

Preßling vorhandenen Kristalle, d. h. von ihrer Korngröße abhängig. Je größer die Kristallkörner sind, um so eher wird ein bestimmter Wassergehalt zur Preßlingtrübung Anlaß geben.

Die bucklige Oberflächenform der trüben Preßlinge (Abb. 6 und 7) muß unter den Versuchsbedingungen ebenfalls eine Folge des Wassergehalts sein. Vermutlich wird das Wasser als benetzendes Lösungsmittel nach dem sog. *Jo f f é*-Effekt⁸ wirksam. Danach wäre u. a. eine erhebliche Erhöhung der Kristallplastizität zu erwarten, die nach Fortnahme des Druckes eine nachträgliche Deformation der Oberfläche unter den elastischen Kräften der Preßform ermöglicht.

Gaseinschlüsse in KBr-Kristallen sind als Trübungsursache sehr unwahrscheinlich. Der Gasgehalt ungepreßter, umgeschmolzener und nicht umge-

schmolzener Proben unterscheidet sich so wenig voneinander (s. Tab. 1!), daß er keine merkliche Trübung der Preßlinge bewirken kann, da die Gasmenge an eingepreßter Luft in den Preßlingen ein Vielfaches der ursprünglich vorhandenen ist, ohne daß sie die Lichtdurchlässigkeit meßbar herabsetzt.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß nach röntgenographischen Untersuchungen eine bleibende Gitterumwandlung des Kaliumbromids beim Pressen unter den eingangs erwähnten Bedingungen nicht auftritt, so daß Trübungserscheinungen durch das gleichzeitige Vorliegen verschiedener Kristallmodifikationen ausgeschlossen werden dürfen.

Herrn Dr. FISCHER, Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz, danken wir für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des IR-Spektrographen.

⁸ E. SCHMID u. W. BOAS, Kristallplastizität S. 271 (1935).

Thiodan und analoge Verbindungen, 7. Mitt.^{1a}

Konstellationen und Dipolmomente isomerer Thiodane

Von R. RIEMSCHNEIDER und V. WUSCHERPENNIG

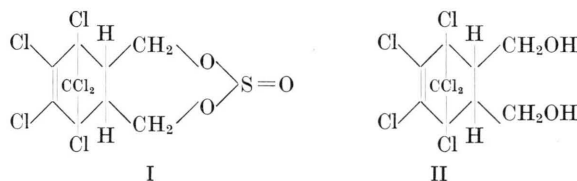
Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²

(Z. Naturforschg. **17 b**, 585—589 [1962]; eingegangen am 15. April 1962)

Nach dem vorliegenden physikalischen und chemischen Versuchsmaterial ist in den beiden z. Z. bekannten Thiodan(I)-Isomeren der Estersiebenring in der Sesselform mit achsialer Lage des dritten Sulfitsauerstoffatoms in *endo*-Stellung an das Hexachlorbicyclohepten-System anelliert, und zwar liegt im tiefschmelzenden I-Isomeren der achsiale Sauerstoff oberhalb des Esterringes: *syn*-I, im tiefschmelzenden Isomeren unterhalb des Esterringes: *anti*-I [*anti*, d. h. der Dichlormethylenbrücke abgewandt]: Abb. 3.

Vom Thiodan (I: 1.4.5.6.7.7-Hexachlorbicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-2.3-bis-[hydroxymethyl]-cyclo-sulfit), einem Insektizid der Diengruppe, sind 2 Stereoisomere mit den Schmelzpunkten 108—110° und 208—210° bekannt. Das dem Thiodan entsprechende Diol (II) und seine sonstigen Derivate (Di-acetylderivat, Dibenzoylderivat, cycl. Formaldehyd-acetal) existieren nur in einer Form³. Der Esterring-schluß mit Thionylchlorid oder Dimethylsulfit verläuft unter Bedingungen, unter denen normalerweise keine *cis-trans*-Umlagerungen stattfinden, so daß die räumliche Stellung des Estersiebenringes im Thiodan der

der Hydroxymethylgruppen im Diol II entspricht. Beide reinen Thiodane lassen sich durch Verseifung zum Diol und erneuten Ringschluß in das ursprüngliche Gemisch verwandeln³. Daher kann der Unterschied zwischen den beiden Isomeren nicht auf einer *exo-endo*-Isomerie beruhen, wie vermutet worden



¹ 5. Mitt.: Naturwissenschaften **48**, 130 [1961]; 3. u. 4. Mitt.: Z. Naturforschg. **15 b**, 552 u. 809 [1960]; 2. Mitt.: Sci. Insect Control (Botyu Kagaku, Kyoto) **26**, 1 [1961]; 1. Mitt.: Z. analyt. Chem. **165**, 278 [1959]; vgl. auch l. c.^{5,6}.

^{1a} 8. Mitt.: Z. Naturforschg. **17 b**, 516 [1962].

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

³ 4. Mitt., l. c.¹.

ist⁴, sondern beide müssen der gleichen sterischen Reihe (entweder *exo* oder *endo*) angehören. Dafür spricht auch der normale Verlauf einer Diensynthese, bei der primär nur eines der beiden möglichen *cis*-Isomeren entsteht. Die Zugehörigkeit des Diols II zur *endo*-Reihe beweist seine Beziehung zur 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (*endo*-III), deren *endo*-Konfiguration bereits festgelegt werden konnte⁵: *endo*-II entsteht durch LiAlH_4 -Reduktion von *endo*-III und *endo*-III-Derivaten⁶.

Der Unterschied zwischen den beiden Thiodan-Isomeren kann daher nur in der Struktur des Sulfitestersiebenringes liegen.

Theoretisch mögliche Thiodan-Konstellationen⁷

Zur Darstellung der sterischen Verhältnisse wird das Thiodanmolekül zweckmäßigerweise in zwei Teilsysteme „zerlegt“, in das Hexachlorbicyclohepten (Abb. 1) und in ein besonderes Butandicyclosulfit, bei dem die C-Atome in einer Ebene liegen

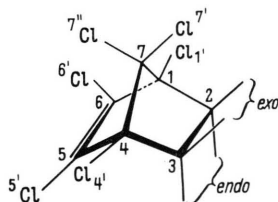


Abb. 1. Perspektivische Ansicht und Bezifferung des 1.4.5.6.7.7-Hexachlorbicyclo-[2.2.1]-heptens-(5).

(*cis*-Anellierung an eine Wannenform). Die 4 möglichen Konstellationen eines derartigen Butandiolcyclosulfits sind in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Das Butandiolcyclosulfit kann in *exo*- oder *endo*-Stellung an das Hexachlorbicyclohepten anelliert werden. Aus den 4 in Abb. 2 dargestellten und den zur *xy*-Ebene spiegelbildlichen Siebenring-Konstellationen lassen sich somit 16 Thiodan-Konstellationen konstruieren. Da die pyramidale Konfiguration der Sulfitgruppe sterisch stabil ist (Abschätzung der

Aktivierungsenergie für die Racemisierung s. l. c.⁸, stabile optisch aktive Sulfoxyde s. l. c.⁹), lassen sich die 16 Thiodan-Konstellationen in die 4 Konstellations-Serien *exo syn*, *exo anti*, *endo syn* und

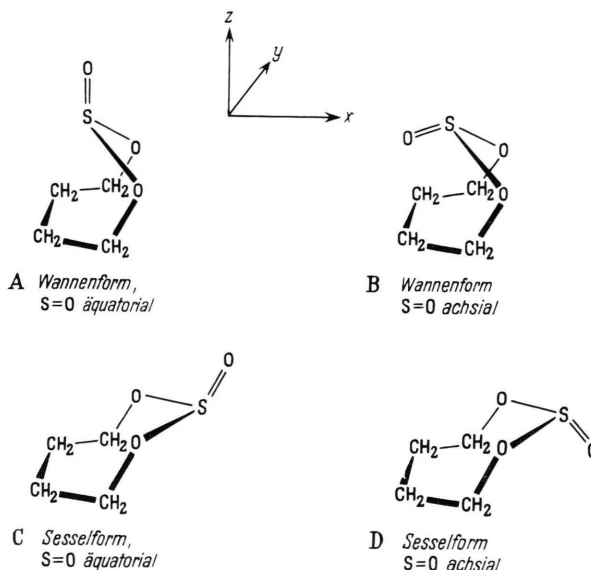


Abb. 2. Perspektivische Ansicht der 4 möglichen Konstellationen des Butandiol-(1.4)-cyclosulfits [nach l. c.¹¹]. — Durch die *cis*-Anellierung an die Wannenform des Hexachlorbicycloheptens liegen die 4 Kohlenstoffatome des Butandiolcyclosulfits in einer Ebene. Vgl. auch Tafel 1 der Mitt. 8, l. c.¹¹.

endo anti ordnen (*syn*: Die S=O-Bindung der Sulfitgruppe liegt auf der der Dichlormethylenbrücke zugewandten Seite des Cyclosulfitringes). Diese 4 Konstellations-Serien entsprechen 4 möglichen, stabilen Isomeren des Thiodans. Da sich die beiden isolierten Isomeren von dem gleichen Diol II ableiten, sind sie in der gewählten Nomenklatur *syn-anti*-Isomere.

Die 4 möglichen Konstellationen einer Serie sind jedoch infolge unterschiedlicher sterischer Hinderung nicht gleichwertig, so daß tatsächlich jedes der 4 möglichen Thiodan-Isomeren nur in einer Vorzugskonstellation vorkommen dürfte. 12 der 16 möglichen Thiodan-Konstellationen sind, geordnet nach den 4 Konstellations-Serien, in Tafel 1 als modifi-

⁴ D. A. LINDQUIST u. P. A. DAHM, J. econ. Entomol. **50**, 483 [1957].

⁵ R. RIEMSCHEIDER u. B. B. GRAVIZ, Festschriftbeitrag aus Sci. Insect Control (Botyu Kagaku, Kyoto) **25**, 123 [1960]. Berechnungen dazu: Sci. Insect Control **26**, 99 [1961]. — Formulierung von *endo*-II in Mitt. 5, l. c.¹.

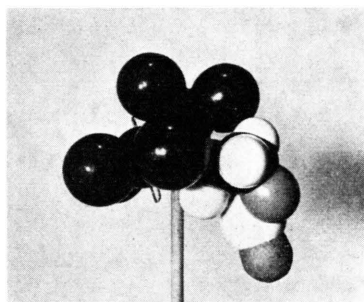
⁶ R. RIEMSCHEIDER, Dtsch. Bundes-Patent 1 081 886 und Mh. Chem. **92**, 1077 [1961].

⁷ Über eine vereinfachte Darstellung der Thiodan-Konstellationen vgl. 2. Mitt. (Tafel 1) dieser Reihe, R. RIEMSCHEIDER, F. FRANCO, R. SCHLEPEGRELL, B. GÖTZE u. R. REMKE, Sci. Insect Control (Botyu Kagaku, Kyoto) **26**, 1 [1961].

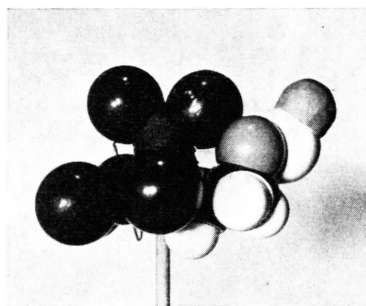
⁸ H. L. SCHÄFER u. W. SCHAFFERNICHT, Angew. Chem. **72**, 618 [1960].

⁹ H. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2079.

