

einer mit Kupferspänen gefüllten Kupferbombe vollkommen entfärben ließ. Dieses Produkt erwies sich durch Molgewichtsbestimmung mittels Gasdichtemessung und Analyse als reines Schwefeltetrafluorid. Zur Analyse wurde es mit Natronlauge hydrolysiert und nach Oxydation mit Perhydrol Sulfat und Fluor durch Fällung bestimmt. Dieses Verfahren führt nach meinen damaligen Feststellungen ausschließlich zur Bildung von Tetrafluorid.

Das zu dieser Zeit noch unbekanntes Pyrosulfurylfluorid $S_2O_5F_2$ konnte ich durch Umsetzung von SO_3 mit JF_5 in einer V 2 A-Stahlbombe erhalten. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich das $S_2O_5F_2$ ohne Zersetzung bei Atmosphärendruck in einer Quarzapparatur abdestillieren. Durch Molgewichtsbestimmung und Analyse — nach erfolgter Hydrolyse mit Natronlauge — wurde das Vorliegen des gesuchten Fluorides $S_2O_5F_2$ sichergestellt. Hayek und Koller¹ stellten vor einiger Zeit, unabhängig davon, dieselbe Verbindung durch Umsetzung von SO_3 mit SbF_5 her.

Vor dieser zum Erfolg führenden Umsetzung hatte ich versucht, durch Fluorierung von $S_2O_5Cl_2$ mit JF_5 zum Ziel zu gelangen. Unter den damals gewählten Reaktionsbedingungen erhielt ich das gewünschte Fluorid nicht. Es war offenbar eine Spaltung des $S_2O_5Cl_2$ -Moleküls und die Bildung eines Gemisches von SO_2F_2 und SO_2ClF eingetreten.

**Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XXXI:
1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126°
(1ep4ep) und 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom
Schmp. 109 bis 110° (1ep2ep4e5e).**

Von

Randolph Riemschneider und Dietmar Lamparsky.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem².

(Eingelangt am 18. Februar 1954.)

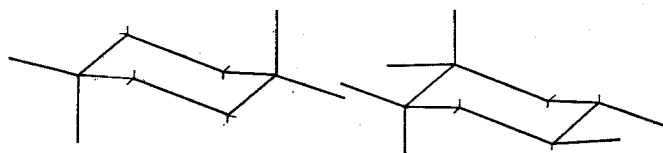
Es werden die Konstitution und die Konfiguration des Tetrachlorcyclohexans vom Schmp. 125 bis 126° und des Hexachlorcyclohexans vom Schmp. 109 bis 110° bestimmt.

Auf Grund des uns zur Zeit vorliegenden Versuchsmaterials befinden sich die Chloratome des bei 125 bis 126° schmelzenden Tetrachlorcyclohexans (I) in 1,1,4,4-Stellung. Das Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109

¹ Mitt. XXX: Österr. Chem.-Ztg. 55, 102 (1954).

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

bis 110° (II) konnte als ein Stereoisomeres der 1,1,2,2,4,5-Reihe identifiziert werden. I hat die Konfiguration 1ep4ep, II die Konfiguration 1ep2ep4e5e.



I: 1ep4ep.

II: 1ep2ep4e5e.

Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (I) haben wir nicht nur aus Chlorierungsprodukten des Cyclohexans abtrennen³, sondern auch durch Chlorierung von 1,1-Dichlor-cyclohexan herstellen können. I erhielten wir jedoch *nicht* bei der Chlorierung von cis-1,2-, trans-1,2-Dichlor-cyclohexan oder 1,1,2-Trichlor-cyclohexan. Die Weiterchlorierung von I führte im Gegensatz zu früheren Versuchen zum α -1,1,2,4,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 146° (IV der Konfiguration 1ep2e4ep5e). Auf Grund dieser Versuche und der Tatsache, daß I das Dipolmoment Null hat⁴, kann I nur das 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1ep4ep sein.

Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (II) entsteht⁵ bei der Chlorierung von α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° (V der Konfiguration 1e2e4p5p) und geht bei der Weiterchlorierung in das Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 119 bis 120° (III) über. Die Konstitution und Konfiguration von II ließ sich durch sein Verhalten gegenüber Zinkstaub und Identifizierung der durch partielle Halogenabspaltung entstandenen Chlorverbindungen ermitteln: Durch Kochen von II mit Zinkstaub in Alkoholen unter geeigneten Bedingungen gelang es, sowohl *zwei* wie auch *vier* Chloratome abzuspalten. Durch einstündiges Kochen von II mit Zinkstaub in Methanol erhielten wir in 90% Ausbeute 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 107 bis 108° (VI), das beim Kochen mit Zinkstaub in Äthanol (Erhöhung der Reaktionstemperatur) in das ölige 1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) (VII) übergeht. VII läßt sich durch Chlorierung wieder in VI, nicht aber in II überführen. Bei der Bromierung von VII resultiert 4,5-Dibrom-1,2-dichlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 103 bis 105° (VIII).

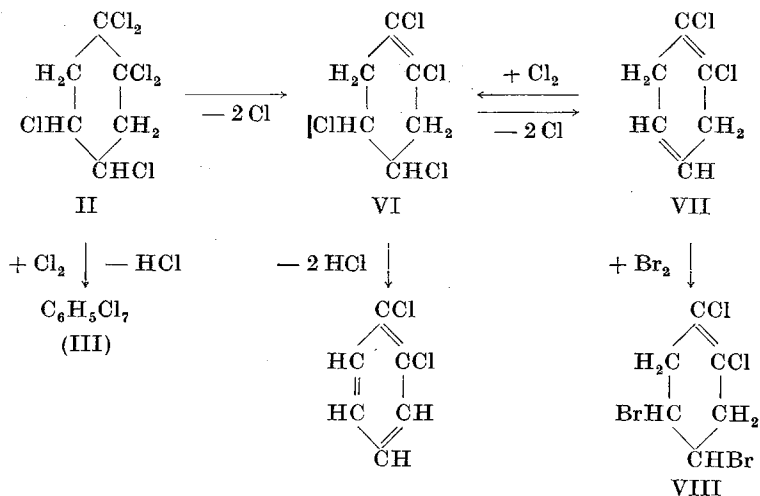
Auf Grund dieser Versuche ist II das 1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan der Konfiguration 1ep2ep4e5e.

³ Mitt. XI: Angew. Chem. **64**, 30 (1952); vgl. auch Mitt. V, Z. Naturforsch. **6 b**, 412 (1951).

⁴ Mitt. XVI: Mh. Chem. **83**, 1281 (1952).

⁵ Mitt. II: Z. Naturforsch. **5 b**, 249 (1950).

Zur Identifizierung der durch partielle Halogenabspaltung aus II erhaltenen Verbindungen wurde das Verhalten von VI gegenüber Halogen, Oxydationsmitteln und Alkali untersucht. Die Inaktivität von VI gegenüber Halogen und Oxydationsmitteln (Nichtoxydierbarkeit zu chlorhaltigen Adipinsäuren) spricht für die Identität von VI mit dem 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexen-(1) [und nicht 4,4,5,5-Tetrachlor-cyclohexen-(1)]. In Übereinstimmung damit steht, daß aus VI bei der Behandlung mit alkohol. Alkali o-Dichlorbenzol entsteht, das durch Überführung in das 1-Nitro-3,4-dichlorbenzol vom Schmp. 43° (IX) identifiziert wurde. IX gibt keine Schmelzpunktsdepression mit einem auf anderem Wege hergestellten IX-Präparat. — Diese Versuche beweisen gleichzeitig, daß VII das 1,2-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) und VIII das 4,5-Dibrom-1,2-dichlor-cyclohexen-(1) ist:



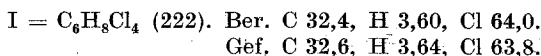
Experimenteller Teil:

1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° (I) aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten³.

