

2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon vom Schmp. 84° und C₆H₅O₂Cl vom Schmp. 123 bis 124°¹.

Von

Randolph Riemschneider.

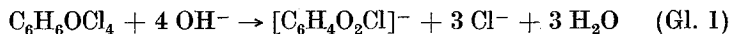
Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem².

Mit 1 Tafel.

(Eingelangt am 8. Februar 1954.)

Herstellung und Umsetzungen des 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanons (I) und des tautomeren C₆H₅O₂Cl (II) vom Schmp. 123 bis 124° werden beschrieben. II reagiert vorwiegend als 4-Chlor-cyclohexadien-(1,4)-ol-(2)-on-(3) (IIa). Dipolmomentmessungen stehen damit im Einklang. II hat das Moment: 3,14 D, I das Moment 4,4 D, gemessen in Benzol bei 30°.

Aus Chlorierungsprodukten des Cyclohexanols haben wir, wie an anderer Stelle³ bereits mitgeteilt worden ist, 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I) vom Schmp. 84° in einer Ausbeute von mehr als 50% isolieren können. Bei nicht zu rascher Chlorierung beginnt die erste Abscheidung von I, wenn das Reaktionsprodukt nach Gewicht zu 60 bis 65% aus I besteht (Vers. 1). Aus den I-Mutterlaugen fällt beim Stehenlassen mit Äthanol in der Kälte das tautomer reagierende C₆H₅O₂Cl (II) vom Schmp. 123 bis 124° aus (Vers. 2a), das wir auch bei der Einwirkung von Alkali auf I *in der Kälte* sowie durch Erhitzen von I mit Zinkstaub in Methanol oder Äthanol (Vers. 2b) erhalten haben (Gl. 1). Der Verbrauch von 4 OH⁻ und die Abspaltung von 3 Cl⁻ wurde acidimetrisch bzw. argentometrisch bestimmt.

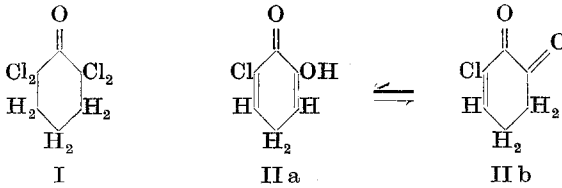


In der Hitze entsteht bei der Alkalibehandlung von I unter Ringverengung als Resultat einer Benzilsäureumlagerung die 2-Chlor-cyclopenten-(2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (III) vom Schmp. 128 bis 129° (Vers. 3).

¹ Gleichzeitig Mitt. XXXVIII der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen“.

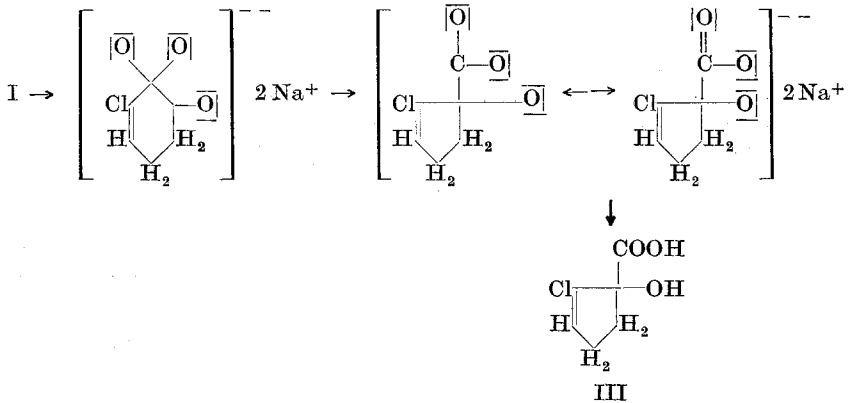
² *Anschrift für den Schriftverkehr*: Doz. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ Mitt. XXV: Z. Naturforsch. 8 b, 161 (1953).

