

carbonat in 35 cm³ Wasser, erhitzte 20 Std. auf ca. 65° und dann 5 Std. auf ca. 90° am Rückfluss. Nach Erkalten schieden sich 2,5 g Xanthion ab. Das eingeeengte Filtrat ergab bei Wasserzusatz 1,7 g einer Mischung von Xanthon und Xanthion. Beim Ansäuern des Filtrats hiervon mit konz. HCl erhielt man 100 mg eines braunen Produkts. Es wurde in 2-n. NaOH gelöst, filtriert, das Filtrat mit Tierkohle gelinde erwärmt, filtriert und mit HCl angesäuert. Aus Alkohol-Wasser kristallisierte die so erhaltene Substanz in farblosen Nadeln vom Smp. 301,5° (Zers.). Reinausbeute 20 mg (0,3% d. Th.).

3,132 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N₂ (25°, 749 mm)

C₁₅H₁₀O₃N₂ Ber. N 10,52 Gef. N 10,49%

c) Aus Xanthion (II) in verdünntem Alkohol im Rohr. Eine Suspension von 2,5 g Xanthion, 2,3 g KCN und 5 g Ammoniumcarbonat in 30 cm³ 50-proz. Alkohol wurde im Bombenrohr 3 Std. auf 75° und dann 20 Std. auf 105° erwärmt. Der Rohrinhalt wurde in 200 cm³ 2-n. NaOH gegossen usw. (siehe oben). Ausbeute an Hydantoin III 150 mg (4,8% d. Th.), Smp. über 290° (Zers.).

4,398 mg Subst. gaben 10,96 mg CO₂ und 1,47 mg H₂O

2,370 mg Subst. gaben 0,223 cm³ N₂ (23°, 751 mm)

C₁₅H₁₀O₃N₂ Ber. C 67,66 H 3,79 N 10,52%

Gef. „ 68,01 „ 3,74 „ 10,72%

d) Aus Xanthion (II) in Acetamid. 5 g Xanthion wurden in 100 g flüssigem Acetamid suspendiert und mit 4,5 g KCN und 14 g Ammoniumcarbonat versetzt. Die Mischung wurde im Autoklav 30 Std. auf 100–110° erwärmt und dann, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Reinausbeute an Hydantoin III 0,8 g (13% d. Th.), Smp. 310° (Zers.), Misch-Smp. mit dem unter a) beschriebenen Produkt ohne Depression.

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

Zusammenfassung.

Spirocyclo-xanthenyl-(9)-hydantoin-(5') wurde ausgehend von Xanthon oder von Xanthion synthetisiert.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

48. Chloration du cyclohexane.

Un nouvel isomère de l'hexachlorocyclohexane

par Roland Jaunin et Angélo Germano.

(17 XII 51)

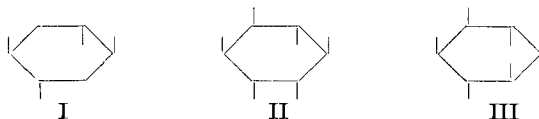
On sait que l'addition de chlore au benzène donne un mélange d'hexachlorocyclohexanes, dont on a pu isoler jusqu'à maintenant cinq stéréoisomères: α , β , γ , δ et ε . A la suite des travaux de Bastiansen, Ellefsen & Hassel¹⁾, leurs configurations semblent actuellement bien établies.

D'autre part, il est également possible d'obtenir des hexachlorocyclohexanes par photochloration du cyclohexane. Du mélange

¹⁾ Research (London) 2, 248 (1949).

huileux ainsi obtenu, *Sabatier & Mailhe*¹⁾ isolèrent dès 1903 un composé cristallin dénommé isomère ζ en 1947 par *O. Bastiansen & O. Hassel*²⁾. La constitution de l'isomère ζ est encore discutée, mais un fait semble certain, c'est que ce composé n'est pas un stéréoisomère des hexachlorocyclohexanes obtenus à partir du benzène et qu'il est caractérisé en particulier par la présence de deux groupes CCl_2 ³⁾⁴⁾; la répartition des six atomes de chlore dans le cycle hexagonal est ainsi asymétrique.