Sobald sich bei der Chlorierung von Cyclohexan unter den in Mitt. XI³ und XII⁶ angegebenen Bedingungen (die Temp. im Reaktionsgefäß kann durch Außenkühlung mit fließendem Wasser auch zwischen 18 und 23° gehalten werden) die täglich abgeschiedene Menge von V-Rohprodukt stark verringert, wird die Chlorierung unterbrochen. Aus dem von V befreiten Öl werden bei 0,5 mm die leichter siedenden Anteile (3 Fraktionen 65 bis 75°, 75 bis 85°, 85 bis 95°) abdestilliert. Die 1. Fraktion ist bereits während der Destillation von Kristallen (I-Rohprodukt) durchsetzt. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrankscheiden sich aus allen 3 Fraktionen Kristalle (I) ab. Sie werden abgesaugt, die Öle vereinigt und erneut destilliert. Es läßt sich so nochmals I-Rohprodukt gewinnen. Wir erhielten zwischen 40 bis

⁶ Mitt. XII: Ann. Chem. 576, 100 (1952).

60 g I-Rohprodukt aus 1000 g Cyclohexan. Nach mehrmaligem fraktioniertem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das reine I bei 125 bis 126°.



1,1,2,2,4,5-Hexachlor-cyclohexan vom Schmp. 109 bis 110° (II) aus α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (V).

Die Herstellung von II wurde gegenüber den eigenen Angaben aus dem Jahre 1950⁵ verbessert: In einem 250-ml-Dreihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr und Gasableitung), werden 120 g V (gewonnen durch Chlorierung von Cyclohexan⁶) in Anteilen von je 10 g unter Außenkühlung mit fließendem Wasser und Belichtung mit einer in nächster Nähe aufgestellten 200-W-Lampe (oder UV-Lampe) chloriert. Die Chlorierung verläuft am schnellsten im Sonnenlicht.

Bei jedem der 12 Ansätze werden 10 g V in 80 ml CCl₄ suspendiert. Anschließend wird unter kräftigem Rühren für 20 Min. ein nicht zu langsamer Chlorstrom in die Suspension eingeleitet. Nach dieser Zeit beginnt zumeist die eigentliche Reaktion, erkenntlich an einem Aufperlen des Kolbeninhaltes. Der Chlorstrom wird abgestellt, das kräftige Rühren jedoch noch 20 bis 30 Min. fortgesetzt. Die Reaktion wird unterbrochen, wenn die anfängliche Suspension in eine klare Lösung übergegangen ist (meist noch gelb gefärbt durch gelöstes Chlor).

Nach beendeter Chlorierung wird zunächst Luft zur Entfernung gelöster Gase durch die Lösung gesaugt. Dann wird von je 3 Ansätzen die Lösung zusammengefaßt und das Lösungsmittel im Vak. bei 23 bis 26° entfernt. Die zurückbleibenden Öle (41,5 g; 40,5 g; 40,5 g; 39,3 g) wurden vereinigt und bei 1,5 mm fraktioniert destilliert:

1. Fraktion:	120 bis 125°	13,0 g.
2. „	125 „ 134°	74,0 g.
3. „	134 „ 138°	29,0 g.
4. „	138 „ 143°	23,0 g.
Rückstand:		13,0 g.

Alle Fraktionen werden mit etwa dem gleichen Volumen Methanol versetzt und im Kühlschrank längere Zeit aufbewahrt. Nach ein- bis mehrtägigem Stehen scheidet sich in der 2. Fraktion die Hauptmenge des II-Rohproduktes mit einem Schmelzbereich von 95 bis 105° aus, geringere Mengen können im gleichen Zeitraume auch aus der 3. Fraktion isoliert werden. Aus der 1. Fraktion kann sich eventuell noch etwas unverändertes V abscheiden. Nach 1 Woche wurden so insgesamt 7,6 g II-Rohprodukt gewonnen, zu denen im Verlaufe von etwa 2 Monaten weiteren Stehens im Kühlschrank noch einmal 2,5 g hinzukamen. Die Gesamtausbeute betrug also 10,1 g = 6,3% d. Th. Der Schmp. lag nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 109 bis 110°.

