

SUMMARY.

Partial alkaline hydrolysis of polygalacturonic acid methyl ester gives products in which the COOH- and COOCH_3 -groups are distributed alternatively along the chain molecule. Partial enzymatic hydrolysis, on the other hand, gives products in which the COOH- and COOCH_3 -groups, respectively, are grouped together in blocks.

These partial methyl esters of polygalacturonic acid were reacted with diamines to give polyampholytes with a different distribution pattern of COOH- and NH_2 -groups along the chain molecule.

The polyampholyte prepared with ethylene diamine and displaying an alternating distribution of COOH- and NH_2 -groups is water insoluble at pH 2 to 8. It migrates to the anode in strongly alkaline and to the cathode in strongly acidic solution. The solutions of the polyampholyte are rather stable towards electrolytes.

The polyampholytes with blockwise distribution of the COOH- and NH_2 -groups, respectively, are soluble only at high pH values and show almost no electrophoretic migration. In solution they are very sensitive towards electrolytes.

Decreasing the ratio $-\text{COOH-}/-\text{NH}_2$ favors the solubility at lower pH values.

The long side chains of the hexamethylene diamine derivatives make these polyampholytes less sensitive towards electrolytes and more soluble in water.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

210. Pentachlorocyclohexanes par chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane F. 174⁰

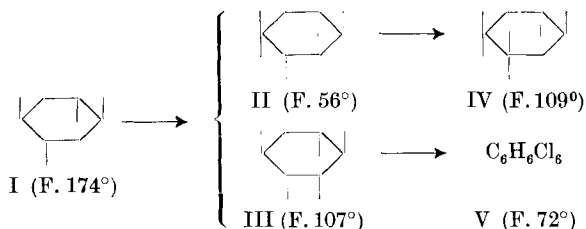
par Roland Jaunin et Angelo Germano.

(3 X 55)

Tandis qu'on connaît de nombreux exemples de di-, tri-, tétra- et hexachlorocyclohexanes, aucun pentachlorocyclohexane n'a été décrit dans la littérature. Ayant précédemment étudié la chloration du tétrachloro-1,2,4,5-cyclohexane F.174⁰ (I) en vue d'obtenir des hexachlorocyclohexanes¹⁾, nous nous sommes proposé dans le présent travail de limiter la chloration du dérivé tétrachloré I au stade des pentachlorocyclohexanes. Nous y sommes parvenus en traitant le composé I par le chlorure de sulfuryle en présence de lumière UV., obtenant ainsi un mélange dont nous avons pu séparer, par chromatographie sur charbon activé, deux pentachlorocyclohexanes F. 56⁰ (II) et F. 107⁰ (III).

¹⁾ Helv. 35, 392 (1952).

*O. Hassel & E. Wang Lund*¹⁾ ayant établi que la configuration du dérivé tétrachloré I est 1p2p4e5e, la chloration de ce composé ne peut conduire qu'aux deux pentachlorocyclohexanes de structures 1ep2p4e5e et 1p2p3e4e5e; les deux dérivés pentachlorés II et III doivent donc nécessairement avoir ces configurations. Afin de savoir quelle structure attribuer à chaque composé, nous avons transformé l'un et l'autre en hexachlorocyclohexanes. Le dérivé F.56° a donné principalement l'hexachlorocyclohexane F.109° (IV) identique au produit obtenu par chloration directe du dérivé tétrachloré I; le dérivé F.107°, par contre, a fourni une huile dont nous n'avons pu isoler qu'une quantité minime d'un nouvel hexachlorocyclohexane F.72° (V). Or, la configuration du composé IV, établie par *R. Riemschneider & D. Lamparsky*²⁾, est celle d'un dérivé de structure 1ep2ep4e5e. Il en résulte donc que le dérivé pentachloré F.56° a la configuration 1ep2p4e5e, et le dérivé pentachloré F.107° la configuration 1p2p3e4e5e.



Les configurations attribuées aux deux dérivés pentachlorés ont été confirmées par la détermination de leurs moments dipolaires (Tableau 1). Pour le calcul des moments théoriques, nous avons admis que le moment de la liaison C–Cl est égal à 2,0 D; nous avons, d'autre part, négligé les déformations des angles normaux de valences du C tétraédrique, ainsi que les interactions Cl–Cl et les moments des liaisons C–H³⁾. La méthode de *Günthard & Gümman*⁴⁾ a été utilisée pour la détermination expérimentale des moments dipolaires.

