saugt und mit Wasser nachgewaschen. Man löst in siedendem Alkohol, kühlt ab und saugt von dem ausgefallenen Methylen-bis-benzamid ab. Durch Einengen der Mutterlauge wird die richtige Verbindung gewonnen. Schmp.: 191° Celsius.

1-Chloracetylamino-4-methyl-thioxanthon (c 496)

4,6 g 1-Amino-4-methyl-thioxanthon werden in 200 cm³ Benzol gelöst und bei 10° unter Rühren gleichzeitig 2,5 g Chloracetylchlorid und 8 cm³ 10-proz. Natronlauge zugetropft. Es wird noch 30 Min. gerührt, dann abgesaugt und mit Benzol und Wasser nachgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt die Verbindung bei 220° Celsius.

N,N'-Bis-chlormethylsulfonyl-äthylendiamin (c 496)

15 g Äthylendiamin werden in 100 cm³ Chloroform gelöst und unter Rühren 37 g Chlormethansulfochlorid zugetropft. Nach einigen Stdn. wird abgesaugt, zuerst mit Chloroform und dann mit Wasser nachgewaschen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 130° Celsius.

8. Mitt.[1]: Thiodan und analoge Verbindungen

Untersuchungen über den räumlichen Bau cyclischer Sulfitester[2]

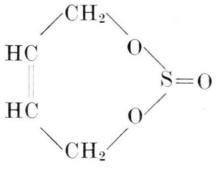
Von R. RIEMSCHNEIDER und V. WUSCHERPFENNIG

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem [3]

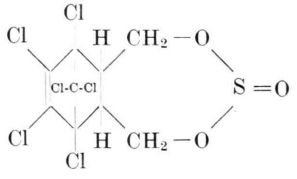
(Z. Naturforschg. **17 b**, 516—522 [1962]; eingegangen am 18. April 1962)

Für siebengliedrige cyclische Sulfite vom Typ des Buten-(2)-diol-(1.4)-cyclosulfits (I)[4], bei denen durch eine Doppelbindung oder durch *cis*-Anellierung an eine Wannenform eines zweiten Ringsystems die vier Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, lassen sich ebenso wie für ein sechsgliedriges Cyclosulfit 4 verschiedene spannungsfreie Sessel- und Wannenformen voraussagen. Für einige derartige Verbindungen werden die Dipolmomente gemessen und durch Vergleich mit den berechneten Momenten gezeigt, daß nur die Sessel- bzw. Wannenform mit äquatorialer Lage der S=O-Bindung vorliegen können. Aus sterischen Gründen wird die Sesselform für wahrscheinlicher gehalten: Tafel 1, D.

Bei unseren Untersuchungen über die Konstitution und den räumlichen Bau der Thiodan(II)-Isomeren[1, 5] stießen wir auf das Problem der Konstellation des siebengliedrigen Sulfitringes. Die Zahl der für diesen Estersiebenring möglichen Konstellationen wird dadurch eingeschränkt, daß infolge der *cis*-Anellierung an die Cyclohexanwanne die 4 C-Atome in einer Ebene liegen müssen. Dadurch läßt sich die Konstellation des Siebenringes auf die des Sechsringes zurückführen (Ersatz der ebenen C–C-Gruppierung durch die ebene C-Gruppierung). Für diesen Siebenring sind damit je eine (Baeyer-)spannungsfreie Sessel- und Wannenform möglich. Infolge der pyramidalen Konfiguration der Sulfitgruppe sind für jede Form des Ringgerüstes 2 verschiedene (achsiale und äquatoriale) Orientierungen der S=O-Bindung möglich, so daß sich insgesamt 4 verschiedene Konstellationen für ein derartiges siebengliedriges Cyclosulfit ergeben: Tafel 1.



