

203. Randolph Riemschneider: Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen, XXXIX. Mitteil.¹⁾: Dibromtetrachlor- und Tetrabromdichlor-cyclohexane durch gleichzeitige Addition von Brom und Chlor an Benzol

[Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem]

(Eingegangen am 7. Juni 1955)

Die optimalen Bedingungen zur Herstellung von α -, β -, γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ und α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ werden ermittelt. α - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ spalten bei Alkalieinwirkung $1HBr + 2HCl$ ab, β - $C_6H_6Cl_4Br_2$ und α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ $2HBr + 1HCl$. Bei der Chlorierung von α - bzw. β - $C_6H_6Cl_4Br_2$ entsteht $C_6H_6Cl_2Br$, Schmp. 150 bzw. 260°.

Bei der gleichzeitigen Addition von Brom und Chlor an Benzol erhielten wir Reaktionsprodukte, aus denen sich 1.2.3.4.5.6-Hexaheterohalo-cyclohexane mit geradzahligem Halogenverhältnis abtrennen ließen²⁾: α -, β -, γ -1.2-Dibrom-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan, Schmp. 166°, 285° und 123° (α -, β -, γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$), sowie α -Tetrabromdichlor-cyclohexan der 1.2.3.4.5.6-Reihe, Schmp. 203° (α - $C_6H_6Cl_2Br_4$). Die Gewinnung der schmelzpunktsreinen Isomeren machte zunächst gewisse Schwierigkeiten, da je nach der angewendeten Bromkonzentration die Bildung von $C_6H_6Cl_4Br_2$ - beziehungsweise $C_6H_6Cl_2Br_4$ -Isomeren bevorzugt ist und bei niedrigen Bromkonzentrationen auch $C_6H_6Cl_6$ -Isomere mit entstehen.

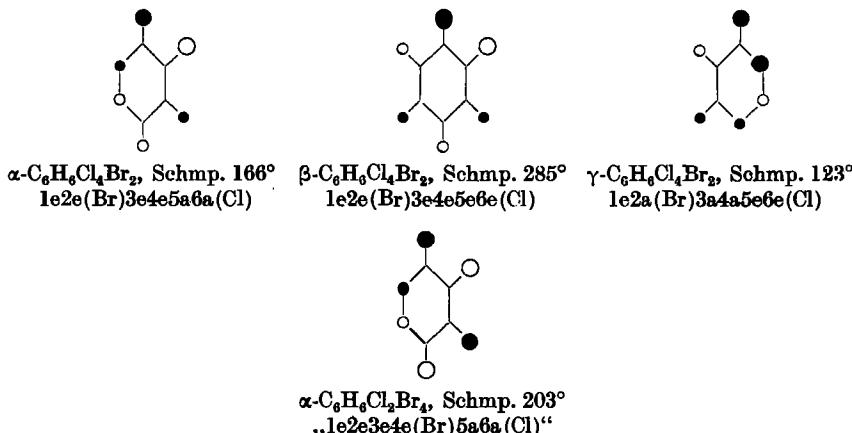


Abbildung 1. Sessel-Konfigurationen^{a)} von α -, β - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ ^{b)} und α - $C_6H_6Cl_2Br_4$

a) Über Darstellung und Bezeichnung von Sessel-Konfigurationen vergl. XXX. Mitteil. dieser Reihe, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 161 [1954]; Verfasser verwendet die Buchstaben e und a statt e und p, nachdem auch K. S. Pitzer und Mitarb., die e und p eingeführt haben (J. Amer. chem. Soc. 69, 2488 [1947]), e und a schreiben.
 b) Konstitutions- und Konfigurationsbeweise in der XXIX. Mitteil., Z. Naturforsch. 9 b, 751 [1954].

α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ kann besonders leicht aus einem Reaktionsprodukt isoliert werden, das durch Einleiten von Chlor in einen großen Überschuß mechanisch

¹⁾ XXXVIII. Mitteil.: R. Riemschneider, Mh. Chem. 85, 417 [1954]. — Vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der XXIX. Mitteil., R. Riemschneider u. S. Bäker, Z. Naturforsch. 9 b, 751 [1954].