Tableau 1.
Moments dipolaires dans le dioxanne à 25°.

	F.	Configuration	μ calculé	μ trouvé ⁵⁾
C ₆ H ₂ Cl ₅	56°	1ep 2p 4e 5e	2,0 D	1,64 D
C ₆ H ₂ Cl ₅	107°	1p 2p 3e 4e 5e	3,6 D	2,84 D

¹⁾ Acta chem. scand. **3**, 203 (1949); Acta crystallogr. **2**, 309 (1949).

²⁾ Mh. Chem. **85**, 453 (1954).

³⁾ Cf. *E. L. Lind, M. E. Hobbs & P. M. Gross*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4474 (1950); l'exemple des hexachlorocyclohexanes, traité par ces auteurs, montre que les valeurs ainsi calculées sont généralement trop élevées.

⁴⁾ Helv. **33**, 1985 (1950).

⁵⁾ Nous remercions Monsieur le Dr *T. Gümman* de l'E.P.F., Zurich, qui a bien voulu déterminer ces moments dipolaires.

Il nous paraît intéressant de relever que le dérivé pentachloré F.107^o se forme en quantité beaucoup plus faible que le dérivé F.56^o, ce qui montre une fois de plus que dans la chloration des polychlorocyclohexanes le nouvel atome de chlore se fixe de préférence sur un atome de carbone déjà chloré. Cette règle explique également que nous n'ayons pas pu isoler d' α -hexachlorocyclohexane (1p2p3e4e5e6e) des produits de chloration du dérivé pentachloré F.107^o.

Partie expérimentale.

1. *Pentachlorocyclohexanes*. 20 g de dérivé tétrachloré I¹⁾ et 20 cm³ de chlorure de sulfuryle²⁾ sont chauffés à reflux pendant 3 h dans 30 cm³ de tétrachlorure de carbone exempt de soufre. Le chauffage est assuré par une lampe «plongeante» à rayons UV. de 350 watts³⁾ dont la partie active est appliquée contre la paroi extérieure du ballon; l'ensemble est placé à l'intérieur d'un réflecteur métallique semi-sphérique et recouvert de plaques d'aluminium⁴⁾. Après refroidissement, on détruit avec précaution le chlorure de sulfuryle en excès par du méthanol dilué. On agite ensuite avec une solution de carbonate de sodium jusqu'à disparition de la réaction acide, puis on élimine par filtration un peu de dérivé I inaltéré (4–5 g). Après avoir chassé le tétrachlorure de carbone au bain-marie, on dilue le résidu huileux avec un volume égal d'éther de pétrole et abandonne une semaine à la glacière. Une petite quantité de dérivé I se dépose encore; on filtre, élimine le solvant et distille sous 12 mm. On retient la fraction passant entre 135 et 150^o (14–15 g) constituée par un produit huileux⁵⁾.

7 g de l'huile ainsi obtenue sont dissous dans 10 cm³ d'éther de pétrole et chromatographiés sur un mélange de 60 g de Carbo adsorbens Ph. H. V. pulvis et 20 g de Celite 545, Johns-Manville. On élue à l'éther de pétrole (Eb. 40–60^o) et recueille des fractions de 50 cm³. Après élimination du solvant, les résidus sont abandonnés à la glacière.

Tableau 2.

Fraction n ^o	cm ³ d'éluant	mg	Résidu habitus
1–4	200	—	—
5	50	772	crist. F. 44–47 ^o
6	50	1356	crist. F. 43–48 ^o
7	50	699	crist. F. 42–50 ^o
8	50	428	crist. huileux
9	50	291	crist. huileux
10	50	230	huile
11–27	850	1435	crist. huileux F. 70–90 ^o
28–40	650	600	huiles

Dérivé F. 56^o. Les fractions 5–9 réunies (3,5 g) sont dissoutes dans 2–3 cm³ d'éther de pétrole bouillant. En agitant et en refroidissant lentement à –5^o, on obtient un précipité pulvérulent que l'on filtre aussitôt et lave avec très peu d'éther de pétrole glacé.