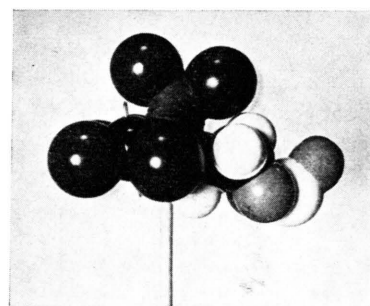
exo syn



A

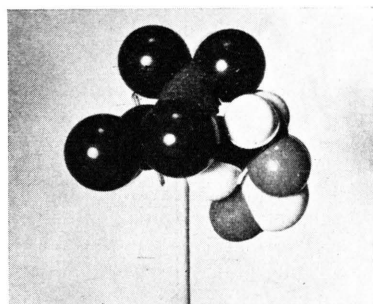


C

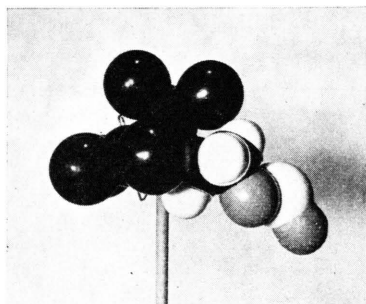


D

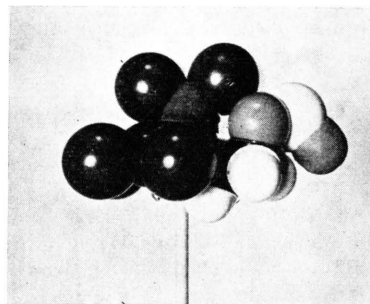
exo anti



B

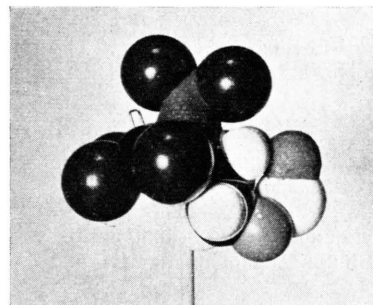


C

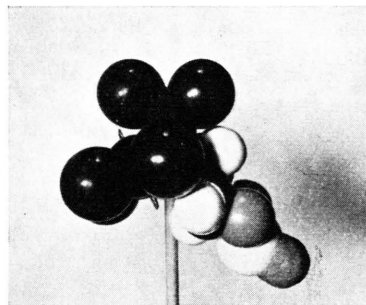


D

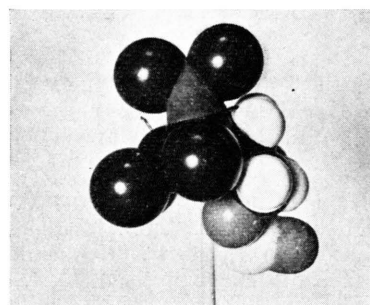
endo syn



B

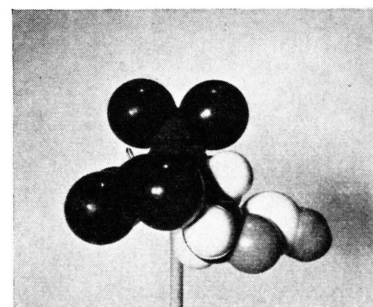


C

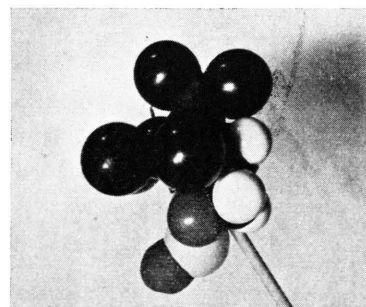


D

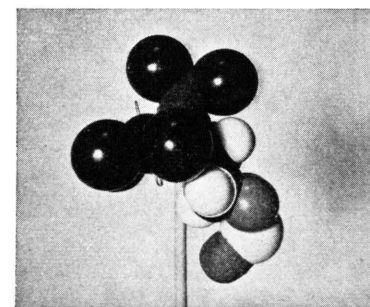
endo anti



A



C



D

Tafel 1. Kalottenmodelle der 4 Konstellationsserien des Thiodans. Die 4 nicht aufgeführten Konstellationen *exo syn* B, *exo anti* A, *endo syn* A und *endo anti* B lassen sich nicht als Stuart-Kalottenmodelle darstellen. Die Bezeichnung A...D entspricht den Siebenring-Konstellationen der Abb. 2. Über eine vereinfachte Darstellung der 16 Thiodan-Konstellationen vgl. 2. Mitt., l. c.⁷; eine andere Darstellungsmöglichkeit in Mitt. 5, l. c.¹.

zierte „Stuart-Modelle“ abgebildet; die restlichen 4 sind so stark gehindert, daß sich von ihnen keine Kalottenmodelle anfertigen ließen. Aus dem Grad der sterischen Hinderung dieser Kalottenmodelle läßt sich folgende Abstufung der Stabilität erwarten:



Wir versuchten, durch Messung der Dipolmomente und Vergleich mit den für die 16 Konstellationen berechenbaren Momenten zu entscheiden, welche Raumstruktur die beiden isolierten Thiodanisomeren besitzen.

Messung und Berechnung der Dipolmomente

Die beiden Thiodanisomeren wurden in Benzol (Massenbruch ω) bei 18,5 °C mit einem Multidekameter DK 06 in der üblichen Weise vermessen. Aus den auf $\omega=0$ extrapolierten Werten der Dielektrizitätskonstanten ϵ und des Brechungsindex n^2 wurden die Dipolmomente mit Hilfe einer Formel berechnet¹⁰, die nach dem Einsetzen der Konstanten des Benzols bei der Meßtemperatur lautete:

$$\mu^2 = 0,04787$$

$$\left[0,1855 M_2 \left\{ \left(\frac{d\epsilon}{d\omega} \right)_0 - 1,016 \left(\frac{dn^2}{d\omega} \right)_0 \right\} + 0,005 V_2 - P_A \right]$$

M_2 = Molgewicht des gelösten Stoffes,
 V_2 = Molvolumen des gelösten Stoffes,
 P_A = Atompolarisation des gelösten Stoffes.

Die Korrekturglieder P_A und V_2 wurden lediglich abgeschätzt ($P_A=0,1$ Molrefraktion R_M). Vgl. auch 8. Mitt. dieser Reihe, l. c.¹¹. Meßwerte und Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Zur Berechnung wurde das Thiodanmolekül ebenfalls in die beiden Teilsysteme Hexachlorbicyclohepten (Abb. 1) und Butandiolcyclosulfit (Abb. 2) zerlegt. Für die Dipolmomente der 4 Butandiolcyclosulfite in der Orientierung der Abb. 2 wurden folgende Werte¹¹ benutzt:

Konstellation

- A: $\mu_x = +2,178$; $\mu_z = +2,750$; $\mu = 3,51$ D
 B: $\mu_x = -1,343$; $\mu_z = +0,656$; $\mu = 1,50$ D
 C: $\mu_x = +0,049$; $\mu_z = +3,508$; $\mu = 3,51$ D
 D: $\mu_x = +1,455$; $\mu_z = -0,340$; $\mu = 1,50$ D

Verbindung	$\omega \cdot 10^2$	ϵ	n^2
Thiodan vom Schmelzpunkt 108–110° (syn-I der Abb. 3)	0,0000	2,2786	2,2541
	0,711	2,2882	2,2555
	1,446	2,2957	2,2559
	1,986	2,3054	2,2568
	2,850	2,3034	2,2574
$\mu = 1,63 \pm 0,12$ D	3,934	2,3187	2,2585
	0,0000	2,2845	2,2550
Thiodan vom Schmelzpunkt 208–210° (anti-I der Abb. 3)	0,0000	2,2775	2,2547
	1,4581	2,3057	2,2568
	2,9820	2,3448	2,2583
	5,0376	2,3670	2,2601
	5,6628	2,3605	2,2615
$\mu = 2,31 \pm 0,05$ D	0,0000	2,2833	2,2546

Tab. 1. Meßwerte und Dipolmomente der beiden Thiodan-Isomeren.

Für das Hexachlorbicyclohepten wurden unter Benutzung der bekannten Bindungslängen und Valenzwinkel¹² die Koordinaten der einzelnen (punktförmigen) Atome berechnet^{13, 14}. Dieses Molekülmodell ist infolge der Dichlormethylenbrücke nicht mehr spannungsfrei, es treten Abweichungen von den optimalen Valenzwinkeln auf. Diese Deformationen wurden so auf alle Winkel verteilt, daß die gesamte Deformationsenergie

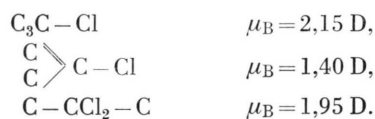
$$E = \sum \frac{k}{2} (\alpha_0 - \alpha)^2 \quad \alpha_0 \text{ bzw. } \alpha \text{ idealer bzw. tatsächlicher Valenzwinkel}$$

k Biegekonstante

möglichst klein wird¹⁵. Für die 3 Arten von C–Cl-Bindungen (Abb. 1) ergeben sich folgende Einheitsvektoren:

- C–Cl-Valenzen 1' + 4' $x_\mu = -0,4892$ $z_\mu = +0,5148$,
 C–Cl-Valenzen 5' + 6' $x_\mu = -0,4654$ $z_\mu = -1,6684$,
 C–Cl-Valenzen 7' + 7'' $x_\mu = -0,6423$ $z_\mu = +0,9596$.

Unter Benutzung geeigneter Vergleichsubstanzen¹⁶ ergeben sich folgende Bindungsmomente der C–Cl-Bindung:



Daraus folgt für das Hexachlorbicyclohepten ein Dipolmoment von

$$\mu_x = -2,956, \quad \mu_z = +0,645, \quad \mu = 3,02 \text{ D}.$$

Die daraus berechneten Momente der 16 möglichen Thiodan-Konstellationen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

¹⁰ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 [1949]; J. W. SMITH, Trans Faraday Soc. **46**, 394 [1950]; G. K. ESTOK, J. Phys. Chem. **60**, 1336 [1956]; vgl. auch R. RIEMSCHEIDER u. W. COHNEN, Chem. Ber. **89**, 2712 [1956].

¹¹ Vgl. 8. Mitt., Z. Naturforschg. **17b**, 516 [1962].

¹² H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls **1952**, 162; LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl. I/2, S. 10.

¹³ Nähere Angaben in der Mitt. IV der Reihe „Zur Berechnung von theoretischen Dipolmomenten“. — Mitt. III, „Bicyclohepten-[2.2.1]-Derivate“, l. c.¹⁷; Mitt. I, Z. Naturforschg. **12b**, 803 [1957].

¹⁴ Vgl. auch E. J. COREY u. R. A. SNEEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2505 [1955].

¹⁵ H. A. STUART, l. c.¹², 180–184.

¹⁶ LANDOLT-BÖRNSTEIN, l. c.¹², 401–407, 712.

Für das Dipolmoment des Hexachlorbicycloheptens wurden ferner probeweise Werte zwischen 2,46 und 3,20 D angesetzt, die sich aus Berechnungen¹⁷ nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenen Bindungsmomenten sowie aus Messungen^{5, 18} einer Reihe geeignet erscheinender Vergleichssubstanzen⁵ ergeben. Die Zuordnung zwischen gemessenen und berechneten Dipolmomenten (s. unten) wird dadurch nicht geändert, lediglich die Differenz zwischen beiden ändert sich. Dies ist eine weitere Stütze der getroffenen Zuordnung der beiden isolierten Thiodan-Isomeren.

