

## 7. Umsetzungen mit Tellur-IV-chlorid.

Tellur-IV-chlorid zeigt in Arsen-III-chlorid amphoterer Verhalten<sup>23</sup>. Seine Umsetzung mit solvosauerm Vanadin-IV-chlorid verläuft über mehrere Zwischenstufen, die  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{VCl}_4$  in folgenden Verhältnissen enthalten: 2 : 1; 1 : 1 (?); 1 : 2 und 1 : 3.

Abb. 13 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf. Die 1. Stufe zeigt eine blaßgelbe Lösung, die beim Durchschreiten des Leitfähigkeitsminimums in gelbgrün übergeht. Die 2. Stufe ist nicht mit Sicherheit feststellbar. Die Lösung wird grüngelb und es ist möglich, daß der 2. Stufe keine Realität zukommt. Nach dem Leitfähigkeitsmaximum (3. Stufe) wird die Lösung goldgelb und durchläuft in der 4. Stufe abermals ein Minimum, um dann unter Farbänderung nach gelbrot ( $\text{VCl}_4$ -Lösung) schwächer anzusteigen.

Auch in Phosphoroxychlorid kann Tellur-IV-chlorid als Solvobase fungieren. Das isolierbare Monosolvat  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  stellt nach *Groeneveld*<sup>22</sup> eine bei 93° inkongruent schmelzende Verbindung dar. Bei seiner Umsetzung mit Vanadin-IV-chlorid entsteht die in Arsen-trichlorid in der 1. Stufe entstehende Verbindung, die als  $(\text{TeCl}_3)_2\text{VCl}_6$  formulierbar ist (Abb. 14).

Die Versuche werden fortgesetzt. Über das Verhalten von  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$  und  $\text{MoCl}_5$  in chloridotropen Solvosystemen wird in Bälde berichtet werden. Für die stete Förderung der Untersuchung danke ich Herrn Professor Dr. A. Klemenc.

## Über das Hexachlorcyclohexan, Schmp. 109 bis 110° und das Heptachlorcyclohexan, Schmp. 119 bis 120°.

Von

G. Goering, O. Sieger und W. Kummerle\*.

(Eingelangt am 21. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Zur Zeit kennt man folgende Isomeren des Hexachlorcyclohexans (I) und Heptachlorcyclohexans (II):  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,  $\zeta$ -1,2,3,4,5,6-I<sup>1</sup>,  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-I<sup>2</sup>, I, Schmp. 109 bis 110°<sup>3</sup>,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,  $\zeta$ -,  $\eta$ -1,1,2,3,4,5,6-II<sup>4</sup>, II,

<sup>23</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 84, 1191 (1953).

\* Hamburg-Stellingen, Holsteinallee 65.

<sup>1</sup> T. v. d. Linden, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 231 (1912). — R. E. Slade, Chem. and Ind. 40, 314 (1945). — K. C. Kauer, Ind. Eng. Chem. 39, 1335 (1947). — R. Riemschneider, Mh. Chem. 84, 1068 (1953). — Vgl. auch 9. Beih., I. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 728; Z. angew. Entomol. 33, 481, 600 (1952); 34, 101, 405 (1953).

<sup>2</sup> R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 6 b, 48, 339, 410 (1951).

<sup>3</sup> R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 5 b, 248 (1950); Chem. Zbl. 1952, 4917.

<sup>4</sup> R. Riemschneider, Angew. Chem. 64, 597 (1952).  $\beta$ -1,1,2,3,4,5,6-II [Z. Naturforsch. 6 b, 413 (1951)] existiert nicht. Vgl. auch Ann. Chem. 580, 191 (1953).

Schmp. 119 bis 120<sup>°3</sup>, 124 bis 125<sup>°3</sup> und 157<sup>°5</sup>. I, Schmp. 109 bis 110<sup>°</sup> sowie die II-Isomeren, Schmp. 119 bis 120<sup>°</sup> und 124 bis 125<sup>°</sup>, sind 1950 von *Riemschneider* und Mitarbeiter<sup>3</sup> aus Chlorierungsprodukten des 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexans, Schmp. 174<sup>°</sup> [=  $\alpha$ -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (III)<sup>6</sup>], isoliert und durch Elementaranalyse und HCl-Abspaltung (I  $\rightarrow$  Trichlorbenzol) charakterisiert worden. Die I-Isomeren der 1,2,3,4,5,6-Reihe entstehen nach den chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen von *Riemschneider* und *Delvaux*<sup>3, 7a</sup> bei der Chlorierung von III unter den angegebenen Bedingungen<sup>3</sup> nicht; I, Schmp. 109 bis 110<sup>°</sup>, zeigte mit  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-I, Schmp. 112,5<sup>°</sup>, eine Schmelzpunktsdepression.

