

204. Randolph Riemschneider und W. Triebel: Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen, XL. Mitteil.¹⁾: Bromtrichlor- und Brompenta-chlorcyclohexane aus Bromcyclohexan. Ein Beweis für die Konversion des Cyclohexan-Sessels

[Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem]
(Eingegangen am 7. Juni 1955)

Konstitution und Konfiguration einiger durch stufenweise Chlorierung aus Bromcyclohexan hergestellter Heterohalocyclohexane werden ermittelt; zugleich wird ein Beweis für die Konversion des Cyclohexan-Sessels²⁾ geliefert. Das Brom des Bromcyclohexans erweist sich unter den gewählten Versuchsbedingungen gegenüber Chlor stabiler als aromatisch gebundenes Brom.

Aus Chlorierungsprodukten des Bromcyclohexans konnten wir folgende Bromtrichlor- und Brompentachlor-cyclohexane abtrennen: $C_6H_5Cl_3Br$, Schmp. 118° (I) und Schmp. 173° (II), sowie $C_6H_4Cl_5Br$, Schmp. 156° (III).

Tafel 1. Schmelzpunkte, Dipolmomente und Konfigurationen einiger Tetra- und Hexa(hetero)halo-cyclohexane

Lfd. Nr.	Tetra- u. Hexa(hetero)-halo-cyclohexan-Isomeres	Schmp. °C	Dipolmoment (D) in Benzol bei 25–26° a)	Konfiguration ⁴⁾	
1	Halogen in 1.2.4.5 $C_6H_5Cl_3Br$	173	2.66	1e(Br)2e4a5a(Cl) ⁴⁾	(II)
2	α - $C_6H_5Cl_4$	174	2.45	1e2e4a5a(Cl)	(IX)
3	α - $C_6H_5Cl_2Br_2$	173	2.69	1e2e(Br)4a5a(Cl)	(X)
4	Halogen in 1.1.4.4 $C_6H_5Cl_3Br$	118	0.2	1e(Br)1a4ea(Cl)	(I)
5	$C_6H_5Cl_4$	125–126	0	1ea4ea(Cl)	
6	Halogen in 1.1.2.2.4.5 $C_6H_4Cl_5Br$	109–110	0	1a(Br)1e2ea4e5e(Cl) [und 1e(Br)2e4ea5ea(Cl) ?]	(IV) (XIII)
7	$C_6H_6Cl_6$	109–110	0.21	1ea2ea4e5e(Cl)	
8	Halogen in 1.1.2.4.4.5 $C_6H_4Cl_5Br$	156	0.3	1e(Br)1a2e4ea5e(Cl)	(III)
9	α - $C_6H_6Cl_6$	146	0.46	1ea2e4ea5e	(VI)

a) Vergl. XLI. und XVI. Mitteil., R. Riemschneider u. E. Scheppeler, Mh. Chem. **86**, 548 [1955]; ebenda **83**, 1281 [1952].

¹⁾ XXXIX. Mitteil.: R. Riemschneider, Chem. Ber. **88**, 1437 [1955].

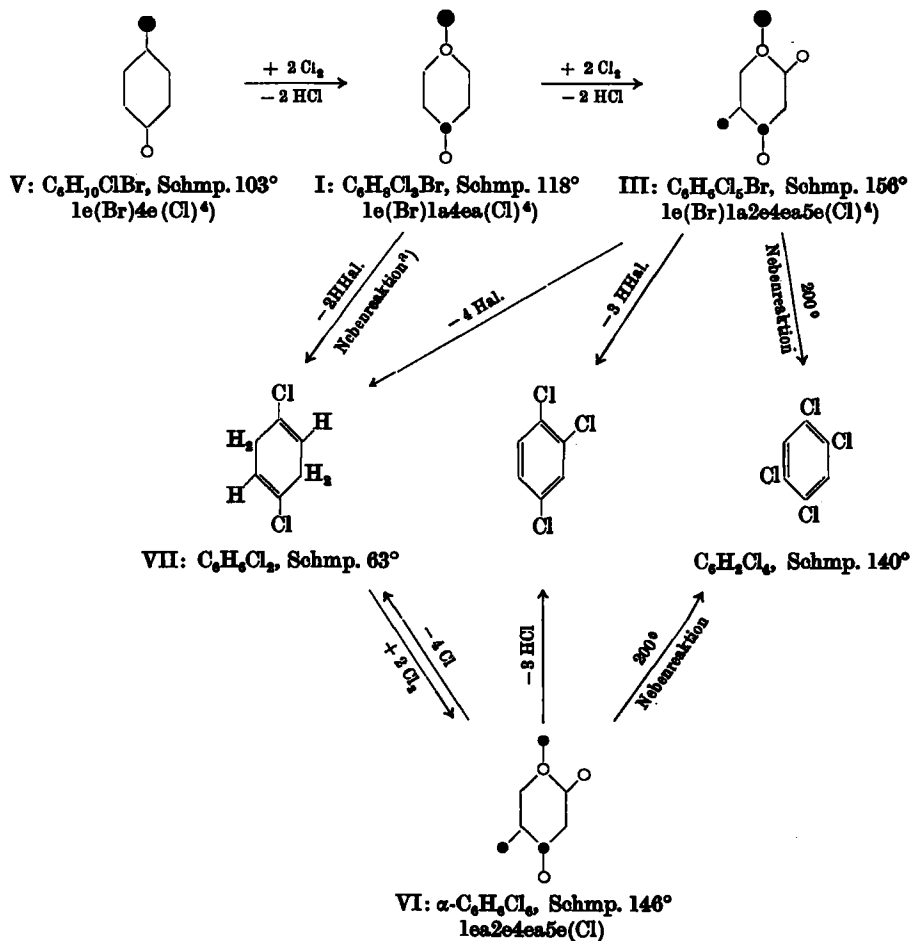
²⁾ H. Sachse, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1363 [1890]; R. Riemschneider, XXX. Mitteil., Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 163 [1954].

³⁾ R. Riemschneider: a) XXXII. Mitteil., Mh. Chem. **86**, 101 [1955]; XXXI. Mitteil., ebenda **85**, 453 [1954]; b) III. Mitteil. (mit G. Ottmann), Z. Naturforsch. **5b**, 307 [1950]; VI. Mitteil. ebenda **6b**, 339 [1951]; c) XII. Mitteil., Liebigs Ann. Chem. **576**, 94 [1952]; d) XVIII. und XXIX. Mitteil., Mh. Chem. **85**, 1285 [1952] und Z. Naturforsch. **9b**, 751 [1954]; e) l. c.⁴⁾; f) Sci. Insect Control [Bot. Kag., Kyoto] **20**, 31 [1955].

⁴⁾ Über Darstellung und Bezeichnung von Sessel-Konfigurationen vergl. XXX. Mitteil., Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 161 [1954]. Verfasser verwendet die Buchstaben e und a statt e und p, nachdem auch K. S. Pitzer und Mitarbb., die e und p eingeführt haben (J. Amer. chem. Soc. **69**, 2488 [1947]), e und a schreiben.

Weiterchlorierung des höherschmelzenden Tetraheterohalo-cyclohexans führte zum $C_6H_6Cl_5Br$, Schmp. 109–110° (IV). In den genannten Chlorierungsprodukten bestimmten wir Stellung und Lage der Halogenatome am Cyclohexan-Sessel durch Weiterchlorierung, Zinkstaub- und Alkalibehandlung, thermische Zersetzung (Abbild. 1 und 2) und Dipolmomentmessungen (Tafel 1).

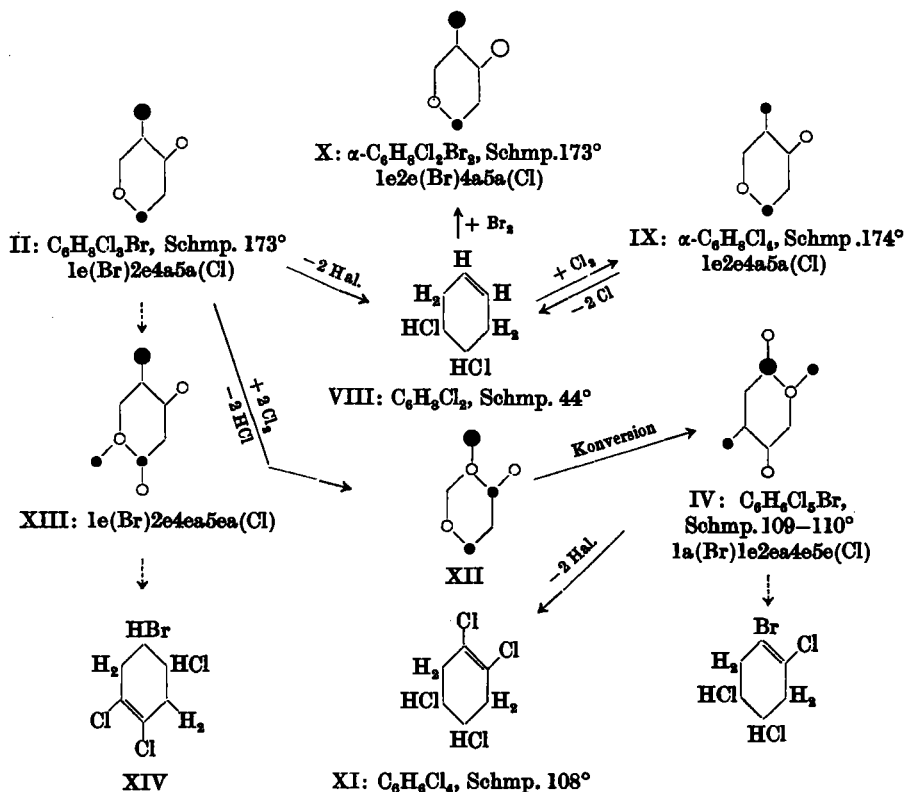
I, das wir auch durch Halogenierung von 1-Brom-4-chlor-cyclohexan, Schmp. 103° (V), herstellen konnten, geht bei der Weiterchlorierung in III über. Diese Reaktion entspricht der Chlorierung von $C_6H_5Cl_4$, Schmp. 125 bis 126°, zu α - $C_6H_5Cl_6$, Schmp. 146° (VI)^{3a}). Bei der Alkalibehandlung von I erhielten wir Chlorbenzol und wenig 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4), Schmp. 63° (VII), beim Kochen von III mit Zinkstaub in Methanol ausschließlich VII,



Abbild. 1. Reaktionen des 1-Brom-1,4,4-trichlor-cyclohexans, $C_6H_8Cl_3Br$, Schmp. 118° (I), und des 1-Brom-1,2,4,4,5-pentachlor-cyclohexans, $C_6H_5Cl_5Br$, Schmp. 156° (III)

das durch Überführung in VI^{3b}) identifiziert werden konnte. Bei der thermischen Zersetzung von III resultierten ebenso wie beim Erhitzen von VI auf 200° 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol (Nebenprodukt) und 1.2.4-Trichlor-benzol (Hauptprodukt). 2¹/₂stdg. Kochen von III mit 1 *n* methanol. KOH führte ebenfalls zum 1.2.4-Trichlor-benzol, identifiziert als 1-Nitro-2.3.5-trichlor-benzol, Schmp. 57°: Abbild. 1.

II lieferte bei 8stdg. Kochen mit Zinkstaub in Methanol 4.5-Dichlor-cyclohexen-(1) (VIII), das durch Addition von Chlor bzw. Brom als α -C₆H₈Cl₄, Schmp. 174° (IX), bzw. α -C₆H₈Cl₂Br₂, Schmp. 173° (X), charakterisiert wurde^{3c}). X bzw. I (ca. 375 mg) spalteten in 2 *n* methanol. KOH (130 ccm Methanol + 20 ccm Aceton) bei 40° in 30 Min. 67 % bzw. 25 % des abspaltbaren Halogenwasserstoffs ab (ber. als HCl). C₆H₈Cl₄, Schmp. 125–126°, zeigte in 2 *n* methanol. KOH bei 40° ebenfalls eine größere Stabilität als IX. Aus dem durch



Abbild. 2. Durchgeführte (—→) und theoretisch mögliche Reaktionen (-----→) des 1-Brom-2.4.5-trichlor-cyclohexans (II) und des Pentachlorbrom-cyclohexans (IV)

Weiterchlorierung von II hergestellten C₆H₈Cl₅Br, Schmp. 109–110° (IV), erhielten wir beim Kochen mit Zinkstaub ein Reaktionsprodukt, aus dem 1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexen-(1)^{3a}), Schmp. 108° (XI), isoliert werden konnte: Abbild. 2. Durch Halogenaustausch gebildetes C₆H₈Cl₆, Schmp. 109–110°, kann nicht für

die Entstehung des isolierten 1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexens-(1) verantwortlich gemacht werden, da nach Halogenbestimmungen das $C_6H_4Cl_4$ -Isomere im $C_6H_4Cl_5Br$ – wenn überhaupt – nur in Mengen unter 4 % enthalten ist.

Tafel 2. Die theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen einiger Brom-trichlor- und Bromptachlor-cyclohexane*)

Lfd. Nr.	„Körper“	„Gegenkörper“	Anzahl der meta-a-(ortho-e-) Stellungen
1	1-Brom-1.4.4-trichlor-cyclohexan		
	I. $\begin{matrix} 1(Br)1.4.4(Cl) \\ e \quad a.ea \end{matrix}$	II. $\begin{matrix} 1(Br)1.4.4(Cl) \\ a \quad e.ae \end{matrix}$	
2	1-Brom-2.4.5-trichlor-cyclohexan		
	$\begin{matrix} 1(Br)2.4.5(Cl) \\ I. \quad e \quad e.e.e \quad * \\ II. \quad e \quad e.e.a \quad * \\ III. \quad e \quad e.a.e \quad * \\ IV. \quad e \quad e.a.a \quad * \\ V. \quad e \quad a.e.e \quad * \\ VI. \quad e \quad a.e.a \quad * \\ VII. \quad e \quad a.a.e \quad * \\ VIII. \quad a \quad e.e.e \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1(Br)2.4.5(Cl) \\ XVI. \quad a \quad a.a.a \quad * \\ XV. \quad a \quad a.a.e \quad * \\ XIV. \quad a \quad a.e.a \quad * \\ XIII. \quad a \quad a.e.e \quad * \\ XII. \quad a \quad e.a.a \quad * \\ XI. \quad a \quad e.a.e \quad * \\ X. \quad a \quad e.e.a \quad * \\ IX. \quad e \quad a.a.a \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0:2 \\ 0:1 \\ 0:1 \\ 0:0 \quad (1:1) \\ 0:1 \\ 0:0 \quad (0:0) \\ 1:1 \quad (0:0) \\ 0:1 \end{matrix}$
3	1-Brom-1.2.2.4.5-pentachlor-cyclohexan		
	$\begin{matrix} 1(Br)1.2.2.4.5(Cl) \\ I. \quad e \quad a.ea.e.e \quad * \\ II. \quad e \quad a.ea.e.a \quad * \\ III. \quad e \quad a.ea.a.e \quad * \\ IV. \quad a \quad e.ea.e.e \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1(Br)1.2.2.4.5(Cl) \\ VIII. \quad a \quad e.ae.a.a \quad * \\ VII. \quad a \quad e.ae.a.e \quad * \\ VI. \quad a \quad e.ae.e.a \quad * \\ V. \quad e \quad a.ae.a.a \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0:2 \\ 1:2 \\ 1:2 \\ 0:2 \end{matrix}$
4	1-Brom-2.4.4.5.5-pentachlor-cyclohexan		
	$\begin{matrix} 1(Br)2.4.4.5.5(Cl) \\ I. \quad e \quad e.ea.ea \quad * \\ II. \quad e \quad a.ea.ea \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1(Br)2.4.4.5.5(Cl) \\ IV. \quad a \quad a.ae.ae \quad * \\ III. \quad a \quad e.ae.ae \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0:2 \\ 1:1 \quad (1:1) \end{matrix}$
5	1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexan		
	$\begin{matrix} 1(Br)1.2.4.4.5(Cl) \\ I. \quad e \quad a.e.ea.e \quad * \\ II. \quad e \quad a.e.ea.a \quad * \\ III. \quad e \quad a.a.ea.e \quad * \\ IV. \quad a \quad e.e.ea.e \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1(Br)1.2.4.4.5(Cl) \\ VIII. \quad a \quad e.a.ae.a \quad * \\ VII. \quad a \quad e.a.ae.e \quad * \\ VI. \quad a \quad e.e.ae.a \quad * \\ V. \quad e \quad a.a.ae.a \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0:2 \\ 1:1 \quad (1:1) \\ 1:1 \quad (1:1) \\ 0:2 \end{matrix}$
6	1-Brom-2.2.4.5.5-pentachlor-cyclohexan		
	$\begin{matrix} 1(Br)2.2.4.5.5(Cl) \\ I. \quad e \quad ea.e.ea \quad * \\ II. \quad e \quad ea.a.ea \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1(Br)2.2.4.5.5(Cl) \\ IV. \quad a \quad ae.a.ae \quad * \\ III. \quad a \quad ae.e.ae \quad * \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0:2 \\ 1:1 \quad (1:1) \end{matrix}$

*) Die zu den in dieser Tafel genannten Stellungsisomeren gehörenden theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen wurden mit Hilfe einer besonderen Methode ermittelt; vergl. R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 10 b, 183 [1955] und ebenda Fußnote 3f.

Die römischen Ziffern dieser Tafel haben keine Beziehung zu denen des Textes, der Tafel 1 und der Abbild. 1 u. 2.

Die aus Bromcyclohexan hergestellten Tetra- und Hexaheterohalo-cyclohexane zeigen also in ihrem chemischen (Abbild. 1 und 2) und dielektrischen Verhalten (Tafel 1) weitgehende Analogie zu einigen Tetra- und Hexachlor-cyclohexanen bekannter Konfiguration, und zwar entspricht:

$C_6H_4Cl_2Br$, Schmp. 118° , (I) dem 1.1.4.4-Tetrachlor-cyclohexan, Schmp. $125-126^\circ$ [1ea4ea(Cl)]^{3a,4)}

$C_6H_4Cl_2Br$, Schmp. 173° , (II) dem α -1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexan, Schmp. 174° [1e2e4a5a(Cl)]^{3c,5)} (IX)

$C_6H_4Cl_2Br$, Schmp. $109-110^\circ$, (IV) dem 1.1.2.2.4.5-Hexachlor-cyclohexan, Schmp. $109-110^\circ$ [1ea2ea4e5e(Cl)]^{3a)}

$C_6H_4Cl_2Br$, Schmp. 156° , (III) dem α -1.1.2.4.4.5-Hexachlor-cyclohexan, Schmp. 146° [1ea2e4ea5e(Cl)]^{3b)}

Die Konstitutions- und Konfigurationsermittlung der vier Chlorderivate des Bromcyclohexans ist damit jedoch nicht abgeschlossen: Gemäß Tafel 2 sind für die beiden Hexaheterohalo-cyclohexane je zwei Stellungsisomere und für jede der untersuchten Verbindungen je nach Stellung und Lage von Brom und Chlor am Cyclohexan-Sessel mehrere 1ea4ea-, 1e2e4a5a-, 1ea2ea4e5e- bzw. 1ea2e4ea5e-Konfigurationen in Betracht zu ziehen.

I, II und III: In Analogie zu den Erfahrungen, die bei der Bestimmung der Lage der Br-Atome in α - $C_6H_4Cl_2Br_2$ [1e2e(Br)4a5a(Cl)], α - $C_6H_4Cl_4Br_2$ [1e2e(Br)-3e4e5a6a(Cl)], α - $C_6H_4Cl_2Br_4$ [1e2e3e4e(Br)5a6a(Cl)] und anderen gemischthalogениerten Cyclohexanen gemacht worden sind^{3d)}, schreiben wir in I, II und III dem Br-Atom als dem größeren Substituenten äquatoriale Lage zu. Auch in den bisher untersuchten Chlorsubstitutionsprodukten des Cyclohexans, in denen man Chlor als größeren Substituenten ansehen kann, übertrifft die Zahl der e-gebundenen Cl-Atome meist die der a-gebundenen, und die Zahl der a-gebundenen Cl-Atome ist niemals größer als die der vorhandenen a-gebundenen H-Atome; vergl. Tab. 10 der XXX. Mitteil.^{3e)} und Tab. 4 der auszugsweise veröffentlichten XXI. Mitteil.^{3f)}. Im Einklang mit e-gebundenem Brom in den Verbindungen I, II und III, steht ihre Bildung aus Bromcyclohexan [e(Br)] und ihr Verhalten gegenüber Zinkstaub. III kann nur ein Stereoisomeres des 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexans sein, und zwar 1e(Br)-1a2e4ea5e(Cl), da 1-Brom-2.2.4.5.5-pentachlor-cyclohexan [1e(Br)2ea4e5ea(Cl)] mit einer CHBr-Gruppe nicht aus I entstehen könnte. II ist das 1-Brom-2.4.5-trichlor-cyclohexan der Konfiguration 1e(Br)2e4a5a(Cl). Die Bildung von I aus V steht mit der 1e(Br)4e(Cl)-Konfiguration von V^{g)} in Übereinstimmung.

IV: Über die genaue Stellung und Lage der Halogenatome in $C_6H_4Cl_2Br$, Schmp. $109-110^\circ$ [1ea2ea4e5e], können wir nach unseren bisherigen Untersuchungen folgendes aussagen: Die bereits erwähnte Isolierung von XI (Abbild. 2) bei der Zinkstaubbehandlung des betrachteten $C_6H_4Cl_2Br$ -Isomeren läßt sich nur mit der Konfiguration 1a(Br)1e2ea4e5e(Cl), die aus II über 1e(Br)1a2ea4a5a(Cl) (XII) durch Konversion entstehen kann (Abbild. 2), in Einklang bringen. Konfiguration 1e(Br)1a2ea4a5a(Cl), aus der das Br-freie

⁵⁾ E. Hetland, Acta chem. scand. 2, 681 [1948].

⁶⁾ Privatmitteil. von Hrn. F. Matz.

1.2.4.5-Tetrahalo-cyclohexen-(1) ebenfalls entstehen könnte, ist nicht Vorstufe des 1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexens-(1) (XI), da wir für IV das Dipolmoment Null gefunden haben (Tafel 1, lfd. Nr. 6). Die beiden *meta*-Stellungen a-gebundener Cl-Atome bedingen die Konversion von $1e(Br)1a2ea4a5a(Cl)$ zu $1a(Br)1e2ea4e5e(Cl)$. Die Möglichkeit, daß IV zusätzlich noch ein Stereoisomeres des 1-Brom-2.4.4.5.5-pentachlor-cyclohexans, und zwar die $1e(Br)-2e4ea5ea(Cl)$ -Form (XIII) enthält, die auch aus II entstanden sein könnte, ist nicht von der Hand zu weisen, da bei dieser Konfiguration das Brom die meist bevorzugte äquatoriale Lage einnimmt. Der Nachweis dieser Konfiguration dürfte allerdings insofern Schwierigkeiten machen, als das daraus bei Zinkstaubbehandlung zu erwartende Zwischenprodukt 4-Brom-1.2.5-trichlor-cyclohexen-(1) (XIV) leichter mit Zn weiterreagieren und darum schwerer zu isolieren sein wird als 1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexen-(1). Eine Trennung der beiden konfigurationsgleichen Struktur-Isomeren IV und XIII erscheint wenig aussichtsreich. Nach bisherigen Untersuchungen besteht $C_6H_4Cl_5Br$, Schmp. $109-110^\circ$ (IV), also aus 1-Brom-1.2.2.4.5-pentachlor-cyclohexan [$1a(Br)1e2ea4e5e(Cl)$], möglicherweise zusammen mit XIII. Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Sämtliche vier untersuchten Chlorderivate des Bromcyclohexans enthalten noch das Brom des Ausgangsstoffes. Die Chlorierung des Bromcyclohexans bis zur Tetrachlorstufe verlief ohne erkennbare Bromabspaltung, erst bei der Weiterchlorierung der Tetrahetero-halocyclohexane beobachteten wir Braunfärbung des Reaktionsproduktes. Wahrscheinlich hängt die geringe Ausbeute an Hexaheterohalo-cyclohexanen damit zusammen. Die Chlorierung der entsprechenden Tetrachlor-cyclohexane bis zur Hexastufe verlief mit wesentlich besserer Ausbeute^{3a)}. Das Brom des Bromcyclohexans erweist sich unter den gewählten Versuchsbedingungen gegenüber Chlor stabiler als aromatisch gebundenes Brom in Brombenzol, *p*-Dibrombenzol und ähnlichen Verbindungen.

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

Beschreibung der Veruche⁷⁾

Chlorierung von Bromcyclohexan. Isolierung von a) 1-Brom-2.4.5-trichlor-(II), b) 1-Brom-1.4.4-trichlor-(I) und c) 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexan(III): 740 g Bromcyclohexan vom Sdp.₃₁ $70-72^\circ$ wurden bei 15° unter UV-Belichtung chloriert. Die Geschwindigkeit des Chlorstroms betrug 2-3 Blasen/Sekunde. Die erste Kristallabscheidung beobachteten wir nach 40 Stdn., als das Gewicht des Chlorierungsproduktes 375 g zugenommen hatte. Dann wurde täglich je 5 Stdn. weiterchloriert. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden jeweils nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt. Nach insgesamt 56 Chlorierungsstunden betrug das Gewicht der ausgeschiedenen Kristalle und der öligen Chlorierungsprodukte (nach Entfernen gelöster Gase durch Luftdurchleiten) 1155 g.

a) Um die Ausbeute an kristallinen Produkten zu erhöhen, wurde das ölige Chlorierungsprodukt mit dem gleichen Vol. Methanol versetzt und einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit den bereits erhal-

⁷⁾ Sämtliche Schmelzpunktsbestimmungen nach Kofler.

tenen vereinigt: 107 g Rohprodukt, schmelzend ab 145°. Durch Umkristallisieren aus 2.7 l Methanol erhielten wir daraus 47 g $C_6H_5Cl_3Br$, Schmp. ab 168°, aus denen nach Umkristallisation aus Trichloräthylen und CCl_4 36 g 1-Brom-2.4.5-trichlor-cyclohexan, Schmp. 173° (II), erhalten wurden. Aus der von 2.7 auf 0.2 l eingeeengten methanol. Lösung fielen noch 13 g $C_6H_5Cl_3Br$, die nach Umkristallisation aus Methanol, Trichloräthylen und CCl_4 noch 6 g II ergaben.

$C_6H_5Cl_3Br$ (266.4) Ber. C 27.0 H 3.03 Hal. als Cl 57.4

Gef. C 27.3 H 3.28 Hal. als Cl 58.1

b) Das ölige Chlorierungsprodukt wurde nach Entfernen des zugesetzten Methanols i. Vak. destilliert. Von 1066 g gingen bei 4 Torr über: 95 g zwischen 105 und 120°, 435 g zwischen 120 und 130° und 350 g zwischen 130 und 145°; öliges Rückstand 170 g. Aus den beiden ersten Fraktionen schieden sich beim längeren Stehenlassen im Eisschrank Kristalle aus. Durch Zugabe von Methanol ließ sich auch hier eine weitere Kristallabscheidung bewirken. Aus der zweiten Fraktion konnten durch Redestillation nochmals Kristalle gewonnen werden: 50 g Rohprodukt, schmelzend ab 100°. Durch Umkristallisieren aus Methanol und Eisessig erhielten wir daraus 18 g 1-Brom-1.4.4-trichlor-cyclohexan, Schmp. 118° (I). Aus der eingeeengten Mutterlauge wurden noch 21 g unreinere Kristalle erhalten.

$C_6H_5Cl_3Br$ (266.4) Ber. C 27.0 H 3.03 Hal. als Cl 57.4

Gef. C 26.9 H 3.11 Hal. als Cl 57.8

Oft schieden sich während der Destillation im Kühler Kristalle ab, die bereits ziemlich rein waren. Den Hauptanteil an Kristallisationsprodukt erhielten wir jedoch aus der bei 120–130° übergehenden Fraktion.

c) Die Fraktionen des öligen Chlorierungsproduktes wurden nach Abtrennung von 1-Brom-1.4.4-trichlor-cyclohexan und Entfernen des zugesetzten Methanols vereinigt und, wie oben beschrieben, erneut unter UV-Belichtung chloriert (schwache Braunfärbung), bis nach Gewichtszunahme 2 Cl aufgenommen worden waren. 1206 g öliges Chlorierungsprodukt (aus 940 g Bromcyclohexan) nahmen in 98 Stdn. 244 g Cl auf. Bei 1.5 Torr gingen über: 177 g zwischen 100 und 133°, 555 g zwischen 133 und 142°, 575 g zwischen 142 und 160°; Rückstand 115 g. Aus den ersten beiden Fraktionen schieden sich beim Behandeln mit Methanol nach 6 Tagen im Kühlschränk 43 g Kristalle, Schmp. ab 140°, aus, die aus 1.5 l Methanol umkristallisiert wurden. Wir erhielten 14 g 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexan, Schmp. 156° (III).

$C_6H_4Cl_5Br$ (335.3) Ber. C 21.5 H 1.80 Hal. als Cl 66.7

Gef. C 22.1 H 2.03 Hal. als Cl 66.9

Chlorierung von 1-Brom-1.4.4-trichlor-cyclohexan (I) und Isolierung des 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexans (III): Zu einer Lösung von 1.4 g Chlor in 17 g Kohlenstofftetrachlorid wurden 2.2 g I, Schmp. 118°, gegeben und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 15 Min. begann eine Reaktion, erkennbar am Aufschäumen des Kolbeninhalts und dem Abnehmen der I-Kristalle. Nach 30 Min. wurde zur Entfernung gelöster Gase Luft durch die jetzt fast farblose Lösung gesaugt und Kohlenstofftetrachlorid i. Vak. abgezogen. Die aus dem Öl abgesaugten Kristalle (0.6 g) waren unverändertes Ausgangsprodukt. Das Öl wurde zusammen mit dem im folgenden Ansatz erhaltenen fraktioniert.

2.2 g I, Schmp. 116°, und 1.4 g Chlor in 20 ccm Kohlenstofftetrachlorid wurden im Einschlußrohr 2 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das aus der völlig entfärbten Flüssigkeit erhaltene Öl (Aufarbeitung wie oben) wurde nach Abtrennen unveränderten Ausgangsproduktes zusammen mit dem oben erhaltenen (8.5 g) bei 3 Torr in die Fraktionen 80 bis 100° (1.3 g), 100 bis 120° (3.7 g) und 120 bis 140° (2.4 g) zerlegt. Aus der ersten Fraktion wurde I zurückgewonnen, aus der zweiten und dritten, mit Methanol versetzten Fraktion hatten sich nach einigen Tagen Kristalle vom Schmp. 148° abgeschieden, die nach Umkristallisieren aus Methanol bei 156° schmolzen: 0.5 g 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexan (III). Misch-Schmp. mit einem aus Bromcyclohexan-Chlorierungsprodukten isolierten Präparat: 155°.

$C_6H_4Cl_5Br$ (335.3) Ber. C 21.5 H 1.80 Hal. als Cl 66.7

Gef. C 22.0 H 1.48 Hal. als Cl 66.4

Chlorierung von 1-Brom-2.4.5-trichlor-cyclohexan (II). Isolierung eines Brom-pentachlor-cyclohexans der 1.1.2.2.4.5-Reihe: Je 10 g II, Schmp. 173°, in 80 ccm Kohlenstofftetrachlorid suspendiert, wurden chloriert wie in der XXXI. Mitteilung dieser Reihe^{3a)} für α -1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexan beschrieben worden ist. Nachdem die Kristalle völlig gelöst waren, zeigte das Chlorierungsprodukt eine geringe Braunfärbung (Bromabspaltung). Nach Entfernen gelöster Gase und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Reaktionsprodukt von 5 Ansätzen bei 4 Torr in die Fraktionen 125–140°, 140–150°, 150–165° zerlegt. Aus der mit dem doppelten Vol. Methanol und einigen Tropfen Wasser versetzten Fraktion 2 hatten sich nach einigen Tagen Kristalle abgeschieden, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol bei 109–110° schmolzen: 0.5 g Brom-pentachlor-cyclohexan der 1.1.2.2.4.5-Reihe (IV) aus 50 g II.

$C_6H_4Cl_5Br$ (335.3) Ber. C 21.5 H 1.80 Hal. als Cl 66.7

Gef. C 22.2 H 2.10 Hal. als Cl 66.5

Aus der ersten Fraktion konnte etwas unverändertes Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden. Aus der dritten Fraktion ließ sich nur sehr wenig IV abscheiden.

4.5-Dichlor-cyclohexen-(1) (VIII) aus 1-Brom-2.4.5-trichlor-cyclohexan (II): 10 g II, Schmp. 173°, und 23 g Zinkstaub wurden in 70 ccm Methanol 8 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und von unumgesetztem Zn heiß abfiltriert. Der Zinkstaub wurde mit wenig Methanol ausgekocht, um festhaftendes Reaktionsprodukt herauszulösen. Aus den vereinigten methanol. Lösungen schied sich beim Zusatz des doppelten Vol. Wasser ein Niederschlag ab, der abfiltriert und zur Entfernung von Zinkstaub in 10 ccm warmem Eisessig gelöst wurde. Bei tropfenweiser Zugabe von Wasser fiel aus der Eisessiglösung ein feinkörniger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen aus 5 ccm Cyclohexan und aus Methanol umkristallisiert wurde: 0.7 g VIII, Schmp. 44°. Brom ließ sich in diesem Präparat qualitativ nicht nachweisen. Misch-Schmp. mit einem aus α -1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexan hergestellten Präparat: 43°. Aus der Mutterlauge ließ sich Cyclohexadien-(1.4) isolieren.

1.4-Dichlor-cyclohexadien-(1.4) (VII) aus 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexan (III): 0.5 g III, Schmp. 156°, und 1 g Zinkstaub wurden in 5 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und, wie in vorstehendem Versuch beschrieben, aufgearbeitet: 0.15 g VII, Schmp. 63°. Die qualitative Prüfung auf Brom verlief negativ. Misch-Schmp. mit einem aus α -1.1.2.4.4.5-Hexachlor-cyclohexan (VI) hergestellten Präparat ergab keine Depression.

1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (XI) aus Brom-pentachlor-cyclohexan der 1.1.2.2.4.5-Reihe (IV): 0.2 g IV, Schmp. 109–110°, und 0.3 g Zinkstaub wurden in 2.5 ccm Methanol 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielten wir 1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexen-(1), Schmp. 108°. Brom konnte in diesem Präparat nicht nachgewiesen werden.

Chlorbenzol aus 1-Brom-1.4.4-trichlor-cyclohexan (I) und 1-Brom-2.4.5-trichlor-cyclohexan (II); 1.4-Dichlor-cyclohexadien-(1.4) aus II: Je 4 g I, Schmp. 118°, bzw. II, Schmp. 173°, wurden in 100 ccm 2*n* methanol. KOH 14 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung von den ausgeschiedenen Kaliumhalogeniden abdekantiert, destilliert und die Destillate mit Wasser versetzt. Die abgeschiedenen Öltröpfchen wurden mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert und nach Trocknen und Abdampfen des Äthers nochmals destilliert. Das erhaltene Halogenbenzol wurde durch Bestimmung des Brechungsindex identifiziert. Zum Vergleich behandelten wir auch 4 g α -1.2.4.5-Tetrachlor-cyclohexan, Schmp. 174° (IX), unter den angegebenen Versuchsbedingungen mit Alkali. Die Bestimmung des Brechungsindex ergab, daß in jedem Falle reines Chlorbenzol entstanden war: n_D^{20} des Halogenbenzols aus II: 1.519, aus I: 1.520. n_D^{20} des Chlorbenzols aus IX: 1.522; reines Chlorbenzol (Merck): 1.525. Der bei der Destillation des aus II gewonnenen Öls verbliebene Rückstand wurde nach einigen Tagen kristallin und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 62°: 1.4-Dichlor-cyclohexadien-(1.4) (VII), identifiziert wie oben beschrieben.

Thermische Zersetzung von 1-Brom-1.2.4.4.5-pentachlor-cyclohexan (III): 4 g III, Schmp. 156°, wurden auf dem Sandbad in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben 15 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Reaktion begann unter Abspaltung von Brom und Halogenwasserstoff. Im Kühler setzten sich Nadeln von 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol, Schmp. 140°, ab. Das nach dem Abkühlen teilweise erstarrte Reaktionsprodukt wurde nach Befreien von öligen Anteilen (1.2.4-Trichlor-benzol) mit Benzol ausgekocht. Nach Filtrieren und Eindunsten des Benzols kristallisierten 0,3 g 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol aus. Die Verbindung enthielt nach Elementaranalyse kein Brom.

In entspr. Weise konnten wir durch thermische Zersetzung von 6 g α -1.1.2.4.4.5-Hexachlor-cyclohexan (VI) 0,5 g 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol gewinnen. Dieser Versuch stellt einen erneuten Beweis für die 1.2.4.5-Substitution in VI dar. Vergl. I. bis VI. Mitteilung dieser Reihe^{3b}).

p-Dichlorbenzol aus *p*-Dibrombenzol: Durch eine Lösung von 15 g *p*-Dibrombenzol in 150 cm Kohlenstofftetrachlorid wurde unter UV-Belichtung 2 Stdn. Chlor geleitet. Schon in den ersten Minuten trat eine Braunfärbung der Lösung ein. Nach beendeter Reaktion wurde zur Entfernung gelöster Gase Luft durch die Lösung geleitet und Kohlenstofftetrachlorid abdestilliert. Der Rückstand bestand aus Kristallen, die nach Umkristallisieren aus Methanol bei 53° schmolzen: *p*-Dichlorbenzol.

205. Gerhard Bähr und Günter Zoche: Über *o*-halogensubstituierte Benzylzinnverbindungen

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]

(Eingegangen am 23. Juni 1955)

Charakteristische Unterschiede hinsichtlich Bildungsweise und Eigenschaften metallorganischer Verbindungen von Zinn und Blei treten besonders deutlich bei den Benzylderivaten hervor. Vorliegende Untersuchung erweitert den vor kurzem an den entsprechenden total-metallorganischen Verbindungen¹⁾ geführten Vergleich²⁾ durch die Beschreibung partiell-metallorganischer, *o*-halogensubstituierter Benzylzinnverbindungen.

Setzt man Grignard-Verbindungen der *o*-Halogen-benzylhalogenide, *o*-X·C₆H₄·CH₂·MgY (X = F, Cl, Br; Y = Cl, Br), mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid unter den üblichen Reaktionsbedingungen um, so unterbleibt die Disproportionierung der Primärprodukte (Zinndibenzyle), was am Fehlen jeglicher Zinnausscheidung auch nach längerem Erhitzen der Ansätze erkennbar ist; es resultieren rote, luftempfindliche Öle, die nicht weiter untersucht wurden. Blei(II)-chlorid verhält sich den gleichen Grignard-Verbindungen gegenüber bekanntlich anders²⁾. Wir ließen nun Zinn(IV)-bromid³⁾ auf die erwähnten Grignard-Verbindungen einwirken, wobei in normaler Reaktions-

¹⁾ Zur Bezeichnung „total-metallorganische“ bzw. „partiell-metallorganische“ Verbindung vergl. G. Bähr u. G. E. Müller, Chem. Ber. 88, 251 [1955].

²⁾ G. Bähr u. G. Zoche, Chem. Ber. 88, 542 [1955].

³⁾ Zinn(IV)-bromid bietet gegenüber dem Chlorid den Vorteil, mit nur schwacher Wärmeabgabe in Äther klar löslich zu sein und somit Umsetzungen in homogener Phase zu ermöglichen.