

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

90. Jahrg. Nr. 12

S. 2713—2952

RANDOLPH RIEMSCHEIDER und GÜNTER MAU

Zur Chemie von Polyheterohalocyclohexanen, XLV<sup>1)</sup>

1-JOD-2.3.4.5.6-PENTACHLOR- UND  
1-JOD-2.4.5-TRI(HETERO)HALO-CYCLOHEXANE<sup>2)</sup>

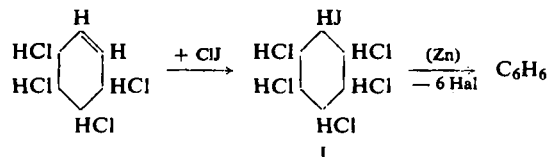
Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 22. Mai 1957)

Die Konfiguration von zwei Stereoisomeren des 1-Jod-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexans (I) wird ermittelt. Einige jodhaltige Tetraheterohalo-cyclohexane der 1.2.4.5-Reihe werden beschrieben.

Aus dem durch Zusammenschmelzen von Chlorjod und  $\alpha$ -3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) [3e4e5a6a(Cl)]<sup>3)</sup> hergestellten Reaktionsprodukt konnten wir zwei Stereoisomere des 1-Jod-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexans (I) verhältnismäßig gut abtrennen: I vom Schmp. 120° und I vom Schmp. 132°.

Die nach der Entstehung zu erwartende 1.2.3.4.5.6-Stellung der Halogenatome in den I-Isomeren ließ sich durch Zinkstaubbehandlung bestätigen:



Zur Bestimmung der räumlichen *Lage* der Halogenatome in I zogen wir Halogen-austauschversuche, Brucinbehandlung, Dipolmomentmessungen und Testversuche heran.

Partieller Halogen austausch (Jod gegen Chlor) konnte bei I vom Schmp. 120° durch 54stdg. Kochen in siedendem n-Butanol (Sdp. 116°) unter gleichzeitigem Ein-

<sup>1)</sup> XLIV. Mitteil.: R. RIEMSCHEIDER, Z. Naturforsch. **10b**, 605 [1955].

<sup>2)</sup> Fortsetzung von X. und XIX. Mitteil. dieser Reihe, Mh. Chem. **83**, 394 [1952]; **84**, 1234 [1953]; **85**, 1133 [1954]; vgl. auch Angew. Chem. **67**, 788 [1955].

<sup>3)</sup> Zur Bezeichnung und graphischen Darstellung der Sessel-Konfigurationen von Cyclohexan- und Cyclohexen-Substitutionsprodukten vgl. XXX. Mitteil., Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 161 [1954]; XXXV. Mitteil., ebenda **56**, 134 [1955], und XLIV. Mitteil., i. c.<sup>1)</sup>.

leiten von Chlorwasserstoff, bei I vom Schmp.  $132^{\circ}$  durch entsprechende Behandlung in siedendem Isohexanol (Sdp.  $142^{\circ}$ ) erreicht werden. In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert und der zur Trockne eingedampfte Rückstand der methanolischen Mutterlaugen auf insektizide Wirksamkeit geprüft, um Bildung von  $\gamma$ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan (Gammexan) festzustellen. Nur die aus I vom Schmp.  $120^{\circ}$  isolierte Substanz zeigte insektizide Wirksamkeit.

Bei der Behandlung mit *l*-Brucin in Aceton lieferten beide I-Isomeren ein optisch aktives Reaktionsprodukt (Tab. 4).

Die mit unseren I-Präparaten von J. T. SHIMOZAWA durchgeführten Dipolmomentmessungen ergaben für I vom Schmp.  $132^{\circ}$  das Moment 1.98 D, für I vom Schmp.  $120^{\circ}$  das Moment 2.03 D (gemessen in Benzol bei  $30^{\circ}$ ).

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse und nachstehender Überlegungen läßt sich für die beiden I-Isomeren die Lage ihrer Halogenatome am Cyclohexan-Sessel angeben:

Von den 40 theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen<sup>4)</sup> des 1-Jod-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexans sind für die I-Isomeren auf Grund ihrer Entstehung aus  $\alpha$ -3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) [II = 3e4e5a6a(Cl)]<sup>5)</sup> nur die in Tab. 1, Spalte 1, genannten in Betracht zu ziehen, davon 2 e.e.e.e.a.a-Formen. Da die Versuche der Chlorierung und Bromierung von II gezeigt haben<sup>6)</sup>, daß bei dieser Reaktion die Ausbildung von Stereoisomeren der Form e.e.e.e.a.a begünstigt ist, war bei der Addition von Chlorjod an das II-Isomere ebenfalls mit der bevorzugten Ausbildung von e.e.e.e.a.a-Formen zu rechnen.