Um die toxikologischen Eigenschaften des zuletzt aufgefundenen I-Isomeren, Schmp. 109 bis 110<sup>°</sup>, sowie der beiden aus III-Chlorierungsprodukten isolierten II-Isomeren untersuchen zu können und gleichzeitig die Existenz dieser drei bisher nur einmal beschriebenen Polychlorcyclohexane weiter zu stützen, haben wir die Chlorierung von III erneut studiert. Wir konnten die Angaben von *Riemschneider* und Mitarbeiter<sup>3</sup> bestätigen. Aus 10 g in CCl<sub>4</sub> suspendiertem III erhielten wir nach Entfernen des Lösungsmittels ein bei 1,5 mm zwischen 100 und 150<sup>°</sup> siedendes Produkt, das in Fraktionen von 4<sup>°</sup> zerlegt und im Eisschrank aufbewahrt wurde. Aus den Fraktionen der Siedintervalle 111 bis 115<sup>°</sup> (1,5 mm) und 121 bis 125<sup>°</sup> bzw. 125 bis 129<sup>°</sup> (1,5 mm) ließen sich 60 (85,70) mg I, Schmp. 110<sup>°</sup>, und 220 (150, 290) mg II, Schmp. 118 bis 120<sup>°</sup>, bzw. 15 mg II, Schmp. 122 bis 124<sup>°</sup>, abtrennen. Die in Klammern angegebenen Gewichtsmengen beziehen sich auf unsere Parallelversuche. In jedem Falle wurden 10 g III chloriert. Die Isolierung von II, Schmp. 122 bis 124<sup>°</sup>, gelang nur einmal. Die von den früheren Untersuchern<sup>3</sup> angegebenen I-Ausbeuten wurden fast erreicht. Versuche, die Ausbeute durch Anwendung der chromatographischen Absorption zu erhöhen, führten nicht zum Ziel<sup>8</sup>. Da sich jedoch größere III-Mengen leicht gewinnen lassen<sup>6</sup>, macht die Herstellung von 0,5 g I, Schmp. 109 bis 110<sup>°</sup>, nach der *Riemschneiderschen* Vorschrift keine allzu großen Schwierigkeiten. Beim Erhitzen des I-Isomeren mit alkohol. Lauge unter den für  $\alpha$ -1,1,2,4,4,5-I beschriebenen Bedingungen<sup>7b</sup> stellten wir — in Übereinstimmung mit den genannten Autoren — die Abspaltung von

<sup>5</sup> *G. Scheuing*, Naturwiss. **37**, 201 (1950).

<sup>6</sup> *R. Riemschneider*, Ann. Chem. **576**, 94 (1952); Angew. Chem. **64**, 30 (1952); Mh. Chem. **83**, 1281 (1952). — *O. Hassel* und *E. W. Lund*, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) **2**, 310 (1949).

<sup>7</sup> *R. Riemschneider*, a) Z. Naturforsch. **7b**, 125 (1952); b) ebenda **5b**, 307 (1950).

<sup>8</sup> *R. Jaunin* und *A. Germano* haben die Ausbeute an I, Schmp. 109<sup>°</sup> durch Anwendung der chromatographischen Adsorption ebenfalls nicht erhöhen können [Helv. Chim. Acta **35**, 392 (1952)].

36,1% Cl fest (für Gleichung  $C_6H_6Cl_6 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 3 HCl$  ber. 36,5% Cl). Das entstandene Trichlorbenzol wurde durch Nitrierung zum Dinitro-trichlorbenzol, Schmp. 104°, identifiziert. Aus II, Schmp. 118 bis 120°, konnten wir 32,5% Cl abspalten (für Gleichung  $C_6H_5Cl_7 \rightarrow C_6H_2Cl_4 + 3 HCl$  ber. 32,7% Cl). II wurde von Alkali wesentlich leichter als I, Schmp. 110°, angegriffen.

I, Schmp. 110°, II, Schmp. 118 bis 120°, III, Schmp. 122 bis 124°, und III haben wir unter Verwendung von *Calandra granaria*, *Calliphora vomitoria* und *Formica fusca* auf insektizide Wirksamkeit geprüft. Selbst bei Anwendung der 200fachen Menge von  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-I (Gammexan), die zur 100%igen Abtötung der genannten Insekten ausreichte, zeigten die 4 Polychloreyclohexane keine Wirksamkeit. Ebenso erwiesen sich die Fraktionen der III-Chlorierungsprodukte als inaktiv. Das Ergebnis dieser Testversuche deckt sich mit Untersuchungen, die zur Prüfung von Cyclohexan-Chlorierungsprodukten auf Gammexan angestellt worden sind: In Cyclohexan-Chlorierungsprodukten konnte bisher keine hochaktive Komponente nachgewiesen werden<sup>3, 9</sup>.

## Über das Benzolhexachlorid vom Schmelzpunkt 90° C.

Von

O. Bastiansen und O. Hassel.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Oslo.

Eingelangt am 11. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Auf dem XIII. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Stockholm hat der eine von uns (O. H.) in seinem Vortrag am 29. Juli 1953 die Kristallstruktur des Benzolhexachlorids vom Schmp. 90° (begleitet von Lichtbildern u. a. eine Fourierprojektion) beschrieben. Die daraus abgeleitete Konfiguration des Moleküls war aaeae ( $\epsilon\epsilon\kappa\kappa\kappa$ ). Die Substanz wurde uns Februar 1952 vom Herrn Dr. A. J. Kolka, Ethyl Corporation Research Laboratories, Detroit, Mich., freundlichst zur Verfügung gestellt.

Kürzlich haben Riemschneider, Spät, Rausch und Böttger<sup>1</sup> diese Verbindung beschrieben und auf Grund von Chlorierungsversuchen den Schluß gezogen, daß die Verbindung die Konfiguration aaeae ( $\epsilon\epsilon\kappa\kappa\kappa$ ) besitzt.

Was die Bezeichnung des sechsten Isomeren des Benzolhexachlorids

<sup>9</sup> R. Riemschneider, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 746, und Z. Naturforsch. 5 b, 248, Fußnote 11 (1950).

<sup>1</sup> R. Riemschneider, M. Spät, W. Rausch und E. Böttger, Mh. Chem. 84, 1068 (1953).