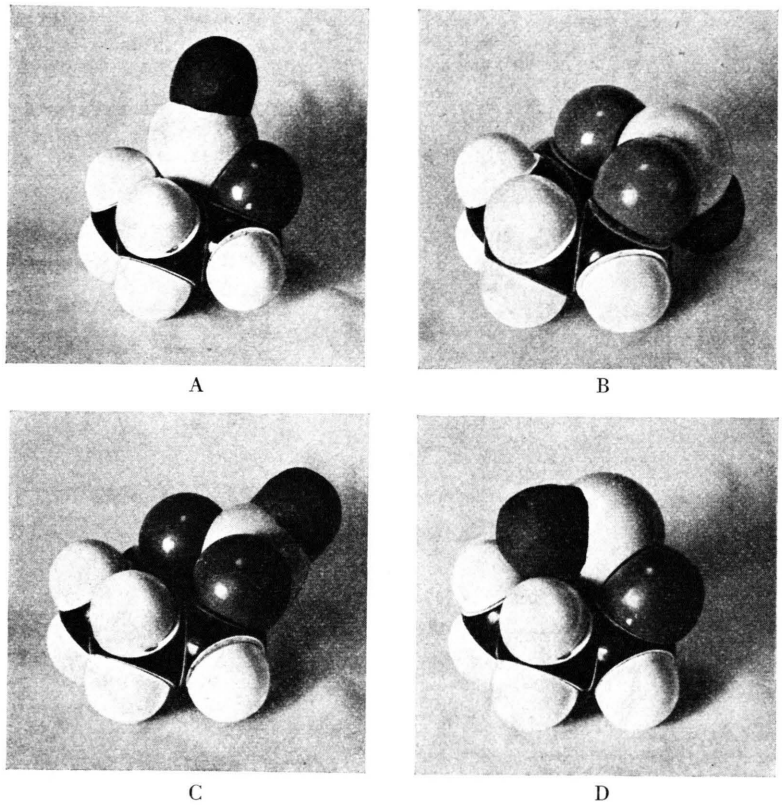
I[4]



II[1, 5]

Nimmt man in Analogie zu den Verhältnissen beim Sechsring an, daß die Sesselform wesentlich energieärmer ist als die Wannenform (beim Cyclohexan beträgt die Energiedifferenz etwa 5,3 kcal[6];

[1] 7. Mitt., Z. Naturforschg. **17 b**, [1962], im Druck.
[2] Fortsetzung der 3. Mitt., R. RIEMSCHNEIDER u. W. ERNST, Z. Naturforschg. **15 b**, 552 [1960] und mit Voraussetzung für die 7. Mitt., l. c.[1].
[3] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHNEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.
[4] Aus *cis*-Buten-(2)-diol-(1.4) und SOX_2 nach l. c.[2].
[5] 4. Mitt., Z. Naturforschg. **15 b**, 809 [1960]; 5. Mitt., Naturwissenschaften **48**, 130 [1961].
[6] J. JOHNSON u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **82**, 1255 [1960].



Tafel 1. Kalottenmodelle der Konstellation eines Butandiolcyclosulfits. Tafel 1 entspricht der Abb. 2 der folgenden 7. Mitt., l. c.[1]. O_e : äquatoriale S=O-Bindung; O_a : achsiale S=O-Bindung.

beim Sulfitestersiebenring dürfte sie allerdings etwas niedriger sein) und daß ein äquatorialer Substituent etwas energieärmer ist als ein achsialer (beim Methylcyclohexan um etwa 1,6 kcal), so sollte man für die in Tafel 1 angegebenen Konstellationen aus sterischen Gründen folgende Abstufung der Stabilität erwarten: C > D > A > B.

Eine Möglichkeit, die sterischen Verhältnisse derartiger Verbindungen zu klären, besteht in der Untersuchung des Dipolmomentes. Die Cyclosulfite enthalten mehrere hochpolare Valenzen (C – O, S – O, S = O), deren gegenseitige räumliche Orientierung die Größe des Dipolmomentes bestimmt. Wenn es gelingt, die Dipolmomente der verschiedenen Konstellationen vorauszuberechnen, so sollte es durch Vergleich mit den gemessenen Momenten möglich sein zu entscheiden, welche der vorhergesagten Konstellationen realisiert ist.