Z. B. haben wir bei der Addition von Chlor an II die Isomeren  $\alpha$ - und  $\gamma$ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan im Verhältnis 9:1 erhalten<sup>6)</sup>. Die Tatsache, daß von den beiden I-Isomeren nicht etwa eines als Hauptprodukt, sondern beide in vergleichbarer Menge entstehen, ließ vermuten, daß *beide* eine Sessel-Konfiguration e.e.e.e.a.a haben: Tab. 1, Spalte 1, lfd. Nr. 1 und 2. Mit der Ausbildung der in Tab. 1, Spalte 1, unter lfd. Nr. 3 und 6 genannten e.e.a.e.a.a-Formen war kaum zu rechnen, da  $\zeta$ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan [1e2e3a4e5a6a(Cl)] bei der Chlorierung von II in noch viel geringerer Menge als  $\gamma$ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan (Gammexan [1e2e3e4a5a6a(Cl)] entsteht<sup>7)</sup>. Für das Vorliegen von 2 e.e.e.e.a.a-Formen in den I-Isomeren sprechen auch die Dipolmomentmessungen:  $\alpha$ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan ([1e2e3e4e5a6a(Cl)] besitzt das Moment 2.20 D<sup>8)</sup>. Zwischen den beiden e.e.e.e.a.a-Formen ließ sich auf Grund der Halogenaustauschversuche: Jod gegen Chlor eine Entscheidung treffen, da nur aus *einer* der beiden beim Halogenaustausch unter gleichzeitigem Konfigurationswechsel  $\gamma$ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan [1e2e3e4a5a6a(Cl)] entstehen kann [Tab. 1, lfd. Nr. 1, Spalte 2], das auf Grund seiner insektiziden Wirksamkeit sehr leicht nachweisbar ist. Es war dies I vom Schmp.  $120^{\circ}$ ,

<sup>4)</sup> Ohne Berücksichtigung der Spiegelbilder, vgl. R. RIEMSCHNEIDER, Z. Naturforsch. **10b**, 189 [1955], Tab. 2, lfd. Nr. 15.

<sup>5)</sup> R. RIEMSCHNEIDER, O. MATER und P. SCHMIDT, XIX. Mitteil., Mh. Chem. **84**, 1234 [1953].

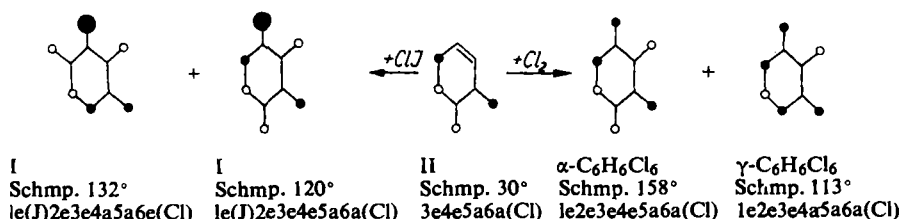
<sup>6)</sup> R. RIEMSCHNEIDER, Mh. Chem. **83**, 394 [1952].

<sup>7)</sup> R. RIEMSCHNEIDER, M. SPÄT, W. RAUSCH und E. BÖTTGER, Mh. Chem. **84**, 1068 [1953].

<sup>8)</sup> Y. MORINO, I. MIYAGAWA und T. OIWA, Bot. Kag. **15**, 181 [1950]; C. A. **1951**, 916.

das somit die Konfiguration  $1e(J)2e3e4e5a6a(Cl)$  hat. I vom Schmp.  $132^\circ$  muß dann die Konfiguration  $1e(J)2e3e4a5a6e(Cl)$  zugeordnet werden.