²⁾ R. Riemschneider u. S. Bäker, Z. Naturforsch. 8 b, 617 [1953].

gerührten Broms und gleichzeitiges Eintropfen von Benzol hergestellt worden ist. Die Rohprodukte zur Gewinnung von α -, β - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ stellten wir unter verschiedenen Bedingungen her, und zwar das zur Abtrennung von α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ dienende Rohprodukt I durch Einleiten von Chlor in Benzol, das 1 bis 2 % Brom enthielt, und das zur Abtrennung von β - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ dienende Rohprodukt II durch Einleiten von Chlor in Benzol, das 5 bis 6 % Brom enthielt. Rohprodukt I wurde mit einer unter 2 % liegenden Bromkonzentration hergestellt, um die gleichzeitige Bildung von α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ zu unterdrücken, das wegen Konfigurationsgleichheit (e.e.e.e.a.a, vergl. Abbild. 1) mit α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ Mischkristalle bildet und infolgedessen kaum abzutrennen ist. Unsere zuerst isolierten α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Präparate schmolzen über 170°, da sie bei Anwendung von Bromkonzentrationen bis zu 4 % hergestellt worden waren. Das von H. R. Frisch³⁾ beschriebene 1.3.5-Tribrom-2.4.6-trichlor-cyclohexan, Schmp. 171°, kann auf Grund unserer Versuchsergebnisse nur ein Gemisch von α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ und α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ sein⁴⁾. Die in I-Rohprodukten in kleiner Menge enthaltenen $C_6H_6Cl_6$ -Isomeren der 1.2.3.4.5.6-Reihe können wegen leichterer Löslichkeit gut vom α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ abgetrennt werden. Bei der Herstellung der zur Isolierung von β - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ dienenden II-Rohprodukte wurde die Bromkonzentration erhöht, um die Bildung von $C_6H_6Cl_6$ -Isomeren möglichst auszuschließen. Die dadurch bedingte Bildung von α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ stört nicht, da das Produkt nicht auf α - $C_6H_6Cl_4Br_2$, sondern nur auf β - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ verarbeitet wird. Mit der Bildung von $C_6H_6Cl_2Br_4$ -Isomeren, die in ihrer Konfiguration dem β - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ entsprechen, war nicht zu rechnen, da selbst bei Bromkonzentrationen von über 80 % außer α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ keine anderen $C_6H_6Cl_2Br_4$ -Isomeren in bemerkenswerter Menge erhalten wurden.

α - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ spalten beim Einwirken von Alkali 1 HBr und 2 HCl ab, β - $C_6H_6Cl_4Br_2$ und α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ 2 HBr und 1 HCl. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung ergaben, daß α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ in 0.02 n methanol. KOH bei 15° schneller reagiert als das γ -Isomere, während β - $C_6H_6Cl_4Br_2$ unter den genannten Versuchsbedingungen gar keinen Halogenwasserstoff abspaltet: Abbild. 2. Die Tatsache, daß für die Alkalistabilität der $C_6H_6Cl_6$ -Isomeren der 1.2.3.4.5.6-Reihe bekannter Konfiguration ebenfalls die Reihenfolge $\beta > \gamma > \alpha$ gilt (Abbildung. 2), stützt die den $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren

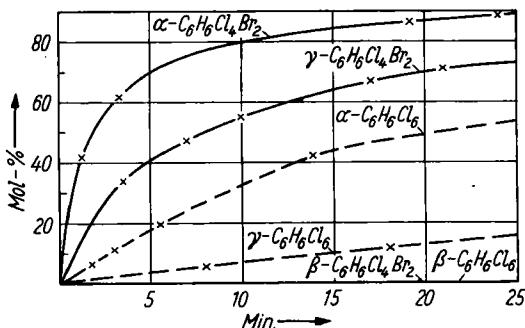


Abbildung 2. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus α -, β - und γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ und $C_6H_6Cl_6$ in 0.02 n methanol. KOH bei 15° (3–5 molar). Ordinate: Mol-% Umsatz (100% = 3 Mol abgespaltener Halogenwasserstoff). Abszisse: Reaktionszeit in Minuten

genwasserstoff abspaltet: Abbild. 2. Die Tatsache, daß für die Alkalistabilität der $C_6H_6Cl_6$ -Isomeren der 1.2.3.4.5.6-Reihe bekannter Konfiguration ebenfalls die Reihenfolge $\beta > \gamma > \alpha$ gilt (Abbildung. 2), stützt die den $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 1048 [1955].

⁴⁾ R. Riemschneider, J. Amer. chem. Soc. (im Druck).

zugeschriebenen Konfigurationen (Abbildung 1). Mit einer e.e.e.e.a.a-Konfiguration des isolierten $C_6H_6Cl_2Br_4$ -Isomeren steht im Einklang, daß die Stabilität von α - $C_6H_6Br_6$ [1e2e3e4e5e6a(Br)], α - $C_6H_6Cl_2Br_4$, α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ [1e2e(Br)3e4e5a-6a(Cl)] und α - $C_6H_6Cl_6$ [1e2e3e4e5e6a(Cl)] in 0.02 n methanol. KOH bei 15° zur Hexachlorverbindung hin in der angegebenen Reihenfolge zunimmt: Abbild. 3.