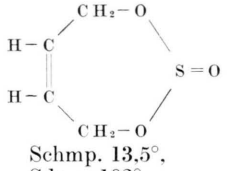
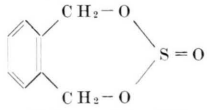
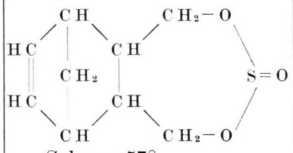
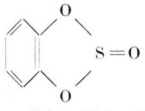
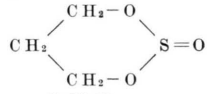
Messung der Dipolmomente

Geeignet erscheinende Substanzen, deren Moleküle als einzigen polaren Teil den gleichen siebengliedrigen Cyclosulfitring enthalten (s. Tab. 1, Subst. 1 – 3), wurden in Benzol in der in der folgenden 7. Mitt.[1] beschriebenen Weise vermessen.

Die Vorausberechnung der Dipolmomente und Diskussion

Die Vorausberechnung des Dipolmomentes einer Verbindung beruht auf dem Gedanken, das meßbare Gesamtmoment vektoriell aus den Momenten der einzelnen polaren Bindungen zusammenzusetzen[12]. Dabei muß man annehmen, daß die einzelnen Bindungsdipole sich nicht gegenseitig elektrostatisch beeinflussen. Diese Bedingung ist nur dann näherungsweise erfüllt, wenn die einzelnen Dipole weit genug voneinander entfernt sind. Zusammen mit der Möglichkeit mesomerer Ladungsverschiebungen begrenzt daher die elektro-

[7] Herstellungsvorschrift, l. c.[2].
[8] Herstellungsvorschriften für diese und analoge Verbindungen weiter unten.
[9] R. Riemschneider, F. Franco, R. Schlepegrell, B. Götze u. R. Remke, Sci. Insect Control (Botyu Kagaku, Kyoto) **26**, 3 [1961].
[10] Nach Anschütz u. A. Posth, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2752 [1894].
[11] B. A. Arbusow u. T. G. Schawscha, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **69**, 459 [1949].
[12] Vgl. auch R. Riemschneider u. F. D. Grabitz, Sci. Insect Control (Botyu Kagaku, Kyoto) **26**, 100 [1961].

Verbindung	$\omega \cdot 10^2$	ε	n^2
1. Buten-(2)-diol-(1.4)-cyclosulfit[7] (I)  Schmp. 13,5°, Sdp.$_{21}$ 102° $\mu = 3{,}62 \pm 0{,}01$ D	0,0000 0,9296 1,7685 2,8570 3,2940 0,0000	2,2755 2,3814 2,4721 2,5934 2,6459 2,2755	2,2529 2,2536 2,2542 2,2545 2,2546 (2,2544)
2. Phthalylalkohol-cyclosulfit[8]  Schmp. 36—37°, Sdp.$_{16}$ 164—165° $\mu = 3{,}42 \pm 0{,}01$ D	0,5675 1,0287 1,6154 2,0795 0,0000	(2,3123) 2,3628 2,4064 2,4404 2,2854	2,2550 2,2557 2,2569 2,2575 2,2543
3. Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5)-2.3-bis-hydroxymethyl-cyclosulfit[9]  Schmp. 57° $\mu = 3{,}42 \pm 0{,}01$ D	0,9923 2,0157 3,3685 4,3131 0,0000	2,3396 2,4102 2,5014 2,5652 2,2709	2,2550 2,2558 2,2567 2,2570 2,2540
4. Brenzkatechincyclosulfit[10]  Sdp. 210—211° $\mu = 2{,}51 \pm 0{,}02$ D	0,0000 0,7015 1,1932 1,8258 2,3992 0,0000	2,2709 (2,3098) 2,3260 2,3578 2,3860 2,2700	2,2541 2,2551 2,2555 2,2562 2,2568 2,2541
Zum Vergleich: Propylenglykol-(1.3)-cyclosulfit[11]  $\mu = 3{,}60$ D			

Tab. 1. Meßwerte und Dipolmomente cyclischer Sulfite

statische Wechselwirkung der Bindungsdipole („Induktion") die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Die Beträge der einzelnen Bindungsmomente lassen sich aus den Gesamtmomenten geeigneter Vergleichssubstanzen errechnen. Zur Festlegung ihrer Richtungen berechnet man im allgemeinen Fall ein dreidimensionales Molekülmodell. Aus den Koordinaten der Atomschwerpunkte x, y, z ergeben sich dann die Richtungen der Valenzen in Form der Komponenten ihrer Einheitsvektoren x_μ, y_μ, z_μ. Multiplikation mit den jeweiligen Bindungsmomenten μ_B und Addition aller Komponenten führt schließlich zum Gesamtmoment μ.

Die betrachteten Verbindungen enthalten folgende polare Bindungen: C—O, S—O und S=O sowie C—H. Das Moment der C—H-Bindung ist klein (0,3 D) gegenüber den übrigen Bindungsmomenten und über seine Richtung herrscht noch keine endgültige Klarheit[13]. Deshalb wird das C—H-Moment nicht berücksichtigt. Für das C—O-Moment werden Werte zwischen 0,7 und 0,9 D angegeben[14]; benutzt wurde ein mittlerer Wert von 0,8 D. Für das Moment der S—O-Bindung wurde aus der Differenz der Elektronegativitäten ein Wert von 1,0 D abgeschätzt[15]. Für die S=O-Bindung werden je nach der Verbindungsklasse (Sulfoxyd, Sulfon, Halogenverbindung) Werte von 2,2 – 3,0 D angegeben[16]. Nach qualitativer Berücksichtigung des induktiven Effektes erscheint uns für die Sulfitester der Wert 2,5 D als der wahrscheinlichste.

Zur Prüfung der angenommenen Bindungsmomente wurde das Dipolmoment des Brenzkatechincyclosulfits (Tab. 1, Subst. 4) gemessen, für das eine ebene Fünfringstruktur vorauszusehen ist. Das mit obigen Bindungsmomenten errechnete Moment stimmt mit dem gemessenen befriedigend überein, so daß die angenommenen Bindungsmomente den tatsächlichen nahekommen dürften.

Unter Verwendung der berechneten Molekülmodelle (s. Anhang) ergeben sich für die 4 Konstellationen A—D des Butandiolcyclosulfits (Tafel 1 dieser Arbeit und Abb. 2 der vorhergehenden Mitteilung[1]) folgende Momente:

A $\mu = 3{,}51$ D
B $\mu = 1{,}50$ D
C $\mu = 3{,}51$ D
D $\mu = 1{,}50$ D.

Man erkennt, daß die gemessenen Momente (Tab. 1) von 3,4 – 3,6 D nur mit den Konstellationen A und

[13] A. Coulson, Trans. Far. Soc. **38**, 433 [1942]; C. Bell, W. Thompson u. R. Vago, Proc. Roy. Soc. **192 A**, 498 [1948]; J. Walsh, J. chem. Soc. [London] **1948**, 398.

[14] A. Eucken u. L. Meyer, Physikal. Z. **30**, 397 [1929]; C. P. Smyth, J. Phys. Chem. **41**, 209 [1937]; A. Bernthsen u. J. J. Sudborough, Textbook of Organic Chem. **1941**, 1284; C. P. Smyth, J. Phys. Chem. **59**, 1121 [1955].

[15] W. J. Svirbely u. J. J. Lander, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4121 [1948].

[16] B. Hampson, E. Farmer u. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. Sect. A **143**, 147 [1933]; C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **60**, 183 [1938]; J. Phys. Chem. **59**, 1121 [1955]; W. Coop u. E. Sutton, Trans. Far. Soc. **35**, 505 [1935]; C. W. N. Cumfer u. S. Walker, Trans. Faraday Soc. **52**, 193 [1956].

C verträglich sind. Aus sterischen Gründen sollte C als Sesselform wesentlich stabiler als die Wannenform A sein, so daß anzunehmen ist, daß die untersuchten Verbindungen die Konstellation C (Sesselform mit äquatorialer S=O-Bindung) einnehmen; das gleiche gilt für das von ARBUSOW und SCHAWSCHA [11] untersuchte Propylenglykol-(1.3)-cyclosulfit.