Le présent travail avait pour but d'examiner s'il est possible d'obtenir par chloration du cyclohexane des hexachlorocyclohexanes symétriques identiques aux produits d'addition du chlore au benzène. Toutefois, afin de simplifier le problème, nous avons commencé par chlorer le tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane de F. 173–174° qui peut être isolé facilement des produits de chloration du cyclohexane. Ce composé possède la configuration spatiale I, qui a été déterminée par *O. Hassel & E. Wang Lund*⁵⁾.



En comparant la structure I avec celles qui sont admises pour les hexachlorocyclohexanes α (II) et γ (III), on voit que dans ces trois composés les atomes de chlore 1, 2, 4 et 5 occupent les mêmes positions relatives. Par conséquent, si par chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane de F. 173–174° deux nouveaux atomes de chlore entrent en position 3 et 6, il se formera un hexachlorocyclohexane symétrique identique soit au dérivé α , soit au dérivé γ ⁶⁾⁷⁾.

En réalité, aucun des isomères symétriques α , β , γ , δ ou ϵ n'a pu être isolé jusqu'à maintenant du produit de la chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane de F. 173–174°. Par contre, nous avons réussi à en isoler, par chromatographie sur charbon activé, deux nouvelles substances: a) un hexachlorocyclohexane de F. 108–109° et b) un heptachlorocyclohexane de F. 117–118°. Il semble donc probable que les nouveaux atomes de chlore se fixent de préférence sur les atomes de carbone déjà chlorés. L'hexachlorocyclohexane isolé serait ainsi de type asymétrique comme l'isomère ζ .

¹⁾ Ann. chim. [8] **10**, 534 (1907).

²⁾ Acta Chem. Scand. **1**, 683 (1947).

³⁾ R. Riemschneider & G. Ottmann, Z. Naturforsch. **5b**, 246, 307 (1950).

⁴⁾ Calingaert, Kolka & Orloff, Am. Soc. **73**, 2359 (1951).

⁵⁾ Acta Chem. Scand. **3**, 203 (1949); Acta Cryst. **2**, 309 (1949).

⁶⁾ En outre, on pourrait envisager théoriquement la formation d'un nouveau stéréoisomère contenant quatre atomes de chlore polaires; son existence nous semble, de ce fait, peu vraisemblable.

⁷⁾ Ce raisonnement n'est évidemment valable que si la chloration ne s'accompagne pas d'une isomérisation.

Afin de caractériser le nouvel isomère hexachloré, nous l'avons soumis à une déhydrochloruration en milieu de potasse alcoolique. Une analyse du chlore ionisé a montré qu'il s'était formé trois molécules d'acide chlorhydrique par molécule engagée. D'autre part, le produit de la déhydrochloruration s'est révélé être du trichloro-1,2,4-benzène; nous avons en effet caractérisé ce composé sous forme de dérivés nitré et dinitré que nous avons par ailleurs préparés à partir d'un échantillon de trichloro-1,2,4-benzène authentique.

D'après des essais préliminaires effectués sur *Musca domestica*, le nouvel hexachlorocyclohexane ne présente pas d'action insecticide notoire.

Alors que ce travail était déjà avancé, nous avons appris que *R. Riemschneider & G. Ottmann*¹⁾ avaient également entrepris l'étude de la chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane de F. 173—174°; ces auteurs ont obtenu par une série de distillations et de cristallisations fractionnées un nouvel hexachlorocyclohexane de F. 109—111°, qui est probablement identique au nôtre (F. 108—109°); ils ont également isolé deux nouveaux heptachlorocyclohexanes de F. 109—111° et 124—125°. Notre méthode de séparation par chromatographie nous semble cependant plus avantageuse, parce qu'elle permet d'obtenir un rendement beaucoup plus élevé en isomère hexachloré.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par le Mikroanalytisches Laboratorium A. Peisker-Ritter, Brugg.

1. *Tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane* F. 173—174°²⁾. On fait passer un courant de chlore dans une solution de 100 cm³ de cyclohexane dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone exempt de soufre, maintenue à 20° sous agitation énergique. Le ballon à réaction est muni intérieurement d'une lampe «plongeante» à rayons UV. de 350 watt³⁾ dont la partie active se trouve juste à la surface du liquide. Le dérivé tétrachloré cristallise et on arrête la chloration après l'introduction de 280 g de chlore (durée: 7—8 h.). Après neutralisation de l'acide chlorhydrique par une lessive de soude caustique, on filtre et lave à l'alcool méthylique. Rendement: 20—22 g de produit brut. Après deux recristallisations dans du dioxanne dilué, le dérivé tétrachloré fond à 173—174°.

