

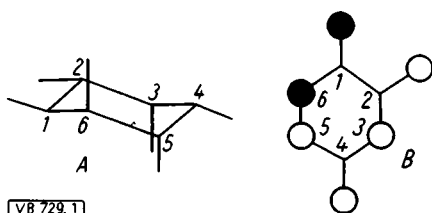
am 26. Mai 1955

R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg: Über Cyclohexan-Substitutionsprodukte.

Ausgangspunkt der Untersuchungen des Vortr. über Substitutionsprodukte von Sechsringverbindungen wie Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Dioxan war die Beschäftigung mit den Stereoisomeren des 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans (I), insbes. des Gammexans (γ -I). Es wurden bearbeitet:

- 1.) Vergleichende Stereochemie und Toxikologie von Gammexan und Analogen.
- 2.) Der räumliche Bau von Cyclohexan-Substitutionsprodukten und verwandten Verbindungen mit den Methoden der organischen Chemie: relative Konfigurationsbestimmung.
- 3.) Die Konversion des Cyclohexan-Sessels und verwandter Grundgerüste.

Da bei diesen Problemen die genaue räumliche Lage der Substituenten am Grundgerüst berücksichtigt werden mußte, legte Vortr. das als Arbeitsgrundlage dienende Modell auch der Darstellung der Versuchsergebnisse zugrunde. Die beiden vom Vortr. vorzugsweise verwendeten Arten der graphischen Darstellung von Sessel-Konfigurationen von Cyclohexan-Substitutionsprodukten sind A und B¹⁾ [Beispiel: ζ -I²⁾].



VB 729.1

1e2e3a4e5a6a(Cl)³⁾

a-gebundene Substituenten (a von axial): Bindungsrichtung parallel zur Hauptachse, e-gebundene Substituenten (e von equatorial): Bindungsrichtung annähernd parallel zur Hauptebene des Cyclohexan-Sessels. Synonyma zu e und a sind: e = \times ($\chi\epsilon\mu\epsilon\nu\sigma\varsigma$); a = p (polar) = ϵ ($\epsilon\sigma\tau\eta\chi\omicron\varsigma$).

In A ist das Sessel-Gerüst von ζ -I schräg von der Seite, in B von oben gesehen. Darstellungen nach A vermitteln einen guten Eindruck über die Lage der Substituenten zueinander. Darstellungen nach B sind besonders geeignet, sich über die Symmetrieverhältnisse Klarheit zu verschaffen. In A bezeichnen senkrechte Striche a-gebundene, schräge Striche e-gebundene Cl-Atome. In B bedeuten Kreise auf den Ecken des Sechsecks a-gebundene, durch Striche mit dem Sechseck verbundene Kreise e-gebundene Cl-Atome (gefüllte Kreise = oberhalb ihres zugehörigen C-Atoms befindliche Cl-Atome). In Sessel-Konfigurations-Bezeichnungen („Körper“) haben wir, um innerhalb der eigenen Arbeiten einheitlich zu verfahren, die Reihenfolge von e und a festgelegt¹⁾, soweit dies nicht durch die Bezifferung der Stellungsisomeren bereits geschehen ist: e-gebundene Substituenten bekommen möglichst niedrige Ziffern.

Als Beispiele relativer Konfigurationsbestimmung wurden besprochen: Stufenweise Chlorierung von Benzol bzw. Cyclohexan sowie ihrer Chlorierungsprodukte: „Benzol-Stammbaum“ mit 21 Chlorierungsprodukten^{4a)}; „Cyclohexan-Stammbaum“ mit 12 Chlorierungsprodukten^{4b)}; stufenweise Chlorierung von Bromcyclohexan: 5 Chlorierungsprodukte^{4c)} (Tabelle 1, lfd. Nr. 1, 2, 3, 10, 11) Simultanhalogenierungen von Benzol^{4d)} (Tabelle 1, lfd. Nr. 12–14, 16) bzw. Chlorbenzol^{4b)} (Tabelle 1, lfd. Nr. 19–21) sowie Addition von Halogenen bzw. Halogenhalogeniden an Polyhalocyclohexene (Tabelle 1, lfd. Nr. 4–9, 12–14, 17, 18).