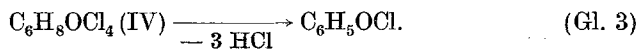
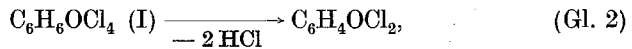


Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bestimmung der Stellung der Cl-Atome in I³ haben wir folgende *Umsetzungen mit I und II* angestellt:

Reduktion von I nach *Meerwein-Ponndorf* führte zum 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanol (IV) vom Schmp. 62 bis 63° (Vers. 4), das sich wegen der beiden o-ständigen CCl₂-Gruppen ebensowenig wie I mit den üblichen Reagenzien auf >CHOH bzw. >C=O umsetzen läßt. Daß IV jedoch der erwartete sekundäre Alkohol ist, ergibt sich aus dem unterschied-

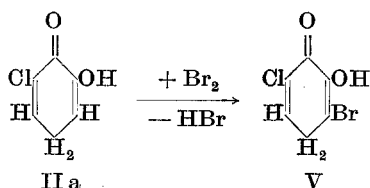


lichen Verhalten von I und IV bei der thermischen Zersetzung (Vers. 5 und 6): I spaltet beim trockenen Erhitzen auf 230° 2 Mol HCl unter Bildung von 2,6-Dichlor-phenol ab (Gl. 2), während aus IV unter Abspaltung von 3 Mol HCl 2-Chlor-phenol resultiert (Gl. 3):

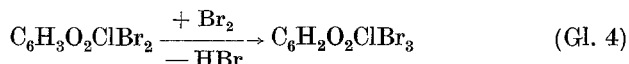


II, das sich in Natronlauge löst und beim Ansäuern wieder ausfällt, gibt mit FeCl₃ eine rotbraune Färbung. Einwirkung von Acetyl- bzw. Benzoylchlorid in Pyridin führt zum II-Acetat vom Schmp. 75° bzw. II-Benzoat vom Schmp. 54 bis 55° (Vers. 7 a). Mit Essigsäureanhydrid gelingt die Acetylierung von II nicht. Bei der Bromierung von II in Eisessig im molaren Verhältnis 1:1 resultiert unter HBr-Entwicklung

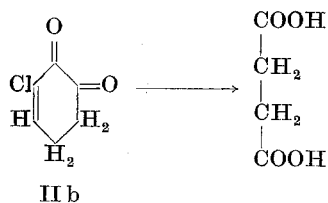
C₆H₄O₂ClBr (V) vom Schmp. 114 bis 115°, das sich beim Zusatz von FeCl₃ ebenfalls rotbraun färbt. Weiterbromierung von V führt zu dem bei 129 bis 130° schmelzenden Dibromderivat C₆H₃O₂ClBr₂ (VI) und schließlich zum gelbgefärbten o-Diketon vom Schmp. 139 bis 140° (VII),



das mit FeCl₃ keine Färbung mehr gibt und aus KJ in der Kälte spontan Jod abscheidet (Vers. 7b). Bei allen diesen Umsetzungen reagiert II



als 4-Chlor-cyclohexadien-(1,4)-ol-(2)-on-(3) (IIa): Bei der Oxydation von II mit Salpetersäure in Eisessig entstehen sowohl Oxalsäure als auch Bernsteinsäure, während die Oxydation des II-Acetats und V ausschließlich zur Oxalsäure führt (Vers. 7c). Die Bildung der Bernsteinsäure ist eine Reaktion der tautomeren Form IIb, da weder aus IIa noch II-Acetat oder V Bernsteinsäure entstehen kann. Mit der Isolierung von Malonsäure war nicht zu rechnen, da diese unter den gewählten Versuchsbedingungen zur Oxalsäure oxydiert wird.

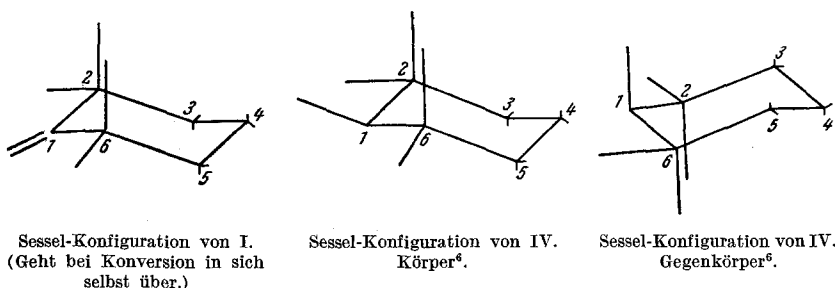


Im Einklang mit der tautomeren Reaktionsweise von II stehen auch die von *Y. Morino* und *I. Miyagawa*, Tokio, mit einem unserer II-Präparate angestellten Dipolmomentmessungen. Der Wert 3,14 D (gemessen in Benzol bei 30°) spricht für das Vorherrschen von IIa⁴. Auch von unserem I-Präparat haben die japanischen Autoren das Dipolmoment bestimmt: 4,40 D. Das unter bestimmten Voraussetzungen für 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I) errechnete Moment ist 4,21 D⁴. — Über die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von I und IV vgl. Tafel I.

