstandene Pentachlorbenzol vom Schmp. 85° bzw. Hexachlorbenzol vom Schmp. 225° konnten wir aus den Reaktionsprodukten isolieren.

Einwirkung von Zinkstaub auf α -1,1,2,3,4,4,5,6-Oktachlor-cyclohexan.

2 g α -C₆H₄Cl₈ vom Schmp. 93° wurden mit 6 g Zinkstaub in 40 ccm Methanol 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde die methanol. Lösung mit reichlich Wasser versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel, aus dem 0,7 g p-Dichlorbenzol isoliert werden konnten.

Herrn Prof. Dr. Y. Morino, Tokio, sei für die Dipolmomentbestimmung von I bestens gedankt. Bei der Durchführung der chemischen Versuche

¹⁰ Mitt. XI, Angew. Chem. 64, 30 (1952).

¹¹ Diese Bestimmungen hat Herr cand. chem. R. Oswald durchgeführt. Ausführliche Beschreibung der Methodik: Mitt. III, Z. Naturforsch. 5 b, 309 (1950). Vgl. auch Fußnote 12 der Mitt. XII, Ann. Chem. 576, 101 (1952).

wurde Verfasser von den Herren cand. chem. *R. Oswald* und *N. Max* unterstützt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Einzelheiten über die Dipolmomentmessungen von I und verwandten Verbindungen werden *Y. Morino*, *I. Miyagawa* und *Verfasser* gemeinsam an anderer Stelle (Bull. Chem. Soc. Japan) veröffentlichen.