

gezogen. Die Ätherlösung wurde mit K_2CO_3 getrocknet und auf zirka 20 ml eingeengt, hierauf mit äther. Pikrinsäure das racem. Methylisopelletierin als Pikrat gefällt. Insgesamt 0,301 g Pikrat (91%), Schmp. 156 bis 158°. Umgelöst aus Alkohol: 0,27 g Pikrat vom Schmp. 157 bis 158°. Restliche Mengen des Pikrats wurden aus der ätherischen Mutterlauge erhalten.

Herrn Prof. Dr. F. Galinovsky danken wir herzlichst für seine dauernden Anregungen und sein Interesse an der Arbeit.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XLIX: Das sogenannte „1,3,5-Trichlor-2,4,6-tribrom-cyclohexan vom Schmelzpunkt 171°“.

(Kurze Mitteilung.)

Von
R. Riemschneider.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 29. September 1955.)

Bei der gleichzeitigen Addition von Brom und Chlor an Benzol in stöchiometrischen Mengen soll nach H. R. Frisch¹ ein Isomerengemisch des 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tribrom-cyclohexans² entstehen, aus dem $C_6H_6Cl_3Br_3$ vom Schmp. 171° (I) isoliert wurde. Die für I gefundenen Halogenwerte sind: Cl 22,38; Br 56,42 (ber. für $C_6H_6Cl_3Br_3$: Cl 25,07; Br 58,51). Die Stellung der Halogenatome wurde nicht bewiesen.

Bei mehrfacher Nacharbeitung der vom genannten Autor angegebenen Vorschrift zur Gewinnung von I gelangten wir zu Produkten, die sich in Dibromtetrachlor- und Tetrabromdichlor-cyclohexane der 1,2,3,4,5,6-Reihe zerlegen ließen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit unseren bisherigen Untersuchungen über die Simultanhalogenierung des Benzols: Wie in Mitt. XXXIX dieser Reihe^{3a} gezeigt worden ist, haben wir aus Simultanhalogenierungsprodukten des Benzols folgende Verbindungen gut abtrennen können, wenn bestimmte Herstellungsbedingungen ein-

¹ J. Amer. Chem. Soc. 77, 1048 (1955).

² Die korrekte Bezeichnung nach Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie wäre: 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trichlor-cyclohexan, da Br vor Cl rangiert. Vgl. Mitt. XXX, Österr. Chem.-Ztg. 55, 164 (1954).

³ R. Riemschneider, a) Mitt. XXXIX, Chem. Ber. 88, 1437 (1955). Vgl. auch Mitt. XXIX, Z. Naturforsch. 9 b, 751 (1954) und Mitt. XXII, ebenda 8 b, 617 (1953) sowie Chim. e Ind. (Milano) 37, 531 (1955); b) Mh. Chem. 85, 1133 (1954).

gehalten werden: α -, β -, γ -1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 166°, 285°, 123° bzw. α -1,2,3,4-Tetrabrom-5,6-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 203° (α -, β -, γ -C₆H₆Cl₄Br₂, α -C₆H₆Cl₂Br₄). Das von Frisch¹ beschriebene I-Präparat besteht vorwiegend aus den α -Isomeren von C₆H₆Cl₄Br₂ und C₆H₆Cl₂Br₄; es ist γ -C₆H₆Cl₄Br₂-haltig, da insektizide Wirkung gefunden worden ist. Nach unseren Versuchen^{3b} zeigt von den C₆H₆Cl₄Br₂-Isomeren nur das bei 123° schmelzende Stereoisomere der Konfiguration 1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl) insektizide Wirksamkeit auf *Acanthoscelides*, *Calandra*, *Drosophila* und *Musca*. Die α -Isomeren von C₆H₆Cl₄Br₂ und C₆H₆Cl₂Br₄, die wegen Konfigurationsgleichheit (e.e.e.e.a.a)^{3a} Mischkristalle bilden und so C₆H₆Cl₃Br₃ vortäuschen können, erwiesen sich als völlig unwirksam.

Man erhält bei der gleichzeitigen Einwirkung von Brom und Chlor auf Benzol sehr leicht Präparate, die zwischen 160 und 178° schmelzen, wenn nicht extreme Bromkonzentrationen angewendet werden. Die Zerlegung solcher Präparate in völlig reine Verbindungen gelingt oft nur schwer oder gar nicht. Um z. B. α -C₆H₆Cl₄Br₂ und α -C₆H₆Cl₂Br₄ schmelzpunktrein zu gewinnen, muß die Simultanhalogenierung unter sehr verschiedenen Bedingungen vorgenommen werden, und zwar haben wir das zur Abtrennung von α -C₆H₆Cl₄Br₂ dienende Rohprodukt durch Einleiten von Chlor in Benzol, das 1 bis 2% Brom enthält, hergestellt, das zur Abtrennung von α -C₆H₆Cl₂Br₄ dienende Rohprodukt durch Einleiten von Chlor in einen großen Überschuß mechanisch gerührten Broms und gleichzeitiges Eintropfen von Benzol (Bromkonzentration über 80%). Vgl. Mitt. XXXIX^{3a}.

Untersuchungen binärer metallischer Systeme mit Hilfe des Amalgamverfahrens.

Das System Eisen—Zinn.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Lühl und H. Kirnbauer.

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. September 1955.)

Die Überprüfung des Systems Eisen—Zinn mit Hilfe des Amalgamverfahrens ergab, entsprechend einer Temperatur von 300° C, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem isothermen Schnitt durch das Schmelzdiagramm. Auch die neu ermittelten Gitterkonstanten der Phasen FeSn und FeSn₂ weichen nur wenig von den bereits bekannten Werten ab.