Bei der Chlorierung von β - $C_6H_6Cl_4Br_2$ entsteht 1-Brom-1.2.3.4.4.5.6-heptachlor-cyclohexan, Schmp. 260° [1e(Br)1a2e3e-4ea5e6e(Cl)], bei der Chlorierung von α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ 1-Brom-1.2.2.3.4.5.6-hepta-chlor-cyclohexan, Schmp. 150° [1e(Br)1a-2ea3e4e5e6e(Cl)]. Auch diese Versuche stützen die Konfigurationen, die wir für α - und β - $C_6H_6Cl_4Br_2$ ermittelt haben, da α - und β - $C_6H_6Cl_6$ bei der Weiterchlorierung ebenfalls Oktahalocyclohexane der Konfiguration 1ea2e3e4ea5e6e bzw. 1ea-2ea3e4e5e6e lieferten⁵⁾.

Verfasser dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Gleichzeitige Addition von Chlor und Brom an Benzol – Bromkonzentration ca. 1%. Isolierung von α - $C_6H_6Cl_4Br_2$: In einem mit Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehenen Mehrhalskolben wurden 500 ccm Benzol mit 4.5 g Brom versetzt. Unter intensivem Rühren und Belichtung mit einer UV-Lampe (Haereus-Hanau, 1.4 Amp.) wurde Chlor eingeleitet und gleichzeitig Brom hinzugeropft. Reaktionstemperatur: 10° bis 15° (Kühlung durch Bespülen des Reaktionsgefäßes mit Wasser von außen). Um eine Bromkonzentration von 1% möglichst genau aufrechtzuerhalten, wurde Brom mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß das Reaktionsgemisch die gleiche Farbtensität hatte wie eine Vergleichslösung von 4.5 g Brom in 500 ccm Kohlenstofftetrachlorid. Damit die Belichtung des Reaktionsgemisches den Farbvergleich von Reaktionslösung und Vergleichslösung nicht störte, wurde die UV-Lampe zwischen den beiden Kolben angebracht. Nach ca. 20 Min. wurde die Reaktion abgebrochen. Beim Abdestillieren des überschüss. Broms und Benzols im Wasserbad unter etwas verminderter Druck erhielten wir 155 g Rohprodukt I, das auf α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ verarbeitet wurde.

Das Rohprodukt I wurde mit soviel Chloroform unter Rückfluß gekocht, daß etwa 10% ungelöst blieben. Vom Rückstand (reich an β - $C_6H_6Cl_4Br_2$) wurde heiß abfiltriert und das Filtrat durch Abkühlung zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle (ca. 50%

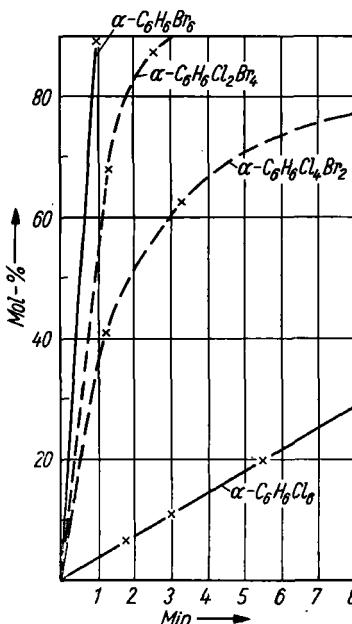


Abbildung 3. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den α -Isomeren von $C_6H_6Br_6$, $C_6H_6Cl_2Br_4$, $C_6H_6Cl_4Br_2$ und $C_6H_6Cl_6$ in 0.02 n methanol. KOH bei 15° (2–4.5 molar). Ordinate: Mol-% Umsatz (100% = 3 Mol abgespaltener Halogenwasserstoff). Abszisse: Reaktionszeit in Minuten

⁵⁾ XX. Mitteil.: R. Riemschneider, H. Carl u. R. Bös, Liebigs Ann. Chem. 580, 192 [1953]. Ebenda ältere Literatur.

des Rohproduktes I, Schmelzbereich 155–160°) wurden scharf abgesaugt und mehrfach aus Trichloräthylen und Äthanol umkristallisiert, bis sie bei 165–166° schmolzen. Aus 155 g Rohprodukt I erhielten wir 40 g α -C₆H₆Cl₄Br₂. Präparate höheren Schmelzpunktes enthalten α -C₆H₆Cl₂Br₄. Zum Beispiel schmolz ein Gemisch von ca. 15% α -C₆H₆Cl₂Br₄ und 85% α -C₆H₆Cl₄Br₂ bei 170–172°.