⁴ *I. Miyagawa*, *Y. Morino* und *R. Riemschneider*, Bull. Chem. Soc. Japan (im Druck).

Die 1950 von norwegischen Autoren⁵ gemachten Angaben über die Stellung der Chloratome in I und IV treffen auf Grund der hier beschriebenen Umsetzungen und Messungen nicht zu. Die von jenen Autoren⁵ als 2-Chlor-cyclohexanol bezeichnete Verbindung enthält nach unseren Untersuchungen 2 O-Atome und ist identisch mit II.

Tafel 1. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanons (I) und des 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanols (IV) nach Modellbetrachtungen an *Stuart-Kalotten*.



Experimenteller Teil⁷.

Versuch 1: 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I) aus Cyclohexanol (X).

a) In 200 g X vom Sdp. 160 bis 162° wird bei 5 bis 10° ein langsamer Chlorstrom eingeleitet (HCl-Entwicklung). Besondere Belichtung ist nicht erforderlich. Nach einer Gewichtszunahme von 85 bis 105 g⁸ scheiden sich die ersten Kristalle aus. Der durch rasch voranschreitende Kristallisation entstehende Kristallbrei wird durch Absaugen von der *Mutterlauge* befreit und letztere bis zur erneuten Kristallabscheidung weiterchloriert und getrennt. Diese Operationen werden wiederholt, bis keine Kristalle mehr ausfallen. Aus 200 g Cyclohexanol erhielten wir auf diese Weise bis zu 270 g I-Rohprodukt, das aus Petroläther (30 bis 50°) umkristallisiert wurde. I schmilzt bei 84°.

I = C₆H₆OCl₄ (236). Ber. C 30,5, H 2,56, Cl 60,2.

Gef. C 30,4, H 2,49, Cl 60,2.

Über die Weiterverarbeitung der *I-Mutterlauge*n vgl. Vers. 2.

b) Bei zu rascher Chlorierung von X tritt keine Kristallabscheidung ein. Um auch in solchen Fällen I isolieren zu können, unterwarfen wir das bis

⁵ O. Hassel und K. Lunde, Acta Chem. Scand. 4, 200 (1950).

⁶ Körper und Gegenkörper sind Partner eines Konfigurationspaares. Vgl. Österr. Chem.-Ztg. 55, 102 (1954).

⁷ Verfasser dankt den Herren A. Lamperts, J. Gamm und H. Ruebner (Diplomarbeiten 1952 und 1953) für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

⁸ D. h., wenn das Gewicht des Reaktionsproduktes 60 bis 65% des stöchiometrisch errechenbaren I entspricht.

zu einem Grad von 100% I chlorierte Produkt (472 g, wenn von 200 g X ausgegangen wurde) einer Vakuumdestillation, nachdem das viskose Chlorierungsprodukt durch Einleiten von Stickstoff von noch enthaltenem Chlor und Chlorwasserstoff befreit worden war: Von 465 g Chlorierungsprodukt gingen bei 0,5 mm über: 26 g zwischen 90 und 102°; 311 g (Hauptfraktion) zwischen 103 und 107° und 32 g zwischen 108 und 130°; Rückstand zirka 90 g. Die Hauptfraktion kristallisierte nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank. Die Ausbeute an I-Rohprodukt betrug bis zu 100 g. Die Abtrennung von I durch Vakuumdestillation liefert also wesentlich schlechtere Ausbeuten als die unter a beschriebene Arbeitsweise.

Versuch 2: $C_6H_5O_2Cl$ (II) vom Schmp. 123 bis 124°.

a) Aus den Mutterlaugen der I-Gewinnung.

900 g der bei der Gewinnung von I (*Vers. 1a*) anfallenden Mutterlaugen, aus denen kein I mehr auskristallisierte, werden mit Äthanol im Verhältnis 1 : 1 versetzt und mehrere Tage bei 0° stehengelassen. Unter HCl-Entwicklung und allmählicher Schwarzfärbung fallen zirka 210 g blättchenförmiger Kristalle an, die aus Toluol umkristallisiert werden: II vom Schmp. 123 bis 124°.

II = $C_6H_5O_2Cl$ (144,5). Ber. C 49,8, H 3,48, Cl 24,5.

Gef. C 49,8, H 3,42, Cl 24,5.

Beim Ersatz von Äthanol durch Methanol, Propanol oder Isopropylalkohol verläuft die Reaktion langsamer, aber analog.

b) Aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I).

