

Über die Addition von Brom an 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmelzpunkt 30—31⁰¹.

Von

Randolph Riemschneider².

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. März 1954.)

Bei der Addition von Brom an 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 30 bis 31° entsteht ein Reaktionsprodukt, das in α - und γ -1,2-Dibrom-2,3,4,5-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 166° bzw. 123° zerlegt werden konnte. Das α -Isomere hat die Konfiguration 1e2e(Br)3e4e5p6p(Cl), das γ -Isomere die Konfiguration 1e2p(Br)3p4p5e6e(Cl).

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Bestimmung der *Konstitution* und *Konfiguration* der durch Simultanhalogenierung von Benzol hergestellten³ Dibromtetrachlorcyclohexane der 1,2,3,4,5,6-Reihe haben wir die Untersuchungen über die Addition von Brom an 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 30 bis 31° (α -C₆H₆Cl₄) wiederaufgenommen¹.

Das bei der Bromierung von 30 g α -C₆H₆Cl₄ resultierende Reaktionsprodukt konnten wir durch fraktionierte Kristallisation in *zwei* Dibromtetrachlorcyclohexan-Isomere zerlegen, und zwar in C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 166 und 123°. Das höher schmelzende Isomere war Hauptprodukt. Die folgenden Versuche ergaben, daß die beiden aus dem α -C₆H₆Cl₄-Bromierungsprodukt isolierten C₆H₆Cl₄Br₂-Isomeren mit einigen durch Simultanhalogenierung von Benzol erhaltenen³ entsprechenden Schmelz-

¹ Fortsetzung von Mitt. X der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“, Mh. Chem. **83**, 403 (1952), besonders Versuch 3 d.

² Anschrift: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ Mitt. XXII und XXIII, Z. Naturforsch. **8 b**, 617, 701 (1953).

punktes identisch sind: Bei der Mischschmelzpunktsbestimmung der betreffenden Präparate trat keine Depression auf. $C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 123° zeigte im Petrischalenfilmtest gegen *Acanthoscelides obtectus* (Speisebohnenkäfer) insektizide Wirksamkeit. $C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 166° lieferte mit l-Brucin in Aceton ein linksdrehendes Reaktionsprodukt³.

Auf Grund dieser Versuche sowie der Tatsache, daß $\alpha-C_6H_6Cl_4$ die Konfiguration $3e4e5p6p$ ⁴ besitzt, schreiben wir dem höher schmelzenden $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren die Konfiguration $1e2e(Br)3e4e5p6p(Cl)$, dem

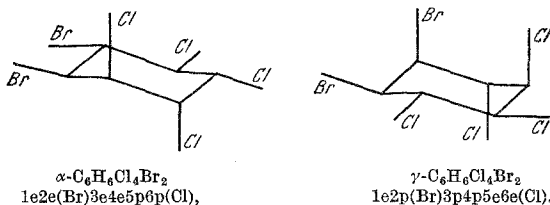


Abb. 1.

niedrigschmelzenden $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren die Konfiguration $1e2p(Br)-3p4p5e6e(Cl)$ zu und unterscheiden die beiden Stereoisomeren als α - und γ -1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan voneinander. [Das bei 285° schmelzende β -Isomere hat die Konfiguration $1e2e(Br)3e4e5e6e(Cl)$ ⁵.] Die Konfigurationsbezeichnungen für die $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren sind der Tabelle 2 der Mitt. XXIII³ entnommen (nach Umwandlung der Antipoden- in die Antipodenpaar-Schreibweise).

Experimenteller Teil.

Herstellung von α -3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) ($\alpha-C_6H_6Cl_4$).

Das für die Addition von Brom an $\alpha-C_6H_6Cl_4$ in größerer Menge⁶ benötigte Ausgangsmaterial stellten wir durch Chlorierung von Benzol in Gegenwart von Jod her⁷. Dieses zuerst von *G. Calingaert* und Mitarbeitern⁸ angegebene Verfahren zur Gewinnung von $\alpha-C_6H_6Cl_4$ modifizierten wir wie folgt:

In 800 ml Benzol und 3 g Jod, die sich in einem 1-Liter-Dreihalskolben befanden, leiteten wir unter Rühren und Belichtung mit einer (in 3 cm Entfernung vom Kolben aufgestellten) UV-Lampe zirka 2 Stdn. lang einen starken Chlorstrom ein. Der Kolben wurde während der Reaktion von außen mit Wasser gespült, um eine Temp. von 10 bis 15° einzuhalten. Nach einer

⁴ Mitt. XIX, Mh. Chem. 84, 1234 (1953) und l. c. Anm. 1.

⁵ Vgl. Mitt. XXIX (im Druck).

⁶ Durch Abspaltung von Halogen aus dem ab 159° schmelzenden $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomerengemisch läßt sich $\alpha-C_6H_6Cl_4$ nur in mäßiger Ausbeute gewinnen.

⁷ Bei diesen Versuchen erhielten wir auch die anderen in Mitt. XIX⁴ untersuchten $C_6H_6Cl_4$ -Isomeren.

⁸ J. Amer. Chem. Soc. 73, 5224 (1951).

Gewichtszunahme von 450 bis 500 g wurde die Reaktion abgebrochen. Das Benzol war bei dieser Arbeitsweise zum größten Teil verbraucht.