- 1) Über die Bezeichnung von Sessel-Konfigurationen vgl. R. Riemschneider, Mitt. XXX, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 162 [1954].
- 2) R. Riemschneider, M. Spät, W. Rausch u. W. Böttger, Mitt. XXIV, Mh. Chem. 84, 1068 [1953]. A. J. Kolka u. Mitarbeiter³⁾ haben 1954 ζ -I als neu beschrieben.
- 3) A. J. Kolka, H. D. Orloff u. M. E. Griffing, J. Amer. chem. Soc. 76, 3940 [1954].
- 4) R. Riemschneider: a) Mitt. XXX, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 104 [1954]. Tafel 2 und 3 ergänzt durch Tafel I der Mitt. XLII, Chem. Ber. 88, 1695 [1955]; b) Mitt. XXXII, Mh. Chem. 86, 103 [1955], Tafel I; c) Mitt. XL (mit W. Triebel), Chem. Ber. 88, 1442 [1955], Tafel 1 und 2; d) Mitt. XXXIX, Chem. Ber. 88, 1437 [1955] und Mitt. XXIX (mit S. Bäker), Z. Naturforsch. 9b, 751 [1954]; ferner Chim. et Ind. (Milano) 37, 531 [1955]; e) Sci. Insect Control (Bot. Kag., Kyoto) 20, 37–35 [1955]; f) ebenda 20, 27, 63 [1955] u. Z. Naturforsch. 10b, 183 [1955]; g) Österr. Chemiker-Ztg. 56, H. 24 [1955] u. i. c. Fußnote 11.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. Boschke, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Lfd. Nr.	Summenformel	Fp °C	Konfiguration	Dipolmoment gemessen in enol ¹⁰⁾ D	Literatur
1	C ₆ H ₄ Cl ₂ Br	118	1e(Br)1a4e(Cl)	0,2	4c)
2	α -C ₆ H ₃ Cl ₃ Br	173	1e(Br)2e4a5a(Cl)	2,66	4c)
3	β -C ₆ H ₃ Cl ₃ Br	223	1e(Br)2e4e5e(Cl)	0,3	4)
4	α -C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	173	1e2e(Br)4a5a(Cl)	2,69	7)
5	β -C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	242–243	1e2e(Br)4e5e(Cl)	0,2	7)
6	C ₆ H ₃ Cl ₃ J	130	1e(J)2e4a5a(Cl)	2,34	4a)
7	C ₆ H ₃ Cl ₃ BrJ	138	1e(J)2e(Br)4a5a(Cl)	2,31	4a)
8	C ₆ H ₃ ClBr ₂ J	144	1e2e4a5a	—	4a)
9	C ₆ H ₃ Br ₃ J	161	—	—	4a)
10	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br	109–110	1e2a4e5e	0	4c)
11	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br	156	1e(Br)1a2e4a5e(Cl)	0,3	4c)
12	α -C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	166	1e2e(Br)3e4e5a6a(Cl)	1,84	4d)
13	β -C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	285	1e2e(Br)3e4e5e6e(Cl)	0,3	4d)
14	γ -C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	123	1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl)	2,66	4d)
15	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	200	1e2a4e5e	0,3	4)
16	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	203	1e2e3e4e(Br)5a6a(Cl)	1,9	4d)
17	C ₆ H ₂ Cl ₄ J ⁸⁾	120	1e2e3e4e5a6a	1,98	4a)
18	C ₆ H ₂ Cl ₄ J ⁸⁾	132	1e2e3e4e5a6a	2,03	4a)
19	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	155	1e2a3e4e5e6e	1,05	4b)
20	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	113	1e2a3e4e5e6e	0,92	4b)
21	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br ₂	127	1e2a3e4e5e6a	1,18	4b)
22	C ₆ H ₂ Cl ₄ Br	217	1e2a3e4e5a6e	0	4c)
23	β -C ₆ H ₂ Cl ₄ Br	260	1e(Br)1a2e3e4e5e6e(Cl)	0	4d), 4b)
24	C ₆ Cl ₁₁	315	1e2a3e4e5a6a6a	0	4c)