Addition von Chlorjod und Chlor an  $\alpha$ -3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (II)<sup>3)</sup>



Tab. 1. 1-Jod-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexan-Konfigurationen aus  $\alpha$ -3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexen-(1)[ $3e4e5a6a(Cl)$ ] (Spalte 1) und daraus beim Halogen austausch und/oder Konfigurationswechsel zu erwartende 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexane (Spalte 2)

Nr.	1		2	
	1-Jod-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexan-Sessel-Konfigurationen aus $3e4e5a6a(Cl)$ und Chlorjod		1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexane Sessel-Konfigurationen	Isomere
	1 (J) 2.3.4.5.6(Cl)		1.2.3.4.5.6(Cl)	
1	e	e.e.e.a.a	e.e.e.e.a.a	$\alpha$
			e.e.e.a.a.a	$\gamma$
2	e	e.e.a.a.e	e.e.e.e.a.a	$\alpha$
			e.e.a.e.a.a	$\zeta$
3	e	a.e.e.a.a	e.e.a.e.a.a	$\zeta$
			e.e.e.e.a.a	$\alpha$
4	e	e.e.a.a.a	e.e.e.a.a.a	$\gamma$
			e.e.e.e.a.a	$\alpha$
5	a	e.e.e.a.a	e.e.e.e.a.a	$\alpha$
			e.e.e.a.a.a	$\gamma$
6	a	e.e.a.a.e	e.e.e.e.a.a	$\alpha$
			e.e.a.e.a.a	$\zeta$

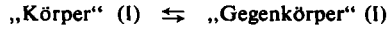
In Übereinstimmung damit steht die Bildung eines optisch aktiven Reaktionsproduktes bei der Behandlung der I-Isomeren mit *l*-Brucin; alle bisher bekannten 1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexane der Sessel-Konfiguration e.e.e.e.a.a bilden mit *l*-Brucin ein optisch aktives Reaktionsprodukt (Tab. 4). Allerdings ist dies im Falle der I-Isomeren kein eindeutiger Beweis, da 24 der 64 theoretisch möglichen Sessel-Konfigurationen von I asymmetrisch sind.

Über Versuche zur Isolierung eines dem Gammexan entsprechenden I-Isomeren (Tab. 1, Spalte 1, lfd. Nr. 4) wird an anderer Stelle berichtet werden. Ein derartiges Gammexan-Analoges (Tab. 3, lfd. Nr. 16) hätte Interesse im Zusammenhang mit dem von uns bearbeiteten Problem von „Konfiguration und Wirkung“ als Beispiel für eine Konfiguration, die in ihrem räumlichen Bau dem Gammexan entspricht, aber bei

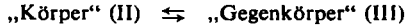
Conversion *nicht* wie Gammexan (Tab. 3, lfd. Nr. 6) in sich selbst übergeht: vgl. Tab. 3, letzte Spalte, und Tab. 2.

Tab. 2. Möglichkeiten für das Ergebnis einer gedachten Conversion der Sessel-Konfigurationen von Cyclohexan-Substitutionsprodukten<sup>1)</sup>

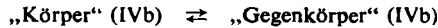
Überführung einer *symmetrischen* Sessel-Konfiguration  
in sich selbst:



in eine andere symmetrische Sessel-Konfiguration:



Überführung einer *asymmetrischen* Sessel-Konfiguration  
in sich selbst:

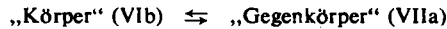
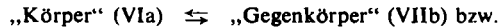


in eine andere asymmetrische Sessel-Konfiguration:

a) „Körper“ und „Gegenkörper“ sind Bild und Spiegelbild des gleichen Antipodenpaares:



b) „Körper“ und „Gegenkörper“ sind Bild und Spiegelbild verschiedener Antipodenpaare:



Tab. 3. Theoretisch mögliche Sessel-Konfigurationen von 1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexanen aus  $\alpha$ -3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) ( $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>)