Experimenteller Teil

Dipolmomentmessungen

Als Lösungsmittel diente Benzol p.A., das 3 Tage und vor der Messung noch einmal 3 Stdn. in einer Umlauftrockenapparatur [17] über P_2O_5 getrocknet wurde. Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit dem Multidekameter DK 06 der Wissenschaftlich-technischen Werkstätten, Weilheim/Obb., in einer Meßzelle vom Typ MFL 1/S gemessen. Die lineare Eichkurve der Gerät-Zelle-Kombination läßt sich darstellen durch die Gleichung $\varepsilon = 1{,}540 + 1{,}432 \cdot 10^{-3}$ Skt, $\nu = 2$ MHz. Die Meßfrequenz betrug 2 MHz, die durch einen Umwälzthermostaten stabilisierte Temperatur der Meßzelle 18,5°. Jeder Meßwert von ε und n^2 wurde zehnmal abgelesen und der Mittelwert gebildet. Nach jeder Messung wurde die Meßzelle mit Benzol und zweimal mit Petroläther ausgespült und durch Durchblasen von trockener Luft getrocknet.

Setzt man für die Meßtemperatur die Konstanten des Benzols $\varepsilon_1 = 2{,}2856$ [18], $n_1^2 = 2{,}2545$ Mittelwert der eigenen Messungen, $\varrho_1 = 0{,}8807$ [18] in die Gl. (1) ein,

$$\mu^2 = \frac{9\,k\,T}{4\,\pi\,N_L}\left\{\frac{3\,M_2}{\varrho_1(\varepsilon_1+2)^2}\left[\left(\frac{d\varepsilon}{d\omega}\right)_0 - \frac{(\varepsilon_1+2)^2}{(n_1^2+2)^2}\left(\frac{dn^2}{d\omega}\right)_0\right] + \frac{3\,V_2(\varepsilon_1-n_1^2)}{(\varepsilon_1+2)\,(n_1^2+2)} - P_A\right\} \quad \text{(Gl. 1)}^{19,\,20}$$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\omega}\right)_0 = \lim_{\omega\to 0}\frac{d\varepsilon}{d\omega}, \qquad \left(\frac{dn^2}{d\omega}\right)_0 = \lim_{\omega\to 0}\frac{dn^2}{d\omega}$$

so erhält man:

$$\mu^2 = 0{,}04787\left[0{,}1855\,M_2\left\{\left(\frac{d\varepsilon}{d\omega}\right)_0 - 1{,}016\left(\frac{dn^2}{d\omega}\right)_0\right\} + 0{,}005\,V_2 - P_A\right] \quad \text{(Gl. 2)}$$

Darin haben P_A und V_2 nur noch den Charakter von Korrekturgliedern. Für P_A wurde abgeschätzt $(0{,}10 \pm 0{,}03)\,R_M$, die Molrefraktion R_M aus den Bindungsinkrementen [21] berechnet; V_2 wurde in Anlehnung an l. c. [22] ebenfalls aus Atom- und Bindungsinkrementen berechnet.

Die Werte von $\left(\frac{d\varepsilon}{d\omega}\right)_0$ und $\left(\frac{dn^2}{d\omega}\right)_0$ haben wir aus den Meßwerten durch Ausgleichsrechnung erhalten. Die Konzentrations-Abhängigkeit von ε ließ sich durchweg darstellen in der Form

$$\varepsilon = a_\varepsilon + b_\varepsilon \cdot \omega \quad \text{mit} \quad \left(\frac{d\varepsilon}{d\omega}\right)_0 = b_\varepsilon\,; \qquad \text{(Gl. 3)}$$

die Konzentrations-Abhängigkeit von n^2 ließ sich dar-

2. Gl. (4) →

$$b_n = \frac{[\omega\,n^2] - \frac{[\omega][n^2]}{\nu} - \frac{\left([\omega^3] - \frac{[\omega][\omega^2]}{\nu}\right)\left([\omega^2\,n^2] - \frac{[\omega][n^2]}{\nu}\right)}{[\omega^4] - \frac{[\omega^2][\omega^2]}{\nu}}}{[\omega^2] - \frac{[\omega][\omega]}{\nu} - \frac{\left([\omega^3] - \frac{[\omega][\omega^2]}{\nu}\right)^2}{[\omega^4] - \frac{[\omega^2][\omega^2]}{\nu}}} = \frac{Z}{N}$$