¹⁾ Helv. 35, 394 (1952).

²⁾ Un excès de chlorure de sulfuryle est nécessaire, car celui-ci se décompose peu à peu à chaud.

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

⁴⁾ Au lieu de lumière UV., on peut utiliser du peroxyde de benzoyle à raison de 10 mg/g SO₂Cl₂. La durée et le rendement de l'opération sont identiques.

⁵⁾ Si on amorce la cristallisation avec un peu de pentachlorocyclohexane F. 56^o, on obtient après 2 semaines 4–5 g d'un produit F. 30–40^o.

Rendement: 2–2,5 g d'une poudre cristalline F. 55–56° (corr.) après 2–3 recristallisations.

$C_6H_7Cl_5$	Calculé C 28,10	H 2,75	Cl 69,14%
(256,40)	Trouvé „ 27,34	„ 2,81	„ 68,81%

Dérivé F. 107°. Les fractions 11–27 (1,4 g) sont réunies à l'aide d'un peu de méthanol, dont on évapore ensuite la plus grande partie. Après addition de 2 cm³ de ligroïne, on obtient un produit brut que l'on recristallise encore deux fois dans la ligroïne. Rendement: 0,3–0,4 g de micro-aiguilles incolores F. 106,5–107° (corr.).

$C_6H_7Cl_5$	Calculé C 28,10	H 2,75	Cl 69,14%
(256,40)	Trouvé „ 28,04	„ 2,74	„ 69,54%

2. *Chloration du pentachlorocyclohexane F. 56°.* On dissout 300 mg de dérivé pentachloré dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone exempt de soufre, puis on fait arriver dans la solution, agitée mécaniquement et refroidie à 0°, un courant de chlore provenant de la décomposition de 185 mg de permanganate de potassium par 5 cm³ d'acide chlorhydrique d = 1,12. On irradie ensuite la solution au moyen d'une lampe «plongeante» à rayons UV., dont la partie active est mise en contact avec la paroi extérieure du ballon; on laisse réagir jusqu'à décoloration de la solution (15–30 min.). Après élimination du solvant, le résidu huileux (360 mg) est dissous dans 2 cm³ d'éther de pétrole et chromatographié sur 15 g de Carbo adsorbens Ph. H. V. pulvis. On élue à l'éther de pétrole et obtient ainsi, après évaporation du solvant, une vague cristalline unique (env. 200 mg) suivie de produits huileux. Après recristallisation: F. 109°; ce F. n'est pas abaissé par adjonction d'hexachlorocyclohexane F. 109° obtenu par chloration directe du dérivé tétrachloré I¹).

3. *Chloration du pentachlorocyclohexane F. 107°.* En procédant comme pour l'isomère F. 56°, on obtient 272 mg de produit huileux à partir de 212 mg de dérivé pentachloré. Une première chromatographie sur 15 g de charbon activé ne donne qu'une vague unique de produits huileux (fractions de 50 cm³). En réunissant les 7 premières fractions et en les chromatographiant à nouveau sur 15 g de charbon, on obtient encore une série de fractions huileuses, mais la première cristallise après une semaine à –12°. Rendement après quatre recristallisations dans l'éther de pétrole: 7 mg de fines aiguilles F. 71–72° (corr.).

$C_6H_6Cl_6$	Calculé C 24,78	H 2,08	Cl 73,15%
(290,85)	Trouvé „ 25,09	„ 1,79	„ 73,07%

SUMMARY.

Two new pentachlorocyclohexanes m. 56° and m. 107° have been prepared by chlorination of 1,2,4,5-tetrachlorocyclohexane m. 174°. On the basis that, by further chlorination, compound m. 56° gave the known hexachlorocyclohexane m. 109° while compound m. 107° gave a new hexachlorocyclohexane m. 72°, they are assigned respectively the configurations 1p2p4e5e and 1p2p3e4e5e.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹) Cette synthèse constitue actuellement la meilleure méthode de préparation de l'hexachlorocyclohexane F. 109°, puisque le rendement, calculé à partir du dérivé tétrachloré, est cinq à six fois plus élevé que lors de la chloration directe du composé I.