Durch Alkalibehandlung in der Kälte: 10 g I vom Schmp. 84° werden unter Eiskühlung in 100 ml 2,5 n NaOH gelöst. Nach 12 Stdn. wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert, wobei 3,5 g weiße Kristalle von II vom Schmp. 123 bis 124° erhalten werden.

II = $C_6H_5O_2Cl$ (144,5). Ber. C 49,8, H 3,48, Cl 24,5.

Gef. C 49,7, H 3,55, Cl 24,6.

Durch Zinkstaubbehandlung: Zu einer Lösung von 20 g I in 30 ml Methanol werden bei 70° (Wasserbad) nach und nach 11 g Zinkstaub gegeben. Nach 30 Min. wird das Wasserbad entfernt, vom nicht umgesetzten Zinkstaub abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Der nach Ansäuern und Abdestillieren der alkohol. Lösung im Vak. erhaltene Rückstand (4 g) wird aus Toluol umkristallisiert: II vom Schmp. 123 bis 124°. Der Mischschmp. mit dem unter a hergestellten Präparat lag bei 123°.

Versuch 3: 2-Chlor-cyclopenten-(2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (III) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I).

a) Zu 23,6 g (0,1 Mol) I in 200 ml Wasser werden 16 g (0,4 Mol) Ätznatron gegeben, wobei die Lösung ins Sieden gerät. Nach einiger Zeit wird die Lösung angesäuert und mit Äther im Apparat nach *Kutscher-Stuedel* 10 Stdn. extrahiert. Die nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Säure wird aus Wasser umkristallisiert: 7 g III vom Schmp. 128 bis 129°.

III = $C_6H_7O_3Cl$ (162,5). Ber. C 44,3, H 4,34, Cl 21,8.

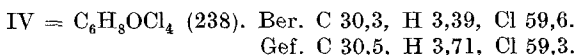
Gef. C 44,6, H 4,31, Cl 21,9.

Mol.-Gew.-Bestimmung von III durch Titration: 75,1 mg III, gelöst in Wasser, verbrauchen 4,53 ml 0,1 n NaOH. Daraus berechnetes Mol.-Gew.: 163.

b) Zu 10 g I in 150 ml 2 n NaOH werden unter Rühren bei 20° nach und nach 20 g KMnO_4 hinzugefügt. Nach 10 Stdn. wird von abgeschiedenem Braunstein abgesaugt, mit Formaldehyd reduziert, schwefelsauer gemacht und mit Äther im Apparat nach *Kutscher-Steudel* extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 1,5 g eines Säuregemisches, das durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser in Oxalsäure vom Schmp. 101° und III vom Schmp. 127 bis 128° getrennt werden konnte.

Versuch 4: 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanol (IV) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I)^{5, 9}.

10 g I, gelöst in Isopropanol, werden 65 Stdn. mit Aluminiumisopropylat erhitzt. Das Reaktionsgefäß ist mit einem Kühler versehen, dessen Temp. auf 65° gehalten wird; das obere Ende des Kühlers ist mit einem Destillationskühler verbunden. Diese Anordnung erlaubt es, die Dämpfe des Alkohols größtenteils zu kondensieren, während ein Gemisch von Aceton und Isopropanol abdestilliert. Der Isopropylalkohol wird durch Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand in verd. Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung wird der durch Reduktion gebildete Alkohol IV mit Wasserdampf herausdestilliert und aus dem Destillat mit Äther extrahiert. Das nach dem Trocknen mit Natriumsulfat nach Abdampfen des Äthers erhaltene Öl erstarrt im Eisschrank: 7,5 g IV. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol zeigte IV den Schmp. von 62 bis 63°¹⁰.



Versuch 5: 2-Chlor-phenol (XI) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanol (IV).

25 g IV vom Schmp. 62 bis 63° werden auf dem Sandbad in einem Rundkolben erhitzt, der mit einem Steigrohr versehen ist. Bei einer Sandbadtemp. von 200° findet HCl-Entwicklung statt. Nachdem die HCl-Abspaltung beendet ist, wird der Kolbeninhalt einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat mit Äther erhitzt. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 8 g XI vom Sdp. 170 bis 175°, das durch Nitrierung zum 2-Chlor-4-nitrophenol vom Schmp. 110° (aus Äthanol-Wasser) identifiziert wurde. Zur Nitrierung wurde 1 g XI rasch in 5 g HNO_3 der Dichte 1,2 eingetroppt.

