

Über die Chlorierung von Penta- und Hexachlorbenzol¹.

Von

R. Riemschneider und R. Oswald.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem².

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. März 1954.)

Bei der Chlorierung von Penta- bzw. Hexachlorbenzol erhielten wir je nach Wahl der Versuchsbedingungen: Dodekachlorcyclohexan, C_6Cl_{12} , sowie Dekachlorcyclohexen, C_6Cl_{10} , und ein Enneachlorcyclohexen. Die Perchlorverbindungen C_6Cl_{12} und C_6Cl_{10} sind also trotz des Vorliegens von 6 bzw. 2 meta-Stellungen p-gebundener Cl-Atome^{13b} existent. Die Bildung von C_6HCl_{11} wurde nicht beobachtet. — Sämtliche Polychlorverbindungen zeigten keine insektizide Wirksamkeit.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen haben wir die Chlorierung von Penta- und Hexachlorbenzol, C_6HCl_5 und C_6Cl_6 , erneut³ untersucht.

C_6HCl_5 vom Schmp. 85° und C_6Cl_6 vom Schmp. 225° wurden unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen mit flüssigem Chlor umgesetzt. Aus allen Einschlußrohren, in denen C_6HCl_5 4 bis 20 Wochen mit einem großen Überschuß an Chlor behandelt worden war, konnte C_6Cl_6 als Hauptprodukt isoliert werden. Bei einer Versuchsdauer von 13 bis 30 Wochen entstand aus dem primär gebildeten C_6Cl_6 Dekachlorcyclohexen, C_6Cl_{10} vom Schmp. 96° , bei längeren Versuchszeiten außer-

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

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

³ Frühere Untersuchungen: *T. van der Linden*, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55, 569 (1936). — *R. Riemschneider*, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“, S. 731—736, 1949.

dem Dodekachlorcyclohexan, C_6Cl_{12} vom Schmp. 286° . Bei keinem der insgesamt durchgeführten 45 C_6HCl_5 -Chlorierungsversuche haben wir die

Tabelle 1. Chlorierungen von Penta- und Hexachlorbenzol im Einschlußrohr.

Lfd. Nr.	C_6HCl_5 g	C_6Cl_6 g	Cl_2 ml	Versuchs- dauer Wochen	Isoliert ⁵			
					C_6Cl_6	C_6HCl_9	C_6Cl_{10}	C_6Cl_{12}
1	5	—	40	0,5 ⁴	+ (5)			
2	5	—	40	1 ⁴	+			
3	5	—	50	8 ⁴	+	+		
4	5	—	30	11 ^{4, 6}	+			
5	7	—	40	13 ^{4, 6}	+ (5)		+	
6	10	—	40	15	+ (8)		+	
7	5	—	40	34 ⁴	+		+	
8	5	—	3	27 ⁷	+	+	+	+
9	—	5	2	8 ⁷	+ (5) ⁸			
10	—	10	40	9 ⁹	+ (7) ⁸		+ (5)	
11	—	7	40	14 ¹⁰			+	+
12	—	5	50	15	+ (4) ⁸		+	
13	—	5	25	18 ¹¹	+ ⁸		+	+
14	—	10	40	22 ⁹	+ ⁸		+	
15	—	10	50	23 ⁹	+ (7) ⁸		+ (0,7)	+ (2)
16	—	5	40	30 ¹²			+ (1,5)	+ (3)
17	—	5	50	32 ¹²			+ (0,8)	+ (3)

Bildung von Endekachlorcyclohexan, C_6HCl_{11} , beobachten können. Eine Vorstufe von C_6HCl_{11} , ein Enneachlorcyclohexen, C_6HCl_9 , vom Schmp. 85 bis 86° , ließ sich aus solchen C_6HCl_5 -Chlorierungen abtrennen, bei denen nur wenig Chlor zur Einwirkung gebracht worden war oder bei denen die Reaktionsdauer weniger als 10 Wochen betrug (z. B. Tabelle 1, lfd. Nr. 8 und 3). C_6HCl_{11} -Bildung stellten wir auch in diesem Falle nicht fest. C_6HCl_9 geht bei der Weiterchlorierung in C_6Cl_{10} und C_6Cl_{12} über. (Formeln siehe S. 974.)

Die Chlorierung von C_6HCl_5 führt im wesentlichen zu denselben Chlorierungsprodukten wie die Einwirkung von Chlor auf C_6Cl_6 (Tabelle 1). Die Addition des letzten Mol Chlor an C_6Cl_{10} erfolgt außerordentlich

⁴ Völlig gelöst nach 2 bis 5 Tagen.

⁵ Die in Klammern hinzugefügten Zahlenangaben bedeuten g isolierter Substanz.

⁶ Nach 3 Wochen Kristallabscheidung im Rohr.

⁷ Ungelöst.

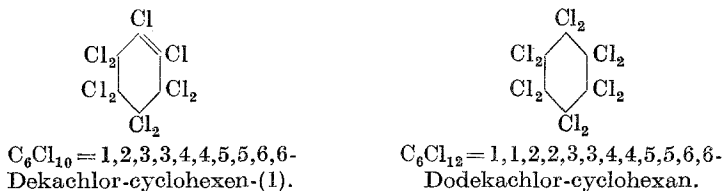
⁸ Unverändertes Ausgangsprodukt.

⁹ Zum Teil gelöst.

¹⁰ Völlig gelöst nach 2 Wochen. Kristallabscheidung nach 7 Wochen.

¹¹ Zum Teil gelöst nach 4 Wochen.

¹² Völlig gelöst im Laufe der Zeit.



schwer, wie aus den langen Versuchszeiten hervorgeht, die zur Bildung von C_6Cl_{12} eingehalten werden müssen (Tabelle 1). Die Tatsache, daß C_6HCl_{11} bei der Chlorierung von C_6HCl_5 *nicht* entsteht, läßt sich, wenn

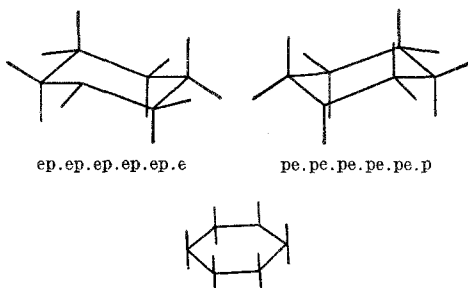


Abb. 1. Konfigurationen des Endekachlorcyclohexans, C_6HCl_{11} .
Für die beiden theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von C_6HCl_{11} läßt sich nur *eine* vereinfachte ebene Konfiguration aufzeichnen.

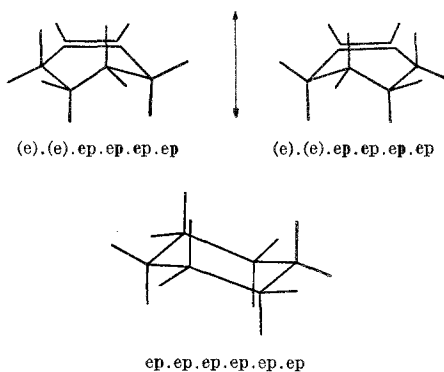


Abb. 2. Konfigurationen des Dekachlorcyclohexans, C_6Cl_{10} , und Dodekachlorcyclohexans, C_6Cl_{12} .

wir von anderen Faktoren absehen, dadurch erklären, daß die *Substitution* des Wasserstoffes in C_6HCl_5 bzw. C_6HCl_9 leichter als die *Addition* von Chlor erfolgt. Möglicherweise ist C_6HCl_{11} überhaupt nicht existent, da die beiden theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von C_6HCl_{11} : ep.ep.ep.ep.ep.e und pe.pe.pe.pe.pe.p (Abb. 1) fünf bzw. sechs meta-Stellungen p-gebundener Cl-Atome aufweisen, in den Konfigurationen der bisher isolierten H-haltigen Polychlorcyclohexane und