2. *Chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane* F. 173—174°. 5 g de tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane sont mis en suspension dans 200 cm³ de tétrachlorure de carbone exempt de soufre contenus dans un ballon muni d'un agitateur et d'une lampe «plongeante» à rayons UV.³⁾ dont la partie active se trouve à 2 cm au-dessus de la surface du liquide. La température est maintenue à 10—13° et l'on fait passer un courant lent de chlore provenant de la décomposition de 4 g de permanganate de potassium par 30 cm³ d'acide chlorhydrique d = 1,12. La chloration dure 2 heures, après quoi la solution claire est agitée avec une lessive de soude caustique, puis avec de l'eau. Le tétrachlorure de carbone est ensuite éliminé au bain-marie et le résidu distillé sous 12 mm; on retient la fraction passant entre 155 et 175° (5,5—6,0 g) constituée par une huile claire non cristallisable.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ A part le récent travail de *R. Riemschneider & G. Ottmann* (loc. cit.), nous n'avons trouvé dans la littérature aucune donnée précise concernant la préparation de ce produit.

³⁾ Labor-Tauchlampe S 81, *Quarzlampen Gesellschaft MBH*, Hanau.

On dissout 1,0 g de ce produit huileux dans 10 cm³ d'éther de pétrole et chromatographie sur 30 g de Carbo adsorbens Ph.H.V. pulvis, préalablement dégazé par ébullition à reflux avec de l'éther de pétrole pendant deux heures. On élue à l'éther de pétrole (Eb. 40–60°) et recueille des fractions de 20 cm³.

Fraction n°	cm ³ d'éluant	Résidu	
		mg	habitus
1—9	180	—	—
10	20	14,2	crist. F. 100—104°
11	20	25,6	crist. F. 106—107°
12	20	21,4	crist. F. 95—100°
13	20	16,1	crist. + huile
14	20	16,9	amorphe
15	20	26,7	amorphe
16	20	32,2	amorphe
17	20	29,1	amorphe
18	20	26,9	amorphe
19—20	40	26,8	huile

Substance A: Les fractions 10—13 donnent par recristallisation dans de l'alcool méthylique légèrement dilué 64 mg d'un produit se présentant en aiguilles incolores de F. 108—109° (corr.)¹⁾ et qui se révèle à l'analyse comme étant un hexachlorocyclohexane.

6,519 mg subst. ont donné 5,970 mg CO₂ et 1,117 mg H₂O

3,744 mg subst. ont donné 11,084 mg AgCl

C₆H₆Cl₆ Calculé C 24,78 H 2,08 Cl 73,15%
(290,85) Trouvé „ 24,99 „ 1,92 „ 73,23%

Substance B: Les fractions 14—18 sont chromatographiées à nouveau sur 8 g de Carbo adsorbens Ph.H.V., l'éther de pétrole servant d'éluant. On réunit les résidus solides fondant entre 105 et 115° et recristallise dans de l'alcool méthylique dilué. On obtient ainsi de fines aiguilles incolores fondant à 117—118° (corr.). Il s'agit vraisemblablement d'un heptachlorocyclohexane.

5,987 mg subst. ont donné 18,520 mg AgCl

C₆H₅Cl₇ (325,30) Calculé Cl 76,30% Trouvé Cl 76,52%

3. *Déhydrochloruration de l'hexachlorocyclohexane de F. 108—109°.* 100 mg du nouvel isomère hexachloré sont dissous dans 1 cm³ d'éthanol absolu et additionnés de 1 cm³ d'une solution à 10% de potasse caustique dans l'éthanol absolu. On chauffe 30 min. au bain-marie à reflux. On ajoute ensuite 2 cm³ d'éther glacé, filtre le précipité de chlorure de potassium et le lave avec 8 cm³ d'éther glacé. Le filtrat et l'éther de lavage sont neutralisés par 4 gouttes d'acide acétique glacé et évaporés à sec au bain-marie. Le résidu est transformé directement en dérivé nitré (voir ci-dessous).

