

N-Phenyl-N'-{2-carboxy-phenyl}-C-[5,6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan (IV)⁵.

Die Darstellung erfolgt durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit 5,6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 204 bis 205° (Zers.).

Nickelkomplex (VIII).

Die Verbindung wurde analog V aus 90 mg IV und je 90 mg Nickelsulfat und Natriumacetat dargestellt. Schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 218 bis 219° (Zers.).



Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XLI¹:
Dipolmomente einiger Tetra- und Hexa(hetero)halocyclohexane
der Konfiguration 1e2e4a5a, 1ea4ea und 1ea2e4ea5e.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und E. Scheppeler.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem².

(Eingelangt am 22. April 1955.)

α -1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 173° [1e2e(Br)-4a5a(Cl)] hat das Dipolmoment 2,69 D, gemessen in Benzol bei 26°³. Für das zum Vergleich herangezogene α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° [1e2e4a5a(Cl)] fanden wir unter den gleichen Versuchsbedingungen: 2,45 D. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Resultaten *E. Hetlands*⁴, der das Moment der zuletzt genannten Verbindung zu 2,36 D bestimmt hat (in Benzollösung bei 25°). Das Dipolmoment eines von uns aus Chlorierungsprodukten des Bromcyclohexans isolierten 1-Brom-2,4,5-trichlor-cyclohexan-Präparates¹ vom Schmp. 173° ist von Herrn Dr. *J. T. Shimozawa* gemessen worden. Der in Benzollösung bei 25° gefundene Wert 2,66 D⁵ spricht ebenfalls für eine 1e2e4a5a-Konfiguration. Wir schreiben dem bei 173° schmelzenden 1-Brom-2,4,5-trichlor-cyclohexan die Konfiguration 1e(Br) 2e 4a 5a(Cl)

¹ Mitt. XL (mit *W. Triebel*), Chem. Ber. (im Druck).

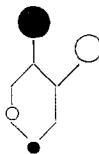
² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ In Mitt. XVIIIa [Mh. Chem. 84, 1241 (1953)] ist versehentlich 1,69 D angegeben worden.

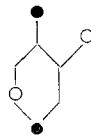
⁴ Acta Chem. Scand. 2, 681 (1948).

⁵ Briefliche Mitteilung vom 30. Oktober 1954.

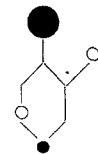
zu, da Brom als größerer Substituent äquatoriale Lage einnehmen wird. Weitere Konfigurationsbeweise in Mitt. XL¹.



$\alpha\text{-C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Br}_2$,
Schmp. 173°,
1e 2e(Br) 4a(Cl) 2,69 D

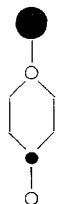


$\alpha\text{-C}_6\text{H}_8\text{Cl}_4$,
Schmp. 174°,
1e 2e 4a 5a(Cl) 2,45 D

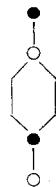


$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Br}$,
Schmp. 173°,
1e(Br) 2e 4a 5a(Cl) 2,66 D

Für die folgenden Poly(hetero)halocyclohexane der Konfiguration 1e a 4e a und 1e a 2e 4e a 5e fanden wir in Übereinstimmung mit der Theorie das Dipolmoment Null bzw. fast Null: 1-Brom-1,4,4-trichlor-cyclohexan vom Schmp. 118° [1e(Br) 1a 4e a(Cl)], 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° [1e a 4e a(Cl)]⁶ sowie 1-Brom-1,2,4,4,5-pentachlor-cyclohexan vom Schmp. 156° [1e(Br) 1a 2e 4e a 5e(Cl)] und 1,2,4,5-Tetra-brom-1,4-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 200°⁷. In den beiden bei 118 und 156° schmelzenden Cyclohexan-Substitutionsprodukten kann Brom — in Analogie zu den Erfahrungen, die bei den 1,2,4,5-Tetraheterohalo-cyclohexanen der Konfiguration 1e 2e 4a 5a⁸ und den 1,2,3,4,5,6-Hexaheterohalo-cyclohexanen der Konfiguration 1e 2e 3e 4e 5a 6a¹⁴ gemacht worden sind — nur e-gebunden sein. Dafür spricht auch ihre Entstehung bei der Chlorierung von Bromcyclohexan. Für das durch Addition von Brom an 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1,4) hergestellte 1,2,4,5-Tetra-brom-1,4-dichlor-cyclohexan⁷ sind die Konfigurationen 1e 2e 4e 5e(Br) 1a 4a(Cl) und 1a 2e 4a 5e(Br) 1e 4e(Cl)¹² in Betracht zu ziehen, von denen auf Grund der Ergebnisse der Zinkstaubbehandlung die zuerst genannte wahrscheinlicher ist:



$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Br}$, Schmp. 118°,
1e(Br) 1a 4e a(Cl) 0,2 D

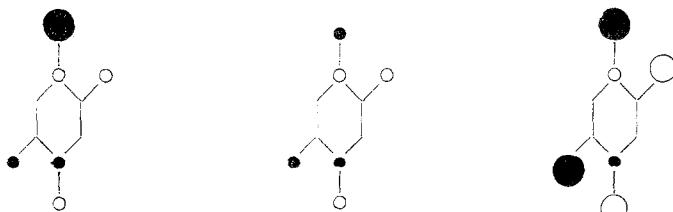


$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_4$, Schmp. 125 bis 126°,
1e a 4e a(Cl) 0 D⁶

⁶ Mitt. XVI, Mh. Chem. 83, 1281 (1952) und Mitt. XXXI, Mh. Chem. 85, 453 (1954).

⁷ Mitt. V, Z. Naturforsch. 6 b, 412 (1951).

⁸ Mitt. XVIII, Mh. Chem. 83, 1285 (1952) und l. c.³.



$C_6H_8Cl_5Br$, Schmp. 156° , α - $C_6H_8Cl_6$, Schmp. 146° , $C_6H_8Cl_2Br_4$, Schmp. 200° ,
 $1e(Br)1a2e4e5e(Cl)$ $1e2e4e5e(Cl)$ $1e2e4e5e(Br)1a4a(Cl)$
 0,3 D 0,46 D¹³ 0,3 D

Über die Herstellung der bisher unbekannten Polyheterohalocyclohexane $C_6H_8Cl_5Br$ vom Schmp. 118 und 173° sowie $C_6H_8Cl_6$ vom Schmp. 156° ist in Mitt. XL¹ berichtet worden. Zur Methodik der Dipolmomentmessungen vgl. l. c.⁹. Bezeichnungsweise und graphische Darstellung von Sessel-Konfigurationen sind in Mitt. XXX¹⁰ ausführlich erläutert worden. Vgl. auch Abb. 1, l. c.¹².

⁹ I. Miyagawa, Y. Morino und R. Riemschneider, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 178 (1954).

¹⁰ Österr. Chem.-Ztg. **55**, 161 (1954). An Stelle von p verwenden wir jetzt ebenfalls den Buchstaben a.

¹¹ Durch ein Versehen der Druckerei sind in Tabelle 1 der Mitt. XVIIIa, l. c.³ einige Konfigurationsbezeichnungen verändert worden. Wie in den Korrekturfahnen muß es heißen: III. e.e.p.p, IV. e.p.e.e, V. e.p.e.p und VI. e.p.p.e. Vgl. auch Z. Naturforsch. 8 b, 704 (1953) und Bot. Kag. (Sci. Insect Control) **20**, 31 (1955).

¹² Z. Naturforsch. **10** b, 185 (1955).

¹³ T. Shimozawa, Y. Morino und R. Riemschneider, Bull. Chem. Soc. Japan **28** (1955).

¹⁴ Mitt. XXIX, Z. Naturforsch. 9 b, 751 (1954) und Bot. Kag., l. c.¹¹, besonders Tabelle 4.