-cyclohexene jedoch nur eine, meist aber gar keine meta-p-Stellung von Hal-Atomen vorkommt^{13b}. Daß wir die Perchlorverbindungen C_6Cl_{10} und C_6Cl_{12} mit 2 bzw. 6 meta-p-Stellungen der Cl-Atome (Abb. 2) herstellen konnten (Tabelle 1), spricht *nicht* für die Existenz von C_6HCl_{11} , da Perchlorverbindungen nicht zum Vergleich herangezogen werden dürfen.

Für C_6HCl_{11} haben wir uns besonders interessiert, da diese Verbindung zur Prüfung der Frage, ob sich zwei zueinander in Konversionsbeziehung stehende Sessel-Konfigurationen als getrennt nebeneinander vorliegend nachweisen lassen (Abb. 1), von Wert gewesen wäre. In Hinsicht auf die zuletzt genannte Fragestellung befassen wir uns auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Herstellung der C_6HCl_{11} -Analogen C_6FCl_{11} und $C_6F_2Cl_{10}$.

Sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Polychlorcyclohexane bzw. -cyclohexene zeigten im Petrischalenfilter- oder -filmtest bei Anwendung von 1 mg/Schale *keine* insektizide Wirksamkeit auf *Calandra granaria* L., *Drosophila melanogaster* M. und *Musca domestica* L.

Chlorierung von Penta- und Hexachlorbenzol, C_6HCl_5 und C_6Cl_6 .

Die Chlorierung von C_6HCl_5 vom Schmp. 85° und C_6Cl_6 vom Schmp. 225° erfolgte ausschließlich in Einschlußrohren. Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen von C_6HCl_5 bzw. C_6Cl_6 und Chlor wurden in der in Mitt. XXVII^{13a} dieser Reihe beschriebenen Weise in Rohre eingeschmolzen und auf dem Dach unseres Institutes dem Tageslicht ausgesetzt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Kristallisation. Schwer löslich in Alkohol waren: C_6Cl_6 (Nadeln) vom Schmp. 225° und vor allem C_6Cl_{12} (Prismen) vom Schmp. 286° (Schmelzpunktsbestimmung im zugeschmolzenen Rohr). Aus den alkohol. Mutterlaugen isolierten wir: C_6Cl_{10} (Blättchen) vom Schmp. 95 bis 96° bzw. C_6HCl_9 (Rauten) vom Schmp. 85 bis 86° ^{13a}.

C_6HCl_9 (392,5).	Ber. Cl 81,4.	Gef. Cl 81,6.
C_6Cl_{10} (427).	Ber. Cl 83,1.	Gef. Cl 83,2.
C_6Cl_{12} (498).	Ber. Cl 85,6.	Gef. Cl 85,5.

Zur weiteren Charakterisierung wurden C_6Cl_{10} und C_6Cl_{12} einer Zinkstaubbehandlung unterworfen, wobei unter Bildung von C_6Cl_6 4 bzw. 6 Cl-Atome abgespalten wurden.

C_6Cl_{10} hat das Dipolmoment Null, C_6Cl_{12} das Moment fast Null (0,28 D), gemessen in Benzollösung bei 30° ¹⁴.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt. Bei der Durchführung der Testversuche wurden wir von Frl. *D.-M. Kah* und *M. Mueller* in dankenswerter Weise unterstützt.

¹³ *R. Riemschneider*, a) Mitt. XXVII, Mh. Chem. 84, 515 (1953); b) Mitt. XXX, Österr. Chem.-Ztg. 55, 165 (1954), besonders Tabelle 10.

¹⁴ *Y. Morino*, *I. Miyagawa* und *R. Riemschneider*, Bull. Chem. Soc. Japan, in Druck.