

Interesse, wenn man der Frage nachgehen will, ob sich 2 zueinander in Konversionsbeziehung stehende Sessel-Konfigurationen von 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukten nebeneinander nachweisen lassen⁶.

Die in vorliegender Arbeit für 1.4-Dioxan-Substitutionsprodukte angestellten Überlegungen und Berechnungen haben auch für Substitutionsprodukte von Grundkörpern mit anderen *para*-ständigen 2-wertigen Heteroatomen im Sechsring Gültigkeit, z. B. für 1.4-Dithian-Substitutionsprodukte. Für Substitutionsprodukte mit *meta*- oder *ortho*-ständigen Heteroatomen im Ring, z. B. vom 1.3-Dioxan und 1.2-Diselenan, lassen sich, wenn man für das Grundgerüst dieser Verbindungen ebenfalls Sessel und „Wannen“ in Betracht zieht, analoge Überlegungen anstellen. Mit Hilfe der in Tab. 7 zusammengestellten Formeln kann die Anzahl von Stellungsisomeren und theoretisch möglichen Konfigurationen solcher Verbindungen berechnet werden.

Sechsring-Heterocyclen mit 2 zweiwertigen Heteroatomen in 1.3-Stellung (z. B. 1.3-Dioxan):

Stellungsisomere:

$$\begin{aligned} \frac{1}{32} (f_1^8 + 4f_1^6f_2 + 8f_1^4f_2^2 + 8f_1^2f_2^3 + 3f_2^4 + 2f_1^4f_4 \\ + 4f_1^2f_2f_4 + 2f_2^2f_4) \end{aligned} \quad (6)$$

Konfigurationen¹:

$$\text{eben ohne Sp.}^a) \quad \frac{1}{4} (f_1^8 + 2f_2^4 + f_1^4f_2^2) \quad (7)$$

$$\text{eben mit Sp.}^b) \quad \frac{1}{2} (f_1^8 + f_2^4) \quad (4)$$

$$\text{Sessel ohne Sp., Wanne I ohne Sp.} \quad \frac{1}{2} (f_1^8 + f_1^4f_2^2) \quad (8)$$

$$\text{Sessel mit Sp., Wanne I mit Sp., Wanne II ohne Sp.} \quad f_1^8 \quad (9)$$

$$\text{Wanne II mit Sp.} \quad 2f_1^8 \quad (10)$$

Sechsring-Heterocyclen mit 2 zweiwertigen Heteroatomen in 1.2-Stellung (z. B. 1.2-Diselenan):

Stellungsisomere:

$$\begin{aligned} \frac{1}{32} (f_1^8 + 4f_1^6f_2 + 6f_1^4f_2^2 + 4f_1^2f_2^3 + 5f_2^4 \\ + 8f_2^2f_4 + 4f_4^2) \end{aligned} \quad (11)$$

Konfigurationen¹:

$$\text{eben ohne Sp.}^a) \quad \frac{1}{4} (f_1^8 + 3f_2^4) \quad (3)$$

$$\text{eben mit Sp.}^b) \text{ Wanne I ohne Sp.} \quad \frac{1}{2} (f_1^8 + f_2^4) \quad (4)$$

$$\text{Sessel ohne Sp., Wanne I mit Sp., Wanne II ohne Sp.} \quad f_1^8 \quad (9)$$

$$\text{Sessel mit Sp., Wanne II mit Sp.} \quad 2f_1^8 \quad (10)$$

a) Ohne Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden nicht mitgezählt.

b) Mit Sp. bedeutet: Spiegelbilder werden mitgezählt.

Tab. 7. Formeln zur Berechnung der Anzahl von Stellungsisomeren und Konfigurationen der Substitutionsprodukte von Sechsring-Heterocyclen mit 2 zweiwertigen Heteroatomen in 1.3- oder 1.2-Stellung.

α -, β - und γ -1.2-Dibrom-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration: e.e(Br)e.e.a.a(Cl), e.e(Br)e.e.e.e(Cl) und e.a(Br)a.a.e.e(Cl)^{1,2}

Von R. RIEMSCHEIDER und S. BÄKER³

Freie Universität Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 9b, 751—753 [1954]; eingegangen am 21. April 1954)

Im Folgenden wird über die *Konstitution* und *Konfiguration* von drei Dibromtetrachlor-cyclohexan-Isomeren berichtet, die wir durch gleichzeitige Addition von Brom und Chlor an Benzol hergestellt haben: $C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 166°, 285° und 123°⁴.

Die Tatsache, daß bei der Behandlung von γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ mit *l*-Brucin kein optisch aktives Reaktionsprodukt resultiert, spricht für das Vorliegen einer Konversion.

Die nach Entstehung der $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren zu erwartende 1.2.3.4.5.6-Stellung der Halogenatome ließ sich durch ihr Verhalten gegenüber Zinkstaub bestätigen. Die Br-Atome befinden sich in 1.2- (und nicht in 1.4-) Stellung, da wir die genannten

¹ Gleichzeitig Mitt. XXIX der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“.

$C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren auch durch Addition von Brom an die bei 30—31° und 52—53° schmelzenden Isome-

² Über die Bezeichnung von Sessel-Konfigurationen vgl. Mitt. XXI und Mitt. XXX, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 162 [1954].

³ *Anschrift für den Schriftwechsel*: Prof. Dr. R. Riemscheider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴ Z. Naturforsch. 8b, 617, 701 [1953].

$C_6H_6Cl_4$ -Isomeres		$C_6H_6Cl_4Br_2$ -Konfigurationen ⁶
Schmp. °C	Konfiguration	
52—53	3.4.5.6.(Cl) e.e.e.e	1.2.(Br)3.4.5.6.(Cl) e.e e.e.e.e e.a e.e.e.e a.a e.e.e.e e.e e.e.a.a e.a e.e.a.a e.a a.a.e.e
30—31	e.e.a.a	

Tab. 1. Die theoretisch zu erwartenden $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Konfigurationen aus zwei $C_6H_6Cl_4$ -Isomeren.

ren des 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexens-(1) ($C_6H_6Cl_4$) herstellen konnten, und zwar $C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 166° und 123° aus dem niedrig schmelzenden und $C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 285° aus dem höher schmelzenden $C_6H_6Cl_4$ -Isomeren.

Da die Konfigurationen des 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexens-(1) vom Schmp. 30—31° und 52—53° bereits bestimmt sind⁵, waren für die drei $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren nur die in Tab. 1 genannten Konfigurationen in Betracht zu ziehen. Zwischen diesen haben wir wie folgt entschieden:

$C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 166° hat die Konfiguration $1e2e(Br)3e4e5a6a(Cl)$ ^{2, 6}, da es sowohl bei der Addition von Brom an $C_6H_6Cl_4$ der Konfiguration 3e4e5a6a (Tab. 1) als auch bei der Simultanhalogenierung von Benzol als Hauptprodukt entsteht, und wir gefunden haben, daß e.e.e.e.a.a-Konfigurationen bei der Addition von Brom oder Chlor an Benzol bevorzugt ausgebildet werden⁴. In Übereinstimmung damit steht, daß das bei 166° schmelzende Isomere mit *l*-Brucin in Aceton ein optisch aktives Reaktionsprodukt liefert.

$C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 285° kommt die Konfiguration $1e2e(Br)3e4e5e6e(Cl)$ ² zu, da es (neben Isomeren) auch bei der Addition von Brom an $C_6H_6Cl_4$ der Konfiguration 3e4e5e6e entsteht (Tab. 1). Die beiden bereits länger bekannten 1.2.3.4.5.6-Hexahalo-cyclohexane der e.e.e.e.e.e-Konfiguration (Tab. 2, lfd. Nr. 5 und 6) zeichnen sich gegenüber ihren Stereoisomeren ebenfalls durch hohen Schmelzpunkt aus.

$C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 123° hat einen dem γ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan (Gammexan) entsprechenden räumlichen Bau, und zwar die Konfiguration $1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl)$, da es in kleiner

⁵ R. Riemschneider, O. Mater u. P. Schmidt, Angew. Chem. 65, 543 [1953]; Mitt. XIX, Mh. Chem. 84, 1234 [1953].

Menge auch aus dem durch Addition von Brom an $C_6H_6Cl_4$ der Konfiguration 3e4e5a6a (Tab. 1) erhaltenen Reaktionsprodukt abgetrennt werden kann, und da es — im Gegensatz zu seinen hier genannten Stereoisomeren — insektizide Wirksamkeit auf *Drosophila melanogaster* und *Acanthoscelides obtectus* zeigt. In dem durch besondere Aktivität ausgezeichneten Gammexan (Tab. 2, lfd. Nr. 8) sind ebenfalls je drei e- und drei a-gebundene Halogen-Atome benachbart.

Die drei $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren unterscheiden wir nach Festlegung ihrer Konfigurationen als α -, β - und γ -1.2-Dibrom-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan. Die Tatsache, daß die Dipolmomente der in Tab. 2 aufgeführten α -, β - und γ -Isomeren von 1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexanen einander entsprechen, stützt die hier durchgeführte Konfigurationsbestimmung.

γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ ist für Untersuchungen über die Konversion des Cyclohexan-Sessels von Interesse, da es sich hier um ein Cyclohexan-Substitutionsprodukt handelt, dessen theoretisch mögliches Konfigurationspaar gleichzeitig ein Antipodenpaar ist:

$1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl) \rightleftharpoons 1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl)$
(in Antipoden-Schreibweise)^{2, 6}. Bei 1¹/₂-stdg. Behandlung von 1 g γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ mit 6 g *l*-Brucin in 50 ml Aceton bei Zimmertemperatur resultierte ein Reaktionsprodukt, das nach Abtrennung von Brucin und -salz keine optische Aktivität zeigte. Dieses Ergebnis spricht für das Vorliegen einer Konversion, wenn die Unterschiede in der Halogenwasserstoff-Abspaltung der Antipoden des γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ nicht so gering sind, daß optische Aktivität des Reaktionsproduktes nicht festgestellt werden kann. Vgl. auch Mitteilung XXI, Abschnitt I, 5².

Isolierung von α -, β - und γ -1.2-Dibrom-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan

Die Zerlegung des durch Simultanhalogenierung von Benzol hergestellten⁴ $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomerengemisches konnten wir inzwischen verbessern: Das $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Rohprodukt wurde mit einer solchen Menge Chloroform versetzt, daß in der siedenden Lösung etwa 10% ungelöst blieben (etwa 450 ml Chloroform auf 100 g). Von diesem Rückstand (I) wurde heiß abfiltriert und das Filtrat durch Kühlung zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle (II, etwa 50% vom Rohprodukt) wurden scharf abgesaugt und die Mutterlauge auf dem Wasserbad eingedampft.

⁶ Konfigurationsbezeichnungen nach Tab. 2 der Mitt. XXIII⁴ (nach Umwandlung der Antipoden- in die Antipoden-Paar-Schreibweise)². Sämtliche Sessel-Konfigurationen des 1.2-Dibrom-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexans sind asymmetrisch.

Lfd. Nr.	Hexa(hetero) —halo- cyclohexan-Isomeres	Schmp. °C	Konfiguration ⁷	Dipolmoment (D), ge- messen in Benzol bei 30°
1	α -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂	166	1e2e(Br)3e4e5a6a(Cl)*	1,84 ⁸
2	α -C ₆ H ₆ Cl ₆	159	1e2e3e4e5a6a(Cl)*	2,2 ⁹
3	α -C ₆ H ₆ Br ₆	221	1e2e3e4e5a6a(Br)*	2,0 ¹⁰
4	β -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂	285	1e2e(Br)3e4e5e6e(Cl)*	0,3 ⁸
5	β -C ₆ H ₆ Cl ₆	309	1e2e3e4e5e6e(Cl)	0 ⁹
6	β -C ₆ H ₆ Br ₆	254	1e2e3e4e5e6e(Br)	0,4 ¹⁰
7	γ -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂	123	1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl)*	2,66 ⁸
8	γ -C ₆ H ₆ Cl ₆	113	1e2e3e4a5a6a(Cl)	2,8 ⁹

Tab. 2. Schmelzpunkte, Konfigurationen und Dipolmomente einiger 1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexane.

Der Abdampfdruckstand wurde mit Essigester verrieben (auf 100 g Substanz 150 ml Essigester in 4 oder 5 Portionen) und die Essigesterlösung von wenig Ungelöstem abgesaugt. Das Ungelöste wurde mit II vereinigt und der Essigester auf dem Wasserbad eingedampft: Rückstand (III). Aus I, II und III, die als Anreicherungen der Isomeren β , α und γ anzusehen sind, lassen sich die reinen Isomeren wie folgt isolieren:

β -C₆H₆Cl₄Br₂ aus I. I wurde mit wenig warmem Chloroform verrieben und scharf abgesaugt. Die Mutterlauge enthält hauptsächlich II. Der Rückstand wurde durch Extraktion mit Trichloräthylen gereinigt (Sohxlet). Schon während der Extraktion schieden sich aus der siedenden Lösung Kristalle ab, die nach Beendigung der Extraktion von der heißen Mutterlauge abgetrennt wurden: β -C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 285°.

⁷ Die asymmetrischen Konfigurationen sind in dieser Tabelle mit einem Sternchen versehen.

⁸ I. Miyagawa, Y. Morino u. R. Riemschneider, Bull. chem. Soc. Japan 27, 177 [1954].

α -C₆H₆Cl₄Br₂ aus II. II wurde durch mehrfaches abwechselndes Umkristallisieren aus Trichloräthylen und Äthanol gereinigt, bis der Schmelzpunkt bei 166° lag. Präparate höheren Schmelzpunktes enthalten α -C₆H₆Cl₂Br₄.

γ -C₆H₆Cl₄Br₂ aus III. III wurde mit siedendem Methanol gelöst, mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert und zur Kristallisation gebracht. Nach dem Abtrennen der ersten Kristallfraktion läßt sich durch Einengen noch eine zweite gewinnen, die zusammen abermals wie oben mit Essigester verrieben, abgesaugt und eingedampft wurden. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton, das 5% Wasser enthält, und aus Petroläther erhielten wir γ -C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 123°.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

⁹ Y. Morino u. Mitarbb., Bot. Kag. 15, 181 [1950].

¹⁰ R. Riemschneider, B. Fernholst u. A. Heintz (unveröffentlicht).

Zur Bestimmung des Redoxpotentials reversibler organischer Systeme

VON TH. PLOETZ

Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft,
Braunschweig-Völkenrode

(Z. Naturforsch. 9b, 753—755 [1954]; eingegangen am 22. Oktober 1954)

Die Lage des Gleichgewichts, das sich zwischen zwei Chinon-Hydrochinon-Systemen in ionenfreien organischen Lösungen einstellt, kann in vielen Fällen aus der Änderung der Extinktion gemessen werden, wenn eine Komponente des Systems o-chinoiden Charakter besitzt. Daraus resultiert die Möglichkeit, das Redoxpotential eines Chinon-Hydrochinon-Systems zu berechnen, wenn das Potential des anderen, an der Einstellung des Gleichgewichtes beteiligten Systems bekannt ist.

Wenn man die Redoxpotentiale organischer Stoffe in ionenfreien organischen Lösungsmitteln messen will, so steht für diesen Zweck bisher nur ein von Hunter und Kvalnes¹ vorgeschlagenes Ver-

fahren zur Verfügung, bei welchem die Drehungsänderung des polarisierten Lichts als Meßgröße dient. Einer Lösung von d-Kampfer-10-sulfonyl- α -naphtholhydrochinon (oder einer ähnlichen Verbindung) wird die Lösung des zu messenden Chinons zugesetzt. Es stellt sich ein Gleichgewicht der Oxy-

¹ W. H. Hunter u. D. E. Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. 54, 2869 [1932].