Anmerkung: XI entsteht — allerdings in schlechter Ausbeute — auch bei der thermischen Zersetzung von II: Aus 10 g II erhielten wir bei 240 bis 250° Sandbadtemp. 3,0 g XI. Die geringe Ausbeute an XI entspricht dem nicht stöchiometrischen Verlauf dieser Reaktion.

Versuch 6: 2,6-Dichlor-phenol (XII) aus 2,2,6,6-Tetrachlor-cyclohexanon (I).

25 g I vom Schmp. 84° werden im Sandbad auf 230 bis 240° erhitzt (Sandbadtemp.), wobei HCl-Entwicklung stattfindet. Bei der anschließenden Destillation des Kolbeninhaltes gehen zwischen 218 bis 223° 10 g XII über,

⁹ Analog *H. Lund*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1520 (1937).

¹⁰ Nach *O. Hassel* und *K. Lunde*⁵ schmilzt IV bei 62°.

die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 64 bis 65° schmelzen und zum 2,6-Dichlor-4-nitrophenol vom Schmp. 125° (aus Benzol) nitriert wurden (1 g XII in 5 g HNO_3 , D 1,2).

Versuch 7: Behandlung von $C_6H_5O_2Cl$ (II) vom Schmp. 123 bis 124°.

a) *Mit Säurechloriden.*

Acetylierung: Zu 1,5 g II vom Schmp. 123 bis 124° in 10 g Pyridin werden unter Eiskühlung tropfenweise 1,5 g Acetylchlorid gegeben. Das entstehende Acetat wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 75°.

II-Acetat = $C_8H_7O_3Cl$ (186,5). Ber. C 51,1, H 3,75, Cl 19,0.

Gef. C 50,5, H 4,01, Cl 18,9.

Benzoylierung: Zu 1,5 g II in 10 g Pyridin werden unter Eiskühlung tropfenweise 2 g Benzoylchlorid gegeben. Das ausgefallene weiße Benzoat wird abgesaugt und aus Äthanol-Wasser umkristallisiert: Schmp. 54 bis 55°.

II-Benzoat = $C_{13}H_9O_3Cl$ (224,5). Ber. C 58,9, H 4,02, Cl 15,4.

Gef. C 58,7, H 4,10, Cl 15,5.

b) *Mit Brom.*

Zu 2,9 g II in 15 ml Eisessig werden tropfenweise 3,2 g Brom in 5 ml Eisessig gegeben. Unter HBr-Entwicklung tritt völlige Entfärbung der Bromlösung ein. Dann wird ausgeäthert und die Ätherlösung getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers erhielten wir 4 g Bromierungsprodukt, das nach Umkristallisation aus Toluol bei 114 bis 115° schmolz.

V = $C_6H_4O_2ClBr$ (223,5). Ber. C 32,2, H 1,80, Cl 15,8, Br 35,7.

Gef. C 31,9, H 2,40, Cl 15,6, Br 35,0.

Bei Einwirkung von ungefähr der doppelten Menge Brom auf II oder bei Bromierung von V, wie unter a angegeben, resultierte ein Bromierungsprodukt, das nach Umkristallisieren aus Toluol bei 128 bis 129° schmolz.

VI = $C_6H_3O_2ClBr_2$ (302,5). Ber. C 23,8, H 1,00, Cl 11,7, Br 52,9.

Gef. C 23,1, H 1,08, Cl 11,7, Br 53,0.

Bei weiterer Bromeinwirkung auf II bzw. V oder VI erhielten wir das gelbe Diketon (VII) vom Schmp. 139 bis 140° (aus Toluol).

VII = $C_6H_2O_2ClBr_3$ (381,5). Ber. C 18,8, H 0,53, Cl 9,29, Br 62,8.

Gef. C 18,6, H 1,10, Cl 9,12, Br 61,7.

c) *Mit HNO_3 in Eisessig.*

Zu 2 g II in 5 ml Eisessig werden 5 ml HNO_3 (D 1,2) gegeben, auf 40° erwärmt und rasch abgekühlt. Der nach Aufnehmen mit Äther, Trocknen und Entfernen des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus Wasser fraktioniert kristallisiert. Es wurde Oxalsäure vom Schmp. 101° und Bernsteinsäure vom Schmp. 184° erhalten. Entsprechende Versuche mit dem II-Acetat vom Schmp. 75° und V vom Schmp. 114 bis 115° führten nur zur Oxalsäure.

Anmerkung: Bei der Oxydation mit SeO_2 in siedendem Methanol sowie alkal. Permanganatoxydation entstand nur Oxalsäure.

Herrn Prof. Dr. Y. Morino, Tokio, sei für die Dipolmomentmessungen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt.