

Studies on the Molecular Structures of BHC and its Related Compounds. II. On the Molecular Structure of γ -Monochlorobenzene Hexachloride. Tosihiko OIWA, Ryoichi YAMADA and Minoru OHNO (Fukei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University). Received May 27, 1950. *Botyu-Kagaku* 15, 86, 1950 (with English résumé 88)

14. BHC及びその近縁物質の分子構造に関する研究 II.* γ -Monochlorobenzene Hexachloride の分子構造に就て. 大岩俊彦, 山田良一, 大野稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 25.5.27 受理

吾々は先に α -, β -, δ -, ϵ -BHC, α -monochlorobenzene hexachloride (α -hepta), o -dichlorobenzene hexachloride (o -octa) 及び β - p -dichlorobenzene hexachloride (β - p -octa) の塩化物を polarograph 的に或は有機化学的に検討して α -, δ -, ϵ -BHC, α -hepta, o -octa 及び β - p -octa の原子の立体配置を決定した。その後同様な考え方で γ -monochlorobenzene hexachloride (γ -hepta mp $85^{\circ}\sim 86^{\circ}$) の原子の立体配置を決定したから茲に報告する。

γ -hepta は Ramsey 等⁽³⁾により BHC の工業製品中から発見され、その後中島等⁽⁴⁾は monochlorobenzene の塩素化によつて得ている。このものの原子の立体配置に就て先に吾々は α -BHC 及び γ -BHC の塩化物中に共に γ -hepta が存在すると云う polarograph 的検討^(5,6) から推定を行つた⁽¹⁾が、その後の γ -BHC の塩化物の partition chromatography を用いた有機化学的研究から γ -BHC からは γ -hepta は生成しないであろうと考えられるに至つた。* 従つて先の推定の根據は失われたわけである。今回は γ -hepta そのものを第 I 報で述べたと同じ要領で塩素化しその生成物の polarogram を撮つた処 o -octa と half wave potential*** 約 $-0.15V$ の nonna が生成して居ることを知つた。次で partition chromatography 及び再結晶によつて融点 140° の結晶を単離し種々の検討の結果から o -octa であることを確認した。

擬 monochlorobenzene hexachloride (hepta) の異性体中構造既知の o -octa (Fig. 1, III) の生成し得る構造は Fig. 1 に示す 2 つのみである。その中の 1 つ (Fig. 1, I) が α -hepta の原子配置であることは吾々が既に決定し、宮川等⁽⁷⁾の双極子能率の研究から裏づけられている。従つて今 1 つの構造 (Fig. 1, II) が γ -hepta の原子の立体配置である。

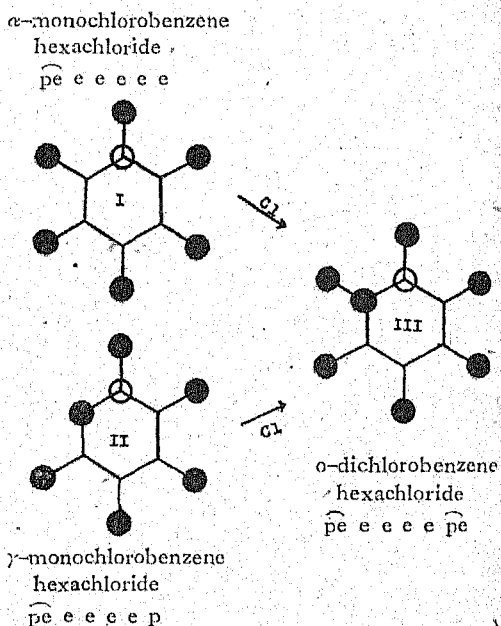
Table 1 にこの構造から考えられる 2, 3 の物理性を示す。

Table 1: Theoretical Properties of γ -Monochlorobenzene Hexachloride

Symmetry	Cl-Cl Repulsion	Optical Activity
I	small	+

Fig. 1: Molecular Configuration of α -, γ - Monochlorobenzene Hexachloride and o -Dichlorobenzene Hexachloride

hexagon means cyclohexane ring. (chair form)
 ●.....chlorine atom at the equatorial position and the forward polar position
 ○.....chlorine atom at the backward polar position



* 本研究に対し東京大学理学部森野米三教授から種々の御教示を戴いたことを感謝する。

** γ -BHC の塩化物を partition chromatography によつて分別し、次で *iso*-propanol で再結して融点 $55^{\circ}\sim 55.5^{\circ}$ の柱状の結晶を得た。このものの塩素の定量値は $C_6H_5Cl_7$ の計算値と一致し、アルカリ分解によつて tetrachlorobenzene を得た。従つて monochlorobenzene hexachloride の新異性体である。この物質の half wave potential は約 $-0.90V$ で γ -hepta の half wave potential 約 $-0.80V$ と近接している。従つて polarograph 的な検討のみで混合物中のこのものと γ -hepta との識別は困難である。詳細は報をおつて発表する。

*** 本報文の half wave potential は總て N-calomel electrode standard である。

以上の結果から吾々が先に推論した γ -hepta の構造は誤りであることが明かになった。依つてこゝに提案する構造に訂正する。この構造に於て始めて双極子能率の実測値と理論値がよく一致する。(7)

實 験

I. 供試原料 本実験に使用した γ -hepta は monochlorobenzene の塩素化(4)によつて、又 o-octa は Haeussermann(8)に従つて合成した o-dichlorobenzene (bp 178°~179°) の塩素化(9)によつて得た。それ等は元素分析、融点、half wave potential 及びアルカリ分解産物の検討から確認した。融点は次のようである。

γ -hepta 85°~86° o-octa 149.5°~150°

II. γ -hepta の塩素化 2g の γ -hepta を第1報(2)に述べたと全く同じ装置及び方法で塩素化して淡黄色油状の生成物 2.16g を得た。このものの polarogram を示したのが Fig. 2 であり、吾々の提案した法(6)による定量分析からは o-octa 約 29.5% を含有する。

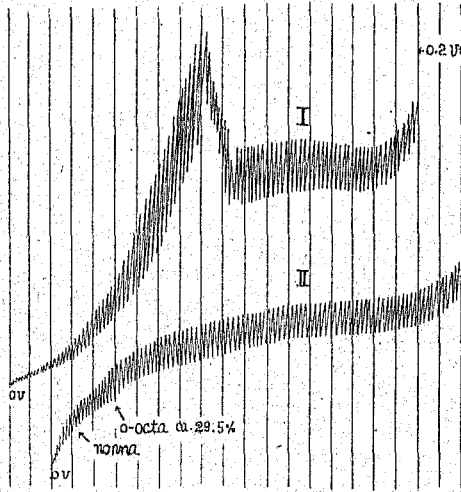


Fig. 2: Polarogram of Chlorinated Matter of γ -Monochlorobenzene Hexachloride

I γ -monochlorobenzene hexachloride
 II chlorinated matter of γ -monochlorobenzene hexachloride

electrolyte solution: n/10 (CH₃)₄NBr in Kolthoff's buffer solution (ph=7.0) + 40% dioxane + gelatin

III. o-octa の単離及び確認 Ramsey 等(3)は BHC 異性体の分離に partition chromatography を用いて良い結果を収めている。吾々も γ -hepta の塩化物から物質を分離するのにこの方法を用いた。即ち先づ 100g の無水酢酸と 50g の nitromethane とをよく混和し次で約 600cc の石油エーテル (bp 60°~80° 予め nitromethane を飽和したもの。以下同様) を少量宛攪

拌し乍ら加えて泥状物をつくる。このものを一端に綿栓を附した内径 3cm, 高さ 70cm の硝子円筒に注ぎ圧搾空気で 3~7 lbs に加圧して吸着塔をつくる。別に γ -hepta の塩化物 2.10g を溶解した約 40cc の石油エーテル溶液をこの塔に注ぎ加圧し吸着させて後、石油エーテルを順次加えては加圧し溜分を 20cc づつに分別し溶媒を回収する。最初の溜分約 100cc には蒸溜残渣が殆んどないが 120cc 目頃から残渣を認める。こゝから 20cc 毎に番号をつけて分別状態を示したのが Table 2 である。

Table 2. Illustrating the Collection of Percolate Fraction and their Classification from Chlorinated Matter of γ -Monochlorobenzene Hexachloride (2.1g of petroleum ether soluble material placed on the column)

No*	Fraction		Description	Classification by Polarography
	Weight	g		
1	trace		crystals, slightly colored	nonna
2	0.23		crystals, trace of color	a mixture of nonna and a little o-octa
3	0.31		crystals, trace of color	a mixture of nonna and o-octa
4	0.32		crystals, almost colorless	a mixture of a little nonna and o-octa
5	0.26		crystals, colorless	a mixture of a little nonna and o-octa
6	0.20		oil, slightly colored	a mixture of o-octa and γ -hepta
7	0.12		oil, slightly colored	a mixture of o-octa and γ -hepta
8	0.27		characteristic crystals, almost colorless	γ -hepta
9	0.20		characteristic crystals, almost colorless	γ -hepta
10	trace		crystals, almost colorless	γ -hepta

* 20cc fractions, No.1 being 120cc fraction

Table 2 の Fraction 4 及び 5 を今一度同様に分別して得た結晶を iso-propanol 及び methanol で再結して融点 149° の無色柱状の結晶 0.15g を得た。この結晶は別に合成した o-octa の純品との混融によつて融点の降下を示さない。両者の性質を比較して示したのが Table 3 である。又この結晶を 1% methanolic sodium hydroxide と 10 分間加熱して pentachlorobenzene を得て octa であることの確認の一手段とした。その結果を Table 4 に示す。こゝに得た pentachlorobenzene は融点、塩素分析値から確認した。以

上の結果からこゝに得た結晶が α -octa であることが明かである。

Table 3: Results of Elementary Analysis and Values of Half Wave Potential

Sample	Sample mg	AgCl mg	Cl%	Half Wave Potential V
α -octa from γ -hepta	21.8	69.5	78.89	ca. -0.25
α -octa from α -dichlorobenzene	21.2	67.9	79.06	ca. -0.25
$C_6H_4Cl_2$		calc.	78.88	

Table 4: Results of Alkaline Decomposition

Material	Isolated Pure Compound		
	Sample g	Pentachlorobenzene (mp $85^\circ \sim 86^\circ$) g	Elementary Analysis
			Sample mg, AgCl mg, Cl %
α -octa from γ -hepta	0.5	0.24	23.2, 66.0, 70.41
			C_6HCl_5 calc. 70.89

総括

γ -hepta の塩素化物の polarograph 的並びに有機化学的検討を行つて γ -hepta の原子の立体配置が $peeeep$ であることを明かにした。

文献

- (1). Oiwa, T., Yamada, R., Hamada, M., Inouye, M. & Ohno, M.: Botyu-Kagaku, **14**, 42 (1949)
- (2). Oiwa, T., Yamada, R., Hamada, M., Inouye, M. & Ohno, M.: *ibid.*, **15**, 32 (1950)
- (3). Ramsey, L.L. & Patterson, W.I.: J. Assoc. Off. Agr Chem., **29** 337 (1946)
- (4). Nakazima, M., Suzuki, M., Katamura, Y. & Ohkubo, T.: Botyu-Kagaku, **11**, 3 (1949)
- (5). Oiwa, T., Yamada, R., Araki, H. & Ohno, M.: *ibid.* **13**, 23 (1949)
- (6). Oiwa, T., Yamada, R., Araki, H. & Ohno, M.: Chemistry and Chemical Industry, **2**, 289 (1949)
- (7). Miyagawa, I., et al: unpublished
- (8). Haussermann Ber., **33**, 939 (1900), Ber., **32**, 1914 (1899)
- (9). Van der Linden: Ber., **45**, 412 (1912)

Résumé

In the previous reports (1,2) we published the

detail of our investigations about the molecular structures of BHC and its related compounds. In this paper we report the molecular configuration of γ -hepta.

Two grams of γ -hepta^(3,4) was chlorinated in the 150 grams of carbon tetrachloride containing 6 grams of chlorine under the illumination of light for 1 hour. The apparatus and the method used in this experiment were the same as the previous report^(1,2). After removing the solvent we obtained 2.16 grams of slightly yellowish oily matter. In this substance we acknowledged the presences of α -octa and nonna which half wave potential was about -0.15 V by the polarographic observation⁽⁵⁾ (Fig.2). Then we isolated 0.15 gram of colorless crystal melts at 149° by partition chromatography and recrystallization, and found that this did not show the depression of the melting point mixing with pure α -octa. Table 3 shows the half wave potential and chlorine content of this compound. In addition it was decomposed to pentachlorobenzene after heating with 1% methanolic NaOH solution for 10 mins. (Table 4) From these results this is undoubtedly the same as α -octa.

It has already discussed that the molecular structures of cyclohexane and its chlorinated derivatives have chair form. And the molecular configuration of α -octa was determined to be the III in Fig. 1. As we can expect only two molecular configurations which are able to be chlorinated to α -octa and one of them, I (Fig. 1) was already determined as α -hepta, so the other II (Fig. 1) would be γ -hepta. Some theoretical data derived from this configuration are shown in the Table 1.

Although in the previous report⁽¹⁾ we assumed the molecular configuration of γ -hepta by the polarographic studies^(5,6) of the chlorinated substance of α - and γ -BHC, we amend it as described here. The theoretical value of the dipole moment calculated from this molecular configuration agrees with that of experiment.⁽⁷⁾

防虫科学 15—I 正誤表

頁	個所	誤	正
22	Table 1	V α -hepta α -octa β -p-octa	V α -hepta α -octa α -octa, β -p-octa
33	Table 2	IV ϵ -BHC Cl H Cl H H Cl Cl H H Cl Cl	IV ϵ -BHC Cl H Cl H H Cl H Cl H Cl Cl H
37	右列 Résumé の 4 行目	with	wish
37	右列 Résumé の 12 行目	Fig. 1	Table 1