Lfd. Nr.	Addition an $\alpha$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (II) von	1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexane aus $\alpha$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> [II = 3e4e5a6a(Cl)] Summen- formel	theoretisch mögliche Sessel- Konfigurationen ohne Auf- schreibung der „Gegenkörper“	Konversionsmöglichkeit der Sessel-Konfigurationen e.e.e.a.a.a gemäß Tab. 2
1	F <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1e2e3a4a(Cl)5e6e(F)*	Va $\rightleftharpoons$ Vb
2			1e2e3a4a(Cl)5e6a(F)*	
3			1e2e3a4a(Cl)5a6e(F)*	
4	Cl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	1e2e3e4e5a6a(Cl)* = $\alpha$	I $\rightleftharpoons$ I
5			1e2e3a4e5a6a(Cl)* = $\zeta$	
6			1e2e3e4a5a6a(Cl) = $\gamma$	
7	Br <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	1e2e(Br)3e4e5a6a(Cl)*	Va $\rightleftharpoons$ Vb
8			1e2a(Br)3e4e5a6a(Cl)*	
9			1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl)*	
10	ClBr	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> Br	1e(Br)2e3e4e5a6a(Cl)*	VIa $\rightleftharpoons$ VIIb, VIb $\rightleftharpoons$ VIIa
11			1e(Br)2e3e4a5a6e(Cl)*	
12			1e(Br)2e3e4a5a6a(Cl)*	
13			1e(Br)2a3e4e5a6a(Cl)*	
14	ClJ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> J	1e(J)2e3e4e5a6a(Cl)*	VIa $\rightleftharpoons$ VIIb, VIb $\rightleftharpoons$ VIIa
15			1e(J)2e3e4a5a6e(Cl)*	
16			1e(J)2e3e4a5a6a(Cl)*	
17			1e(J)2a3e4e5a6a(Cl)*	

Durch Addition von Chlorjod und Bromjod an einige 4,5-Dihalo-cyclohexene erhielten wir:

- 1-Jod-2,4,5-trichlor-cyclohexan (III) vom Schmp. 130°,
- 1-Jod-2-brom-4,5-dichlor-cyclohexan (IV) vom Schmp. 138°,
- 1-Jod-2-chlor-4,5-dibrom-cyclohexan (V) vom Schmp. 144°,
- 1-Jod-2,4,5-tribrom-cyclohexan (VI) vom Schmp. 161°.

III und IV wurden durch Addition äquivalenter Mengen von Chlorjod bzw. Bromjod an 4,5-Dichlor-cyclohexen-(1) vom Schmp. 43–44°, V und VI unter entsprechenden Bedingungen durch Addition von Chlorjod bzw. Bromjod an 4,5-Dibrom-cyclohexen-(1) vom Schmp. 35° hergestellt. III, IV und VI kristallisieren in Nadeln, V in Prismen. Die *Stellung* der Halogenatome in den vier 1,2,4,5-Tetraheterohalo-cyclohexanen ergibt sich aus ihrer Entstehung. Aus sämtlichen vier Tetraheterohalocyclohexanen konnte durch Zinkstaubbehandlung Cyclohexadien-(1,4) erhalten werden, identifiziert als  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174°. III ist 1e(J)2e4a5a (Cl), IV 1e(J)2e(Br)4a5a(Cl)<sup>9)</sup>.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit, Frä. URSULA RAU für ihre Mitarbeit (Tab. 4) bestens gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Herstellung von 1-Jod-2,3,4,5,6-pentachlor-cyclohexanen (I) aus  $\alpha$ -3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1) (II)*

In einer Schmelze von 5.5 g II vom Schmp. 30–31° (0.025 Mol) wurden zunächst 0.5 g Jod gelöst und dann in sie 4 g (0.025 Mol) geschmolzenes *Chlorjod*, das, wie unten beschrieben, hergestellt worden war, schnell eingetragen. Die in einem Reagenzglas befindliche Mischung erwärmte sich dabei auf ca. 70°. Dann wurde zunächst im Wasserbad 2 Stdn. auf 40° gehalten, wobei das Gemisch vollständig erstarrte, und schließlich langsam auf 100° erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reagenzglas zerschlagen und die stark mit freiem Jod durchsetzte Kristallmasse in einer offenen Schale auf dem Wasserbad erhitzt, bis das Jod verdampft war. Das farblose Produkt wurde aus 45 ccm Chloroform umkristallisiert. Aus dem dabei ausfallenden Kristallisat erhielten wir durch einmaliges Umkristallisieren aus 30 ccm Methanol 1.8 g I vom Schmp. 132°.



Die nach dem Eindampfen der Chloroform-Mutterlauge zurückbleibenden Kristalle (4.3 g) wurden aus 30 ccm und dann aus 10 ccm Methanol umkristallisiert: 2 g I vom Schmp. 120° Gesamtausbeute 3.8 g (40% d. Th.).