α -C₆H₆Cl₄Br₂ (379.8) Ber. C 19.0 H 1.6 Cl 37.4 Br 42.1
Gef. C 19.1 H 1.8 Cl 37.2 Br 41.9

Gleichzeitige Addition von Chlor und Brom an Benzol – Bromkonzentration ca. 6%. Isolierung von β - und γ -C₆H₆Cl₄Br₂: Beim Arbeiten nach vorstehender Vorschrift, aber unter Aufrechterhaltung einer Bromkonzentration von 6% im Reaktionsgemisch, erhielten wir Rohprodukt II, das auf β - und γ -C₆H₆Cl₄Br₂ verarbeitet wurde: 200 g Rohprodukt II wurden mit einer solchen Menge Chloroform versetzt, daß in der siedenden Lösung etwa 10% ungelöst blieben (ca. 900 ccm Chloroform auf 200 g). Von diesem Rückstand (reich an β -C₆H₆Cl₄Br₂) wurde heiß abfiltriert und das Filtrat durch Abkühlung zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle (reich an α -C₆H₆Cl₄Br₂, α -C₆H₆Cl₂Br₄-haltig) wurden scharf abgesaugt und die Mutterlauge auf dem Wasserbad etwas eingeeigt und von ausgeschiedenen Kristallen (α -Isomere) nochmals abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, in siedendem Methanol aufgenommen, mit etwas Tierkohle entfärbt und zur Kristallisation gebracht. Die aus der methanol. Lösung erhaltenen Kristalle (reich an γ -C₆H₆Cl₄Br₂) wurden mit Essigsäure-äthylester verrieben, von wenig Ungelöstem abgesaugt und eingedampft. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton, das 5% Wasser enthielt, und aus Petroläther erhielten wir 15 g γ -C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 123°^a.

γ -C₆H₆Cl₄Br₂ (379.8) Ber. C 19.0 H 1.6 Cl 37.4 Br 42.1
Gef. C 19.3 H 2.0 Cl 37.4 Br 41.8

Zur Isolierung von β -C₆H₆Cl₄Br₂ aus dem oben erhaltenen Rückstand wurde dieser mit wenig siedendem Trichloräthylen ausgezogen und dann im Soxhlet-Apparat mit Trichloräthylen extrahiert. Die Mutterlauge wurde von den im Kolben ausgeschiedenen Kristallen heiß dekantiert: 8 g β -C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 282–285°.

β -C₆H₆Cl₄Br₂ (379.8) Ber. C 19.0 H 1.6 Cl 37.4 Br 42.1
Gef. C 18.8 H 1.5 Cl 37.6 Br 42.0

Die teilweise Zerlegung der α -C₆H₆Cl₄Br₂- und α -C₆H₆Cl₂Br₄-haltigen Kristalle in die beiden Isomeren bereitet Schwierigkeiten. α -C₆H₆Cl₄Br₂ läßt sich leichter aus dem oben beschriebenen Rohprodukt I abtrennen. Für die Gewinnung von α -C₆H₆Cl₂Br₄ ist die nachstehende Vorschrift zu empfehlen.

Gleichzeitige Addition von Brom und Chlor an Benzol – Bromkonzentration über 80%. Isolierung von α -C₆H₆Cl₂Br₄: In einen 100-ccm-Mehrhalsskolben, der zur Kühlung halb in Eiswasser eintauchte, wurden 100 g Brom gegeben und unter Rühren 5 g Benzol hinzugeropft, während gleichzeitig ein mäßiger Chlorstrom in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurde. Für die Umsetzung des Benzols zu C₆H₆Cl₂Br₄ sind ca. 5 g Chlor erforderlich. Die Reaktion war in 10 Min. beendet. Das überschüss. Brom wurde auf dem Wasserbad unter verminderter Druck abdestilliert. Um den krist. Rückstand möglichst vom Brom zu befreien, setzten wir etwas Kohlenstofftetrachlorid hinzu, das ebenfalls wieder abdestilliert wurde. Der Rückstand (25 g) wurde zunächst aus Trichloräthylen und dann aus Chloroform umkristallisiert: 10 g α -C₆H₆Cl₂Br₄ vom Schmp. 203°. Aus den Mutterlauen ließen sich 8 bis 10 g α -C₆H₆Cl₂Br₄, Schmp. 196–200°, erhalten.