Thiodan		μ [D]	Thiodan		μ [D]
<i>exo syn</i>	A	1,27	<i>endo syn</i>	A	4,99
	B	4,20		B	3,73
	C	6,45		C	2,36
	D	3,27		D	1,98
<i>exo anti</i>	A	5,78	<i>endo anti</i>	A	0,53
	B	3,18		B	4,46
	C	1,06		C	6,08
	D	2,60		D	2,65

Tab. 2. Dipolmomente der 16 möglichen Thiodan-Konstellationen (vgl. Taf. 1).

Diese Zuordnung läßt sich wie folgt durchführen: In der gewählten Nomenklatur sind die beiden Thiodanisomeren *syn-anti*-Isomere einer sterischen Reihe. Zuerst werden alle Momente verworfen, die nicht in die Bereiche $1,63 \pm 0,4$ D (tiefschmelzendes Isomeres) bzw. $2,31 \pm 0,4$ D (hochschmelzendes Isomeres) fallen. Es bleiben übrig die Konstellationen *exo syn* A und *anti* D sowie *endo syn* C, *syn* D und *anti* D. Die Konstellation *exo anti* D ist im Vergleich zu anderen möglichen *exo anti*-Konstellationen (B, C) sterisch so stark gehindert, daß man sie ohne weiteres ausschließen kann. Damit können die beiden isolierten Thiodanisomeren nicht der *exo*-Reihe angehören, wie schon RIEMSCHEIDER u. GRAVIZ⁵ aus dem Dipolmoment des dem Diol II ent-

sprechenden Dicarbonsäureanhydrids bewiesen haben. Von den *endo*-Konstellationen muß *endo anti* D dem höherschmelzenden Isomeren entsprechen, das tieferschmelzende kann dann nur *endo syn* D sein.

Damit ergibt sich die endgültige Zuordnung (s. Abb. 3):

Thiodan vom Schmp. 108 – 110°: *endo syn* D,

Thiodan vom Schmp. 208 – 210°: *endo anti* D.

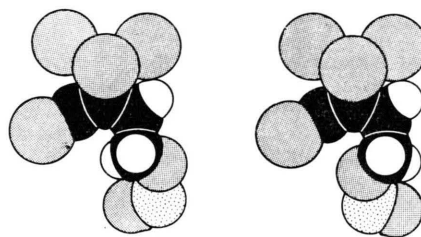


Abb. 3. Kalottenmodelle der beiden Thiodan-Isomeren. (Darstellung entsprechend Tafel 1 und 5. Mitt., l. c. 1.)

In beiden Isomeren ist der Estersiebenring in der Sesselform mit achsialer Lage des dritten Sulfitsauerstoffatoms in *endo*-Stellung an das Hexachlorbicyclohepten anelliert. Im tieferschmelzenden Isomeren liegt das achsiale Sauerstoffatom oberhalb (d. h. auf der der Dichlormethylenbrücke zugewandten Seite) des Estersiebenringes: *endo syn*-Thiodan, im höherschmelzenden Isomeren unterhalb des Estersiebenringes: *endo anti*-Thiodan.

Den Farbwerken Hoechst sei an dieser Stelle für die Förderung unserer Arbeiten bestens gedankt.

¹⁷ R. RIEMSCHEIDER u. F. D. GRABITZ, Sci. Insect Control (Botyu Kagaku, Kyoto) **26**, 105 [1961].

¹⁸ Für das Moment des 2-Methylen-1.4.5.6.7.7-hexachlorbicyclo-[2.2.1]-heptens-(5)¹⁹ erhielten wir den Wert 2,46 D,

in dem sich die stark polarisierte Doppelbindung bemerkbar macht.

¹⁹ R. RIEMSCHEIDER, F. HERZEL u. H. J. KOETSCH, Mh. Chem. **92**, 1070 [1961].