

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und verwandten Verbindungen. XI. Mitteilung¹⁾ Kristallisierte Chlorkohlenwasserstoffe aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten

Von Doz. Dr. R. RIEMSCHEIDER und cand. chem. H. DRESCHER

(Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem)

Aus Cyclohexan(I)-Chlorierungsprodukten haben wir bisher an Halogenkohlenwasserstoffen abtrennen können:

- Tetrachloreyclohexan, Fp 174° C (II)²⁾;
- α -1.1.2.4.4.5-Hexachlor-cyclohexan (III)³⁾;
- Tetrachloreyclohexan, Fp 110–111° (IV);
- Tetrachloreyclohexan, Fp 123–125° (V);
- 1.1.2.3.4.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan, Fp 258–260° (VI)⁴⁾;
- 1.1.2.2.3.4.4.5.6-Enneachlor-cyclohexan, Fp 95° (VIII).

II entsteht bei der Chlorierung von I als Hauptprodukt (200–250 g II-Rohprodukt aus 500 g I). Die Abscheidung von II aus I-Chlorierungsprodukten, die bei 0° bis 10° C unter Belichtung hergestellt werden, beginnt meist, wenn nach Gewichtszunahme die Trichloreyclohexan-Stufe erreicht ist. Auch bei diesem Grad der Halogenierung enthält das I-Chlorierungsprodukt bereits II, wie durch Zerlegung einer vor Beginn der ersten II-Abscheidung entnommenen Probe im Vakuum gezeigt werden konnte: Aus der bei 1 mm zwischen 75 und 88° siedenden (letzten) Fraktion kristallisierte II aus. Um II möglichst quantitativ aus I-Chlorierungsprodukten abzuscheiden, ist es zweckmäßig, täglich 5–6 h zu chlorieren und abgeschiedenes II erst nach dem Stehen über Nacht abzusaugen. Bei einer mäßigen Chlorierungsgeschwindigkeit lassen sich, wenn unter den angegebenen Bedingungen von 500 g I ausgegangen wird, täglich ca. 30 g II-Rohprodukt abscheiden.

Über die optimalen Bedingungen zur Gewinnung von III aus dem von II befreiten I-Chlorierungsprodukt wurde bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet²⁾. Da III nicht bei der Weiterchlorierung von II (sowie auch nicht von IV und V) entsteht, ist die möglichst quantitative Abtrennung jener Tetrachloreyclohexan-Isomeren vorteilhaft, wenn III aus I-Chlorierungsprodukten gewonnen werden soll³⁾.

IV konnten wir zuerst aus dem bei der Chlorierung von I abgeschiedenen II-Rohprodukt durch Methanol-Behandlung abtrennen: Werden 750 g II-Rohprodukt mit ungefähr 500 cm³ Methanol aufgeschlemmt und nach 24 h abgesaugt, so scheidet sich bei Zugabe von reichlich Wasser zur Methanol-Lösung ein Öl ab, das sich durch Absaugen von suspendiertem II befreien läßt. Dieses Öl (210 g) wurde im Vakuum von 0,4 mm in 4 Fraktionen zerlegt. Aus der letzten bei 0,4 mm zwischen 85 und 105° übergehenden Fraktion schieden sich nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank Kristalle (4 g IV-Rohprodukt) aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Heptan bei 110–111° schmolzen. Von IV, das sich als ein bisher unbekanntes Tetrachloreyclohexan-Isomeres (Fp 110–111°) erwies, wurden 2 g erhalten.

IV = C₆H₂Cl₄ (222) Ber.: C 32,4% H 3,60% Cl 64,0%
Gef.: 33,0% 3,64% 64,1%

Wir versuchen z. Zt. durch systematische Destillation von I-Chlorierungsprodukten während der Zeit der II-Abscheidung (bei der Chlorierung von 500 g I 40–60 h), IV in größerer Menge zu gewinnen, um seine Konstitution und Konfiguration aufzuklären.

Zur Gewinnung des bisher ebenfalls unbekannten V war folgende Arbeitsweise günstig: Sobald sich bei der Chlorierung von 500 g I unter den angegebenen Bedingungen die täglich abgeschiedene II-Menge stark verringert (wenn bei einer täglichen Chlorierungs-Dauer von 5 h nur noch 5–10 g statt 30 g II-Rohprodukt ausfallen), wird die Chlorierung unterbrochen; aus dem durch Absaugen von restlichem II befreiten Öl werden bei 0,5 mm die leichter siedenden Anteile abdestilliert (65–70°, 70–75°, 75–80°).

Die erste Fraktion ist bereits während der Destillation von Kristallen (V-Rohprodukt) durchsetzt. Beim Stehen im Eisschrank scheiden sich aus der zweiten und dritten Fraktion ebenfalls reichlich Kristalle (V) ab. Aus den abgesaugten, vereinigten, nochmals destillierten Ölen konnte weiteres V-Rohprodukt abgetrennt werden. Wir erhielten insgesamt 30–35 g V-Rohprodukt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt V bei 123–125°⁶⁾.