α -C₆H₆Cl₂Br₄ (468.9) Ber. C 15.4 H 1.3 Cl 15.1 Br 68.2
Gef. C 15.1 H 1.5 Cl 14.9 Br 68.6

Gravimetrische Bestimmung des bei Alkalibehandlung von Hexahetero-halocyclohexan abgespaltenen Halogenwasserstoffs: 200 bis 300 mg Hexa-

^a) Über die Herstellung des γ -Isomeren durch Addition von Brom an α -3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) und Wirksamkeitsdaten vergl. R. Riemschneider, Mh. Chem. 85, 1133 [1954].

heterohalocyclohexan wurden 30 Min. mit 50 ccm 1 n methanol. KOH unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde mit Salpetersäure angesäuert, mit AgNO_3 -Lösung gefällt und die Auswaage $\text{AgBr} + \text{AgCl}$ bestimmt:

Hexahetero- halocyclohexan	Einwaage mg	Auswaage $\text{AgBr} + \text{AgCl}$ mg	mg Halogen abspaltbar bzw. abgespalten		
			berechnet für	nach Einwaage mg	nach Auswaage $\text{AgBr} + \text{AgCl}$ mg
$\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{Br}_2$	251.7	311.5	2 Cl + 1 Br	99.9	99.2
$\beta\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{Br}_2$	216.5	296.0	1 Cl + 2 Br	111.3	111.4
$\gamma\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{Br}_2$	245.5	312.9	2 Cl + 1 Br	97.5	99.8
$\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Br}_4$	212.7	289.5	1 Cl + 2 Br	88.6	90.1

Chlorierung von $\beta\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{Br}_2$: In einen 250-cm³-Mehrhalsskolben, der zur Hälfte in eine Eis-Kochsalz-Mischung tauchte, wurden 10 g $\beta\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{Br}_2$ sowie 150 ccm Kohlenstofftetrachlorid und 50 ccm Chloroform gegeben. Das β -Isomere löste sich nur teilweise. Unter starkem Rühren und Belichtung mit 2 UV-Lampen wurde bei -10°C Chlor eingeleitet. Den Fortgang der Reaktion konnten wir am allmählichen Verschwinden des ungelösten β -Isomeren und an der Braunfärbung der Lösung verfolgen. Nach 1 Stde. wurde abgebrochen, auf etwa $\frac{1}{3}$ eingeeengt und von den ausgeschiedenen 4 g Kristallen (vorwiegend unverändertes β -Isomeres) heiß abfiltriert. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus wenig Chloroform und dann aus Isopropanol umkristallisiert: 2 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_7\text{Br}$, Schmp. 260°. Misch-Schmp. mit einem auf anderem Wege hergestellten 1-Brom-1.2.3.4.4.5.6-heptachlor-cyclohexan: 260°⁷⁾.

Bei der Behandlung von 105.5 mg $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_7\text{Br}$ mit alkohol. Alkali wurden 26.2% Cl abgespalten (7.8 ccm 0.1 n AgNO_3 , ber. auf 3 Cl); theoret. Wert: 26.3%.

Chlorierung von $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{Br}_2$: Bei 1 stdg. Chlorierung von 10 g $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{Br}_2$ unter den vorstehend angegebenen Bedingungen (α -Isomeres völlig gelöst) wurden nach Abdampfen des Lösungsmittelgemisches unter verminderterem Druck 11 g Rückstand erhalten, die aus wenig Chloroform umkristallisiert wurden. Wir gewannen 2 g nicht umgesetztes α -Isomeres zurück. Beim Umkristallisieren der Mutterlauge aus Methanol und anschließend aus Isopropanol konnten wir 3 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_7\text{Br}$ vom Schmp. 150° isolieren. Misch-Schmp. mit einem aus o-Dibrombenzol hergestellten 1-Brom-1.2.2.3.4.5.6-heptachlor-cyclohexan: 150°.

Bei der Behandlung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_7\text{Br}$ mit alkohol. Alkali wurden 27.0% Cl (ber. auf 3 Cl) abgespalten; theoret. Wert: 26.3%.

Zur Herstellung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_7\text{Br}$ aus o-Dibrombenzol wurden 10 g o-Dibrombenzol und 50 g Chlor 24 Stdn. bei 10° in einem Bombenrohr zur Umsetzung gebracht. Nach Abdampfen des überschüss. Chlors wurde der Rückstand (18 g) in wenig Äther aufgenommen, mit 50 ccm Methanol versetzt und der Äther durch Luftdurchsaugen wieder entfernt. Das so erhaltene krist. 1-Brom-1.2.2.3.4.5.6-heptachlor-cyclohexan schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren bei 150°.

⁷⁾ T. van der Linden, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 282 [1936].