Nachdem zur Entfernung von überschüssigem Chlor und entstandenem Chlorwasserstoff einige Min. Luft durch das Reaktionsgemisch gesaugt worden war, wurde an einer kurzen Kolonne unter Atmosphärendruck destilliert und nach dem Einengen auf $\frac{1}{3}$ im Wasserstrahlvak. bis auf 120° erhitzt. Den Rückstand (zirka 330 g) zerlegten wir bei 1 bis 2 mm in folgende Fraktionen:

1. 40 bis 75° 15 g, 2. 75 bis 95° 100 g, 3. 95 bis 125° 155 g, 4. $> 125^\circ$ 55 g.

Fraktion 1 und 3 wurden erneut destilliert und die zwischen 75 und 95° siedenden Anteile mit Fraktion 2 vereinigt. Beim nochmaligen sorgfältigen Fraktionieren gingen bei 1 bis 2 mm zwischen 75 und 95° 150 g über. Diese Fraktion wurde im Eisschrank ohne Lösungsmittelzusatz zur Kristallisation gebracht und der erhaltene Kristallbrei auf einem vorgekühlten Büchner-Trichter scharf abgesaugt. Aus dem ablaufenden Öl ließ sich eine zweite Kristallfraktion gewinnen. Nach 2maligem Umkristallisieren aus sehr wenig Petroläther (35 bis 70°) schmolz das so hergestellte α - $C_6H_6Cl_4$ bei 30 bis 31° . Ausbeute 53 g.

α - $C_6H_6Cl_4$ erwies sich als identisch mit einem auf anderem Wege hergestellten α - $C_6H_6Cl_4$ -Präparat⁴.

α - $C_6H_6Cl_4$ (220). Ber. C 32,8, H 2,73, Cl 64,5.
Gef. C 32,4, H 2,44, Cl 64,6.

Bromierung von α -3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (α - $C_6H_6Cl_4$).

Zu 30 g α - $C_6H_6Cl_4$ vom Schmp. 30 bis 31° in 1000 ml CCl_4 wurden 44 g Brom gegeben. Das intensiv gerührte Gemisch wurde dann bei 10 bis 15° (Wasserkühlung) 1 Std. mittels eingetauchter UV-Lampe belichtet. Nach Abdestillieren des überschüssigen Broms verrieben wir den Rückstand mit Essigester und saugten ab. Aus dem Ungelösten konnte α - $C_6H_6Cl_4Br_2$, aus der Lösung γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ isoliert werden, indem verfahren wurde, wie an anderer Stelle für die Aufarbeitung des bei der Simultanhalogenierung von Benzol erhaltenen Reaktionsproduktes beschrieben worden ist⁵. Das gewonnene α -Isomere schmolz nach Umkristallisieren aus Trichloräthylen und Äthanol bei 166° , das γ -Isomere nach dem Umkristallisieren aus Aceton (das 5% Wasser enthielt) und Petroläther bei 123° .

α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ (380). Ber. C 19,0, H 1,6, Cl 37,4, Br 42,0.
Gef. C 19,1, H 1,5, Cl 38,1, Br 42,1.

γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ (380). Ber. C 19,0, H 1,6, Cl 37,4, Br 42,0.
Gef. C 18,8, H 1,7, Cl 37,5, Br 41,8.

Testversuche.

Zur Sicherstellung der Identität der beiden auf verschiedenen Wegen hergestellten $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Präparate vom Schmp. 123° wurden sie im Petrischalenfiltrertest (Filterdurchmesser 8 cm) unter Verwendung von *Acanthoscelides obtectus* (Speisebohnenkäfer) als Versuchstier auf insektizide Wirksamkeit geprüft.

Die in Aceton gelösten Präparate wurden auf Rundfilter gleichmäßig aufgetropft. Belegungsstärke der Filter: 0,1 mg bzw. 1,0 mg $C_6H_6Cl_4Br_2$

vom Schmp. 123°. Die getrockneten Filter wurden in Petrischalen gebracht und dann 25 Speisebohnenkäfer hinzugegeben. Beobachtungszeit: 2 Tage. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Vergleich der insektiziden Wirksamkeit von γ -C₆H₆Cl₄Br₂-Präparaten verschiedener Herkunft.

Nach Stunden	γ -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂ , Fp. 123° aus α -C ₆ H ₆ Cl ₄				γ -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂ , Fp. 123° aus Benzol ³			
	Prozentuale Schädigung bzw. Sterblichkeit bei Anwendung von mg/Filter							
	0,1 mg		1,0 mg		0,1 mg		1,0 mg	
	geschädigt	tot	geschädigt	tot	geschädigt	tot	geschädigt	tot
%				%				
5	60	—	100	—	76	—	90	10
24	50	50	30	70	55	45	16	84
48	28	72	—	100	10	90	—	100

Herrn Dipl.-Chem. *S. Bäker* sei für seine Mitarbeit bei der Durchführung der chemischen Versuche, *Frl. M. Müller* für ihre Mitarbeit bei den Testversuchen bestens gedankt. Für die Förderung der vorliegenden Arbeit sprechen wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* an dieser Stelle unseren Dank aus.