Tabelle 1. Schmelzpunkte, Konfigurationen und Dipolmomente einiger Polyheterohalocyclohexane

Die bei der Chlorierung von Cyclohexan kristallisiert erhaltenen Produkte sind vorzugsweise in den 1,2,4,5-Stellungen Cl-substituiert, d. h. es bleiben CH₂-Gruppen zugunsten der Ausbildung von CCl₂-Gruppen intakt; Substitutionsprodukte, die an allen C-Atomen Cl-Atome tragen, erhielten wir erst ab Cl-Zahl acht^{4b)}.

Von den mehr als 60 von uns synthetisierten Polyhalocyclohexanen zeigte außer Gammexan nur das γ -1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan (Tabelle 1, lfd. Nr. 14) insektizide Wirksamkeit⁵⁾.

C₆Cl₁₁ wurde synthetisiert, um zu prüfen, ob sich zwei in Konversionsbeziehung stehende Sessel-Konfigurationen als getrennt nebeneinander vorliegend nachweisen lassen.

Für die Cyclohexan-Substitutionsprodukte C₆H₁₁X bis C₆X₁₂ (X = Halogen) wurde ein Sessel-Konfigurations-Katalog aufgestellt, der gewisse Voraussagen über die Zuordnung der Konversionspartner zu den Spalten „Körper“ und „Gegenkörper“ enthält^{4c)}. Die Aufstellung von Konfigurations-Katalogen für Cyclohexan-(Cyclohexen- und 1,4-Dioxan)¹¹⁾ Substitutionsprodukte war der Anlaß, eine allgemeine Methode zur Ermittlung von Stellungsisomeren und Methoden zur Ermittlung der zu gegebenen Stellungsisomeren gehörenden theoretisch möglichen Konfigurationen bzw. Konstellationen zu entwickeln⁴¹⁾. Die mathematische Kontrolle gewisser Isomeren- und Konfigurationszahlen der Kataloge gelang mit Hilfe von Symmetrieeformeln⁴⁷⁾. [VB 729]

⁵⁾ Testwerte in Mh. Chem. 85, 1133 [1954].

⁶⁾ R. Riemschneider, unveröffentl. a) mit G. Mau; b) mit G. Boden; c) mit S. Singer.

⁷⁾ Mitt. XVIII, Mh. Chem. 83, 1285 [1952]; 84, 1240 [1953] u. Mitt. XLI, Mh. Chem. 86, 548 [1955].

⁸⁾ Mitt. VI, Z. Naturforsch. 6b, 339 [1951] u. Mitt. XLI, i. c. Fußnote 7.

⁹⁾ Liefert bei Behandlung mit L-Brucin ein optisch aktives Reaktionsprodukt.

¹⁰⁾ Bei 24–30°. Die Momente zu lfd. Nr. 2, 6, 14, 17–21 sind von J. T. Shimozawa, Tokio, gemessen worden; vgl. J. T. Shimozawa, Y. Morino u. R. Riemschneider, Bull. chem. Soc. Japan 29 (im Druck).

¹¹⁾ Österr. Chemiker-Ztg. 56, 133 [1955]; Z. Naturforsch. 9b, 745 [1955]; diese Ztschr. 65, 390, 627 [1953].

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens mit „(W. Z.)“ gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 249 75

© 1955 by Verlag Chemie, GmbH. Printed in Germany.

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. — Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers.