

240. Randolph Riemschneider: Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen, XLII. Mitteil.¹⁾: β - und γ -1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan, 1ea2ea3e4e5a6e und 1ea2ea3e4e5e6a

[Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem]
(Eingegangen am 1. August 1955)

Stellung und Lage der Cl-Atome in den Oktachlorcyclohexanen, $C_6H_4Cl_8$, Schmp. 102° und 78°, werden bestimmt.

Aus Chlorierungsprodukten von ζ - und η - $C_6H_5Cl_7$, sowie *o*-Dichlorbenzol und Cyclohexan konnten wir $C_6H_4Cl_8$, Schmp. 102°²⁾, isolieren (Abbild. 1).

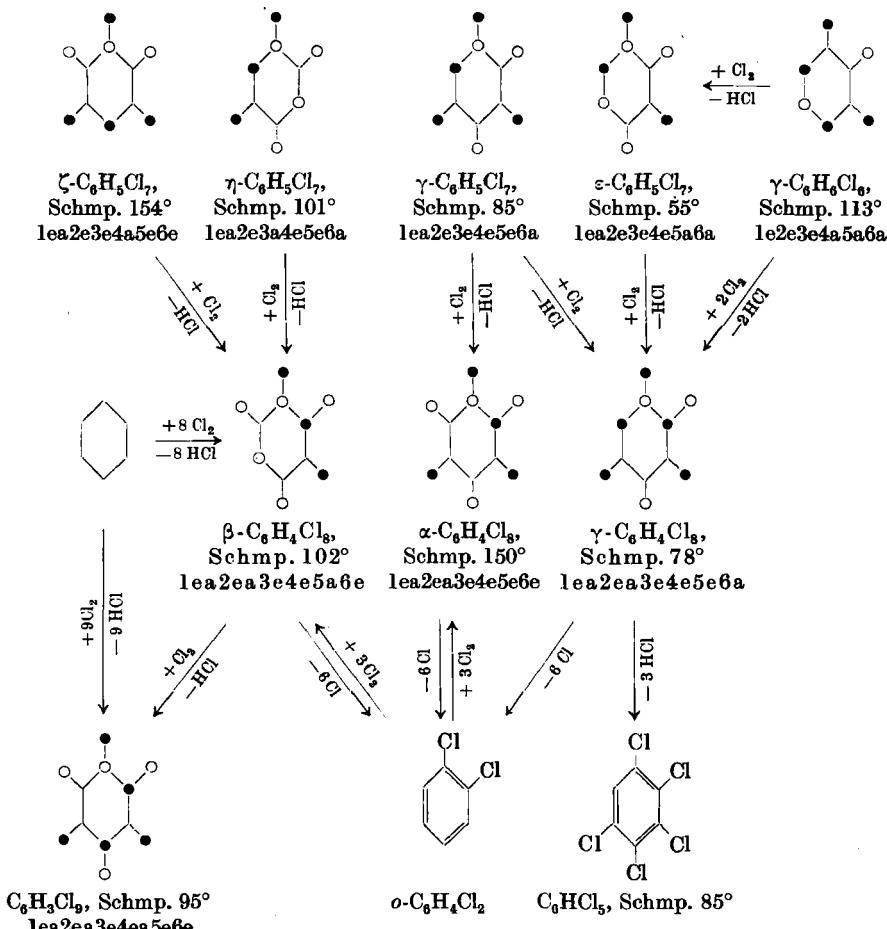


Abbildung 1. Entstehung und Umsetzungen des α -, β - und γ -1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexans

¹⁾ XLI. Mitteil.: R. Riemschneider u. E. Scheppeler, Mh. Chem. 86, 548 [1955]; XLII. Mitteil.: R. Riemschneider u. W. Triebel, Chem. Ber. 88, 1442 [1955].

²⁾ Vergl. XXX. Mitteil., Österr. Chem.-Ztg. 55, 165 [1954], besonders Tab. 10, lfd. Nr. 24, und XXXII. Mitteil., Mh. Chem. 86, 104 [1955].

$C_6H_4Cl_8$, Schmp. 78° , ließ sich sowohl durch Einwirkung von Chlor auf γ - $C_6H_6Cl_6$ (Gammexan) als auch aus ϵ - $C_6H_6Cl_7$ erhalten (Abbildung 1). Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Methanol entstand aus beiden $C_6H_4Cl_8$ -Isomeren *o*-Dichlorbenzol, identifiziert als 1-Nitro-3,4-dichlor-benzol, Schmp. 40° . Beim Behandeln der $C_6H_4Cl_8$ -Isomeren mit flüssigem Chlor im Einschlußrohr wurde nur aus dem höher schmelzenden $C_6H_3Cl_9$, Schmp. 95° , erhalten.

Aus dem Ergebnis der Zinkstaubbehandlung geht hervor, daß beide $C_6H_4Cl_8$ -Isomeren der 1.1.2.2.3.4.5.6-Reihe angehören. Die Lage der Cl-Atome ließ sich durch relative Konfigurationsbestimmung ermitteln. Aus den in Tafel 1 zusammengestellten Versuchsergebnissen und aus den Überlegungen, welche theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen des 1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexans [Vergl. Sessel-Konfigurations-Katalog für $C_6H_{11}X$ bis C_6X_{12} , lfd. Nr. 75³⁾] bei der Chlorierung von 1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-cyclohexan-Isomeren zu erwarten sind (Tafel 1) und welche bei der Weiterchlorierung in das bei 95° schmelzende $C_6H_3Cl_9$ [1ea2ea3e4ea5e6e] übergehen können (Tafel 1),

Tafel 1. 1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan-Konfigurationen aus 1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-cyclohexan-Isomeren⁴⁾

Heptachlorcyclohexan		Oktachlorcyclohexan	
Isomeres	Konfiguration	Konfiguration	Isomeres
ζ	1.1.2.3.4.5.6 ea.e.e.a.e.e	1.1.2.2.3.4.5.6 ea. ea.e.e.a.e	β
η	ea.c.a.e.e.a	ea. ea.e.e.a.e ea. ea.a.e.e.a	β —
γ	ea.e.e.e.e.a	ea. ea.e.e.e.e ea. ea.e.e.e.a	α γ
ϵ	ea.e.e.e.a.a	ea. ea.e.e.e.a ea. ea.e.e.a.a	γ —

Ein 1.1.2.2.3.4.4.5.6-Enneachlor-cyclohexan der Konfiguration ea.ea.e.e.a.e kann nach der Theorie nur aus α - und β -, nicht aber aus γ -1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan entstehen

folgt, daß das bei 102° schmelzende $C_6H_4Cl_8$ -Isomere die Konfiguration 1ea2ea3e4e5e6e, das tiefer schmelzende 1ea2ea3e4e5e6a hat. Wir unterscheiden diese beiden Stereoisomeren von dem schon länger bekannten α - $C_6H_4Cl_8$, Schmp. 150° [1ea2ea3e4e5e6e], als β - und γ -1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan.

Unsere Dipolmomentmessungen stehen mit den Ergebnissen der relativen Konfigurationsbestimmung in Einklang: Für β - und γ - $C_6H_4Cl_8$ gemessen in Benzol bei 30° : 1.82 D und 1.43 D, berechnet: 1.77 D für 1ea2ea3e4e5e6e, 1.51 D für 1ea2ea3e4e5e6a; vergl. Katalog 1. c.³⁾.

³⁾ Veröffentlicht in Sci. Insect Control [Botyu-Kagaku, Kyoto] 20, 27–46 [1955], als Auszug der XXI. Mitteil.

⁴⁾ Konfigurationsbeweise für die Stereoisomeren des 1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-cyclohexans in der XX. und XXX. Mitteil. dieser Reihe, Liebigs Ann. Chem. 580, 191 [1953], und Österr. Chem.-Ztg. 55, 106 [1954].

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

Beschreibung der Versuche

β -1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan, Schmp. 102°, aus *o*-Dichlorbenzol: 50 g *o*-Dichlorbenzol und 87 g flüssiges Chlor wurden einige Tage bei 15° im geschlossenen Rohr zur Reaktion gebracht. Das von überschüss. Chlor befreite Reaktionsprodukt wurde in mit Nitromethan gesättigtem Petroläther gelöst und nach der im Prinzip von L. L. Ramsey und A. Patterson⁵⁾ vorgeschlagenen Methode der Chromatographie auf Kieselsäure, die mit Nitromethan imprägniert war, zerlegt. Wir eluierten mit Petroläther-Nitromethan-Lösung. Hauptreaktionsprodukt war α -C₆H₄Cl₈, Schmp. 150°⁶⁾; aus zwei Fraktionen erhielten wir 3.5 g Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 102° schmolzen: β -C₆H₄Cl₈.

β -C₆H₄Cl₈ (359.8) Ber. C 20.03 H 1.12 Cl 78.85 Gef. C 13.85 H 1.28 Cl 78.80

γ -1.1.2.2.3.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan, Schmp. 78°, aus γ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan (Gammexan): 30 g Gammexan, Schmp. 113°, und 45 g flüssiges Chlor wurden im Einschlußrohr eine Woche unter freiem Himmel gelagert. Das Gammexan löste sich schon nach wenigen Stdn. im flüssigen Chlor auf. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde das Rohr nach Vorkühlung mit Kohlendioxyd-Methanol-Mischung geöffnet⁷⁾. Nach Abdampfen des überschüss. Chlors blieb ein bei Raumtemperatur sehr zähflüssiges Öl zurück, aus dem sich — auch bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank — weder mit noch ohne Lösungsmittelzusatz Kristalle abtrennen ließen. Um einen bei Raumtemperatur kristallinen Anteil zu erhalten, gingen wir wie folgt vor: 35 g des oben erhaltenen Öles wurden in 50 ccm Methanol durch Umrühren und leichtes Anwärmen homogen gelöst und durch Zugabe von Kohlendioxyd-Stücken unter Rühren tiefgekühlt. Nach einiger Zeit verwandelte sich die anfangs glasig-zähe Masse in einen krist. zähen Brei. Dann wurden größere Kohlendioxyd-Stücke entfernt und die zähe Masse auf einen vorgekühlten Büchner-Trichter abgesaugt. Durch die langsam von außen einsetzende Erwärmung begann die Kristallmasse zu schmelzen. Als etwa die Hälfte in Form eines zähflüssigen Öles abgesaugt war, wurde der kristalline Anteil in 30 ccm Methanol gelöst und durch Tiefkühlung erneut zur Kristallisation gebracht. Dann wurde wieder wie oben abgesaugt, bis nur noch 5 bis 6 g Kristalle zurückblieben. Sie wurden unter Erwärmern in möglichst wenig Petroläther gelöst. Abkühlen auf Zimmertemperatur lieferte Kristalle vom Schmelzbereich 55–70°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther, z. Tl. unter Zusatz von wenig Methanol oder Isopropylalkohol, erhielten wir 0.9 g γ -C₆H₄Cl₈, Schmp. 78°.

γ -C₆H₄Cl₈ (359.8) Ber. C 20.03 H 1.12 Cl 78.85 Gef. C 20.10 H 1.30 Cl 78.96

Die Behandlung von β - und γ -C₆H₄Cl₈ mit Alkali und Zinkstaub sowie die Weiterchlorierungen und Identifizierungen der Reaktionsprodukte haben wir durchgeführt wie in der III.⁸⁾, V.⁸⁾, XX.⁴⁾, XXVII.⁷⁾ und XXXII.²⁾ Mitteilung dieser Reihe beschrieben worden ist.

⁵⁾ J. Assoc. off. agric. Chemists 1946, 337.

⁶⁾ T. van der Linden, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 415 [1912].

⁷⁾ Zur Methodik vergl. XXVII. Mitteil., R. Riemschneider, Mh. Chem. 84, 515 [1953].

⁸⁾ R. Riemschneider u. G. Ottmann, Z. Naturforsch. 5 b, 307 [1950]; R. Riemschneider, ebenda 6 b, 410 [1951].