Eine Vergrößerung des obigen Ansatzes auf 27.5 g II und 20 g Chlorjod erwies sich nicht als zweckmäßig, da die Reaktion zu heftig wurde und wegen der Dickflüssigkeit des Reaktionsgemisches nicht durch Rühren gemäigt werden konnte. Zur Herstellung von 25 g  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_5\text{J}$  haben wir fünfmal je 5.5 g II und 4 g Chlorjod umgesetzt.

*Chlorjod*: In 70 g flüssiges *Chlor* wurden bei –60° in Portionen zu je 5 g langsam 127 g festes, gepulvertes *Jod* eingetragen. Der Inhalt wurde fest und war von gelber Farbe. Das

<sup>9)</sup> R. RIEMSCHEIDER, Angew. Chem. 67, 588 [1955].

Gefäß wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei das überschüss. Chlor verdampfte und der Kolbeninhalt flüssig wurde. Die Flüssigkeit wurde langsam tiefrot. Nachdem sie 2 Stdn. im Wasserbad auf 50° erwärmt worden war, wurde sie im Eisschrank zur Kristallisation gebracht. Die entstandenen roten Nadeln schmolzen bei 27°:  $\alpha$ -Chlorjod. Wenn die Vertreibung des überschüss. Chlors durch Erwärmen der Mischung unvollständig erfolgt, entsteht das gelbe Jodtrichlorid, das bei der Umsetzung mit ungesättigten Verbindungen z. T. Dichlorderivate bildet. Jodtrichlorid läßt sich durch Hinzufügen der entspr. Menge Jod leicht in Chlorjod umwandeln.

*Einwirkung von HCl auf 1-Jod-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexane (I)*

a) 1 g I vom Schmp. 120° wurde in 100 ccm n-Butanol 18 Stdn. unter gleichzeitigem Einleiten von HCl (3 Blasen/Sek. bei 3 mm lichter Weite des Einleitungsrohres) rückfließend erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei braun. Dann wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Vertreibung von Jod über Nacht im Exsikkator über NaOH aufbewahrt. Der Rückstand wurde in 100 ccm frischem n-Butanol gelöst und unter den gleichen Bedingungen wie oben 18 Stdn. mit HCl behandelt und aufgearbeitet. Nach einer entsprechenden dritten HCl-Behandlung wurde der nach Eindampfen und Entfernen elementaren Jods erhaltene Rückstand aus 8 ccm Methanol umkristallisiert und der Rückstand der methanol. Mutterlaugen auf insektizide Wirksamkeit geprüft. Es wurde im Petrischalen-Filtertest unter Verwendung von Kornkäfern (*Calandra granaria*) eine Wirksamkeit gefunden, die 10% Gammexan entspricht.

b) 1 g I vom Schmp. 132° wurde in je 100 ccm Isohexanol von Sdp. 142° 3 mal je 18 Stdn., wie unter a) beschrieben, mit HCl behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde aus 8 ccm Methanol umkristallisiert und der Rückstand der methanol. Mutterlauge wie oben auf insektizide Wirksamkeit geprüft: Unwirksam.

*Addition von Chlorjod und Bromjod an Dihalocyclohexene*

a) *Chlorjod an 4.5-Dichlor-cyclohexen-(I)*: Zu einer Lösung von 1 g 4.5-Dichlor-cyclohexen-(I) (Schmp. 43°) in 30 ccm Eisessig wurde in 10 Min. eine Lösung von 1.1 g Chlorjod in 20 ccm Eisessig gegeben. Die Chlorjodfarbe verschwand nur langsam. Nach 1 Stde. begann die Ausscheidung von Nadeln. Am nächsten Tag wurde abgesaugt und die Mutterlauge mit 100 ccm Wasser versetzt, wobei nochmals so viel Kristalle isoliert wurden wie beim Absaugen. Durch Umkristallisation der vereinigten Kristallisate aus 15 ccm Methanol und dann aus 10 ccm Methanol erhielten wir 0.5 g 1-Jod-2.4.5-trichlor-cyclohexan (III) vom Schmp. 130°. Ausb. 24% d.Th.



b) *Bromjod an 4.5-Dichlor-cyclohexen-(I)*: Aus 0.5 g 4.5-Dichlor-cyclohexen-(I) in 15 ccm Eisessig und einer Lösung von 0.4 g Jod, 0.25 g Brom in 12 ccm Eisessig wurden beim Arbeiten, wie unter a) angegeben, 0.3 g 1-Jod-2-brom-4.5-dichlor-cyclohexan (IV) vom Schmp. 138° erhalten.



c) *Chlorjod an 4.5-Dibrom-cyclohexen-(I)*: Einer Lösung von 1 g 4.5-Dibrom-cyclohexen-(I) (Schmp. 35°) in 30 ccm Eisessig ließ man 0.7 g Chlorjod in 20 ccm Eisessig zutropfen. Nach 2 Stdn. begann die Kristallabscheidung. Nach 18 Stdn. wurden 120 ccm Wasser hinzugefügt und der Kristallbrei abgesaugt. Durch Umkristallisation aus 50 ccm Methanol erhielten wir 0.6 g 1-Jod-2-chlor-4.5-dibrom-cyclohexan (V) vom Schmp. 144°. Aus der methanol. Mutterlauge ließen sich noch 0.3 g V gewinnen. Ausb. an V 52% d. Th.



d) *Bromjod an 4.5-Dibrom-cyclohexen-(1)*: In entsprechender Weise stellten wir aus 1 g *4.5-Dibrom-cyclohexen-(1)* und 0.53 g *Jod* + 0.33 g *Brom* ein Reaktionsprodukt her, das aus Methanol umkristallisiert wurde. Wir erhielten *1-Jod-2.4.5-tribrom-cyclohexan* vom Schmp. 140° und vom Schmp. 161°.

$C_6H_3Br_3J$  (446.9) Ber. J 28.4 Gef. J 27.8 (Schmp. 140°)

Ber. J 28.4 Gef. J 27.9 (Schmp. 161°)

e) *3.6-Dibrom-cyclohexen-(1)* (Schmp. 109°) reagierte unter den angegebenen Bedingungen in Eisessig und Chloroform nicht mit Chlorjod. Ebenso nicht die 1.3.4.5.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-Isomeren.

Tab. 4. Einwirkung von *l*-Brucin auf  $\alpha$ -1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexane [e.e.e.e.a.a]

Lfd. Nr.	$\alpha$ -1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexan Konfiguration	Schmp.°C	g	<i>l</i> -Brucin g	Aceton ccm	Zeit Std.	Drehung in Grad
1	e.e.e.e.a.a(Cl)	158	0.5	3.0	50.0	6.0	--0.11
2	e.e.e.e.a.a(Br)	217	0.25	1.5	47.5	2.0	--0.11
3	e.e(Br)e.e.a.a(Cl)	166	0.5	3.0	50.0	6.0	--0.30
4	e.e.e.e (Br)a.a.a(Cl)	203	0.5	3.0	50.0	1.0	--0.12
5	e (J)e.e.e.a.a(Cl)	120	0.25	1.5	25.0	50	--0.47
6	e (J)e.e.a.a.e(Cl)	132	0.25	1.5	25.0	50	--0.47

0.25 bzw. 0.5 g des in Tab. 4 genannten  $\alpha$ -1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexans wurden in so viel ccm Aceton gelöst, daß nach Zugabe von 1.5 bzw. 3.0 g *l*-Brucin in 12.5 bzw. 25.0 ccm Aceton (+3 Tropfen Wasser) das angegebene Endvolumen erreicht wurde. Im Thermostaten wurde bei 25° gehalten. Nach den angegebenen Zeiten wurde mit 25 bis 30 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgestoppt, wobei sich das ausgefallene Hydrochlorid wieder löste. Nachdem quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt worden war, wurde mit 25 ccm Äther p. a. ausgeschüttelt und die äther. Lösung nach Trennen zweimal mit 20 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgewaschen. Nach 2stdg. Trocknen über 1–2 g CaCl<sub>2</sub> wurde in ein 100-ccm-Becherglas gefüllt und offen stengelassen, bis der Äther abgedunstet war. Der Rückstand wurde in Äther bzw. Äther-Aceton (1:1) gelöst, und zwar lfd. Nr. 1 in 20 ccm Äther-Aceton, lfd. Nr. 2 in 10 ccm Äther-Aceton, lfd. Nr. 3 und 4 in 10 ccm, lfd. Nr. 5 und 6 in 5 ccm Äther und dann davon 1.5 ccm im 1-dm-Rohr polarimetriert. — Vgl. auch XV. Mittel.: R. RIEMSCHEIDER und W. STUCK, Z. analyt. Chem. 136, 115 [1952].