$$c_n = \frac{[\omega^3] - \frac{[\omega][\omega^2]}{\nu}}{[\omega^4] - \frac{[\omega^2][\omega^2]}{\nu}}\,b_n + \frac{[\omega^2\,n^2] - \frac{[\omega^2][n^2]}{\nu}}{[\omega^4] - \frac{[\omega^2][\omega^2]}{\nu}},$$

$$a_n = -\frac{[\omega^2]}{\nu}\,c_n - \frac{[\omega]}{\nu}\,b_n + \frac{[n^2]}{\nu}, \qquad \Delta b_n = \pm\sqrt{\frac{[v\,v]}{(\nu-3)\,N}}.$$

Der mittlere Fehler von μ ergibt sich aus den errechneten Werten der Δb und dem angenommenen Fehler von P_A (der Fehler von V_2 ist zu vernachlässigen) zu

$$\Delta\mu = \frac{\Delta\mu^2}{2\,\mu} = \frac{0{,}04787\,\sqrt{0{,}1855^2 \cdot M_2^2\left[\Delta^2\left(\frac{d\varepsilon}{d\omega}\right)_0 + 1{,}016^2 \cdot \Delta^2\left(\frac{dn^2}{d\omega}\right)_0\right] + (0{,}03\,R_M)^2}}{2\,\mu}$$

[17] K. ROSSWOG u. R. MECKE, Angew. Chem. **66**, 75 [1954].
[18] R. J. W. LE FÈVRE, Dipolmoments **1953**, S. 46 u. 53.
[19] Index 1 = Lösungsmittel, Index 2 = gelöster Stoff.
[20] E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 [1949]; J. W. SMITH, **46**, 394 [1950]; G. K. ESTOK, J. Phys. Chem. **60**, 1336 [1956].
[21] S. VOGEL, Chem. and Ind. **1950**, 358.
[22] A. EUCKEN u. E. WICKE, Grundriß der physikalischen Chemie, **1956**, S. 68.

stellen (außer beim Phthalylalkoholcyclosulfit, bei dem auch bei n^2 eine Gerade entstand) als

$$n^2 = a_n + b_n \cdot \omega + c_n \cdot \omega^2 \quad \text{mit} \quad \left(\frac{dn^2}{d\omega}\right)_0 = b_n \qquad \text{(Gl. 4)}$$

Unter der Annahme, daß nur die Werte von ε bzw. n^2 mit Fehlern behaftet seien, ergibt die Ausgleichsrechnung:

1. Gl. (3) $\rightarrow \nu$ = Zahl der Meßpunkte

$$b_\varepsilon = \frac{[\omega\,\varepsilon] - \frac{[\omega]\cdot[\varepsilon]}{\nu}}{[\omega^2] - \frac{[\omega]\cdot[\omega]}{\nu}} = \frac{Z}{N}, \qquad \Delta b_\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{[v\,v]}{(\nu-2)\cdot N}},$$

$$a_\varepsilon = -\frac{[\omega]}{\nu}\cdot b_\varepsilon + \frac{[\varepsilon]}{\nu}.$$

2. Gl. (4) s. S. 519.

Cyclosulfite

Phthalylalkoholcyclosulfit (Tab. 1, Verb. 2)

20 g Phthalylalkohol (aus Phthalsäuredimethylester und $LiAlH_4$ nach l. c. [23]) in 100 ml Äther werden mit 18 g $SOCl_2$ in 100 ml Äther versetzt und 2 Stdn. gerührt. Nach Neutralisation mit wäßrigem Bicarbonat wird der Äther abgezogen und das farblose Öl aus Methanol/Wasser oder aus Petroläther umkristallisiert. Ausb.: 18 g (70% d. Th.) vom Schmp. 36–37°, $Sdp._{16}$ 164–165°.

$C_8H_8O_3S$ (184,2) Ber. C 52,2 H 4,4 S 17,4.
Gef. C 51,9 H 3,9 S 17,0.