Le chlorure de potassium resté sur le filtre est dissous dans 50 cm³ d'eau, et la solution neutre ainsi obtenue titrée selon *Fajans* par le nitrate d'argent en présence de dichloro-fluorescéine. 9,75 cm³ AgNO₃ 0,1-n. ont été consommés.

C₆H₆Cl₆ (290,85) Calculé Cl «mobile» (élim. de 3 HCl) 36,6% Trouvé Cl «mobile» 34,6%

Nitrotrichlorobenzène: le résidu de la déhydrochloruration est additionné de 0,5 cm³ d'acide nitrique d = 1,52 et chauffé 5 min. à reflux au bain-marie. Le dérivé nitré est ensuite précipité par addition d'un peu de glace. Rendement: 36 mg d'un produit gris clair, F. 51—53°. Par recristallisation dans de l'éthanol dilué, on obtient de fines aiguilles

¹⁾ F. de l'hexachlorocyclohexane de *R. Riemschneider & G. Ottmann*: 109—111°.

identiques au nitro-5-trichloro-1,2,4-benzène préparé d'après *Gunther & Blinn*¹⁾ à partir d'un échantillon de trichloro-1,2,4-benzène authentique (F. des deux échantillons et de leur mélange: 55—57°).

Dinitrotrichlorobenzène: on chauffe 1 h. à reflux 29 mg de nitrotrichlorobenzène obtenu précédemment, avec 0,2 cm³ d'acide nitrique $d = 1,52$ et 0,2 cm³ d'acide sulfurique conc. Par dilution avec de la glace, il précipite 31 mg d'un produit jaune clair F. 97—100°. Le dérivé dinitré est recristallisé dans l'éthanol, F. 102—103° comme le dinitro-3,5-trichloro-1,2,4-benzène¹⁾; il en est de même pour le mélange des deux substances.

Nous exprimons à M. le Professeur *H. Goldstein* notre vive reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a témoigné au cours de nos recherches.

RÉSUMÉ.

Un nouvel hexachlorocyclohexane et un nouvel heptachlorocyclohexane ont été isolés par chromatographie des produits de chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane de F. 173—174°.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

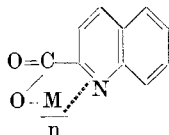
49. Étude analytique de l'acide quinaldique I²⁾

par **Paul-E. Wenger, Denys Monnier et Liliane Epars.**

(22 XII 51)

Ray et ses collaborateurs furent les premiers à étudier cet acide, en tant que réactif analytique³⁾.

Assez soluble dans l'eau, il cristallise avec deux molécules de celle-ci, qui sont éliminées par chauffage à 100°. Il se décarboxyle facilement et possède un caractère amphotère. L'acide quinaldique donne, avec certains métaux lourds, des précipités cristallins auxquels on attribue la formule suivante⁴⁾:



¹⁾ Am. Soc. **69**, 1215 (1947).

²⁾ Première communication; la communication II suivra dans un prochain fascicule.

³⁾ *Ray & Gupta*, Mikroch. **17**, 14 (1935); *Ray & Sarkar*, Mikroch. **27**, 64—66 (1939); *Ray & Bose*, Mikroch. **17**, 11—13 (1935); **18**, 89—91 (1935); Z. Anal. Ch. **95**, 400 (1935); *Ray & Majundar*, Z. Anal. Ch. **100**, 324 (1935); *Ray & Dutt*, Z. Anal. Ch. **115**, 265 (1939); *Flagg & Clure*, Am. Soc. **65**, 2346 (1943); *Flagg & Vanas*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 436 (1946); *J. Flagg*, Organic Reagents, 247—255 (éd. 1948). — *Zan'ko & Butenko*, Khim. Referat Zhur. **2**, No. 3, 73 (1939).

⁴⁾ *Majunder*, Analyst **68**, 242 (1943); *Shennan*, Analyst **64**, 14 (1939); *Dutt*, J. Indian Chem. Soc. **14**, 572 (1937); *Cambi & Cagnasso*, G. **63**, 767 (1933).