V = C₆H₃Cl₅ (222) Ber.: C 32,4% H 3,60% Cl 64,0%
Gef.: 32,6% 3,64% 63,7%

VI haben wir aus einer bei 1,5 mm zwischen 140 und 150° siedenden Fraktion eines I-Chlorierungsproduktes isoliert, dessen Herstellung der eine von uns früher beschrieben hat⁵⁾. Seine Abtrennung aus höher chlorierten I-Produkten sowie auch aus III-Chlorierungsprodukten³⁾ hat sich insofern als wertvoll erwiesen, als sie einerseits den Anstoß gab, die Existenz der seit 1892 als β -Heptachlor-cyclohexan bezeichneten Verbindung in Zweifel zu ziehen⁴⁾, und andererseits einen Konstitutions- und Konfigurationsbeweis für III lieferte³⁾.

Die Entstehung von VIII, das sich aus der bei 1,5 mm zwischen 135 und 145° siedenden Fraktion von I-Chlorierungsprodukten abtrennen ließ, war zu erwarten, da ja II, III und VI als Produkte der Chlorierung von I nachgewiesen werden konnten und VIII von uns sowohl bei der Chlorierung von II und III als auch VI erhalten worden ist. Auf Grund dieser Versuche (und der Tatsache, daß VIII bei der Chlorierung von p-Dichlorbenzol und 1.2.4-Trichlorbenzol entsteht) kommt VIII die Konfiguration 1ep2ep3e4ep5e6e zu. Die Bildung von VIII aus III stellt einen weiteren Beweis für die 1ep2e4ep5e-Konfiguration von III dar^{3,4)}. (Hexachlorbenzol, Fp 225°, das in einem Falle [Destillation bei 6 mm statt 1,5 mm] in kleiner Menge bei der Isolierung von VIII aus chloriertem I gefaßt wurde, ist bei der thermischen Zersetzung von VIII als Sekundärprodukt entstanden).

In keinem Falle konnte aus einem der zahlreichen, von 1948 bis 1951 von uns, z.T. gemeinsam mit H. Schneider, G. Ottmann und M. Schmidt hergestellten I-Chlorierungsprodukte eines der stereoisomeren 1.2.3.4.5.6-Hexachloreyclohexane β , γ , δ oder ϵ (IX) erhalten oder darin nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn wir an die besonderen Verhältnisse denken, die bei der Benzol-Chlorierung herrschen und durch Modellbetrachtungen nur beschränkt wiedergegeben werden können. Damit stimmt überein, daß wir bei der Untersuchung der durch Behandlung von II, IV und V mit überschüssigem bzw. der berechneten Menge Chlor entstandenen Produkte ebenfalls nicht auf die IX-Isomeren gestoßen sind. Daß III weder bei der Chlorierung von II noch IV oder V entsteht, ist für die Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung der genannten drei Tetrachloreyclohexan-Isomeren von einer gewissen Bedeutung, da die Konfiguration von III bekannt ist³⁾. Allerdings wird zu bedenken sein, daß II, IV oder V, selbst wenn aus ihnen nach der Theorie III entstehen kann, bei der Chlorierung nicht in III übergehen müssen; vgl. Z. Naturforsch. 6b, 339 [1951]. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Ein flüssiges Dichlor-Substitutionsprodukt, und zwar 1.1-Dichlor-cyclohexan vom Kp₁₄: 51–54° (X), konnte wie folgt in einem I-Chlorierungsprodukt nachgewiesen werden: Die bei 14 mm zwischen 45 und 60° siedende Fraktion (XI) eines niedrig chlorierten I wurde bei 30–35° mit der 7-fachen Menge konz. Schwefelsäure behandelt (HCl-Entwicklung) und nach 45 min auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt enthielt Cyclohexanon (XII), das durch Überführung ins Oxim, Fp 90° identifiziert wurde. Da die Entstehung von XII die Anwesenheit von X in Fraktion XI wahrscheinlich machte, stellten wir reines X aus XII her (indem 200 g XII und 900 g PCl₅ bei 50° umgesetzt und das entstehende Gemisch von X [Ausbeute 18%] und I-Chlor-cyclohexan-(1) [= Hauptprodukt] durch fraktionierte Destillation getrennt wurden) und prüften das Verhalten von X gegenüber Schwefelsäure. X vom Kp₁₄: 51–54°⁷⁾ (Erstarrungspunkt zwischen –43 und –46°) ließ sich ebenfalls in XII verwandeln.

X = C₆H₁₀Cl₂ (153) Ber.: C 47,1% H 6,53% Cl 46,4%
Gef.: 47,0% 6,60% 46,1%

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.
Eingeg. am 12. November 1951 [Z 10]

⁵⁾ Ders., 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1949, S. 752.

⁶⁾ Über V wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

⁷⁾ Kp₂₀: 59–62°

¹⁾ Fortsetzg. v. Mitt. I, Z. Naturforsch. 5b, 246 [1950].

²⁾ Literatur u. Versuchsdaten über II im 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1949, 737, 738, 751, 752 u. Z. Naturforsch. 5b, 246 [1950]; 6b, 460 [1951]. – Einen Beweis für die 1.2.4.5-Stellung der Chloratome von II haben wir in Mitt. XI¹⁾ gegeben (Z. Naturforsch. 7b [im Druck]).

³⁾ R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 6b, 48, 339 [1951] III hat die Konfiguration 1ep2e4ep5e.

⁴⁾ Derselbe, ebenda 6b, 413 [1951]: VI hat die Konfiguration 1ep2e3e4ep5e6e.