Außerdem läßt sich diese Verbindung aus dem Diol vom Schmp. 63° und überschüssigem Dimethylsulfit (6 Stdn. unter Rückfluß) erhalten.

Analog wurden dargestellt:

cis-Hexahydrophthalylalkoholcyclosulfit

Δ^4-Tetrahydrophthalsäure vom Schmp. 166° wird über PtO_2 zu *cis*-Hexahydrophthalsäure vom Schmp. 191° hydriert, verestert und zum *cis*-Hexahydrophthalylalkohol reduziert, der mit $SOCl_2$ umgesetzt wird: $Sdp._{2,5}$ 96°.

3.4.5.6-Tetrachlor-phthalylalkoholcyclosulfit

3.4.5.6-Tetrachlor-phthalsäure wird mit Diazomethan verestert und mit $LiAlH_4$ zum 3.4.5.6-Tetrachlor-phthalylalkohol vom Schmp. 167–169° reduziert.

$C_8H_6Cl_4O_2$ (275,96) Ber. C 34,9 H 2,2 Cl 51,2.
Gef. C 34,8 H 2,1 Cl 50,6.

Zur Gewinnung des Cyclosulfits wird das Diol mit $SOCl_2$ umgesetzt und das Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert: Schmp. 144–145°.

$C_8H_4Cl_4O_3S$ (322,0) Ber. Cl 44,0; Gef. Cl 43,8.

3.6-Dichlor-phthalylalkoholcyclosulfit

Durch Chlorieren von Phthalsäureanhydrid mit Oleum + HCl [24] wird über das Ca-Salz 3.6-Dichlorphthalsäure vom Schmp. 190–191° dargestellt, die verestert und mit $LiAlH_4$ zum 3.6-Dichlor-phthalylalkohol reduziert wird; er schmilzt nach Umkristallisieren aus Benzol bei 109–110°.

$C_8H_8Cl_2O_2$ (207,1) Ber. C 46,9 H 3,9 Cl 34,2.
Gef. C 46,8 H 4,1 Cl 33,8.

2 g Diol werden portionsweise in $SOCl_2$ eingetragen und einige Zeit stehengelassen. Der entstandene Kristallbrei schmilzt nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 112–113°. Ausb.: 2,2 g.

$C_8H_6Cl_2O_3S$ (253,1) Ber. S 12,6; Gef. S 12,7.

Die hier beschriebenen und andere [25] Cyclosulfite verwendeten wir außerdem für unsere Untersuchungen über Konstitution und Wirkung von Insektiziden der Thiodan-Reihe (Dien-Gruppe).

Den *Farbwerken Hoechst* sei für die Förderung dieser Arbeiten bestens gedankt.

Anhang: Berechnung der Molekülmodelle [26]

Voraussetzungen:
Bindungslänge [C–O] = 1,542 Å = 1,0000
Bindungslänge [C–O] = 1,43 Å = 0,9286
Bindungslänge [S–O] = 1,70 Å = 1,1039
Valenzwinkel des C = ∢C = Tetraederwinkel $\alpha_0 = 109{,}47°$
Valenzwinkel des O = ∢O = 110°
Valenzwinkel des S = ∢S = 106°.

1. Der ebene Sulfitesterfünfring im Brenzkatechincyclosulfit

Es wird folgendes einfache Modell berechnet:

$2 \sphericalangle C = 2 \cdot 120°$	$= 240°$
$2 \sphericalangle O = 2 \cdot 109{,}5°$	$= 219°$
$1 \sphericalangle S = 1 \cdot 106°$	$= 106°$
Summe der Valenzwinkel	$= 565°$
Winkelsumme im Fünfeck	$= 540°$
Deformation	$25°$

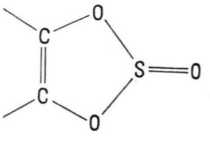


Abb. 1. Der Sulfitesterfünfring im Brenzkatechincyclosulfit.

[23] A. Entel, R. Ruof u. H. Howard, J. Amer. chem. Soc. **74**, 441 [1952].
[24] W. Villiger, Chem. Ber. **42**, 3558 [1909].
[25] Vgl. R. Riemschneider u. R. Nehring, Z. Naturforschg. **17 b**, 524 [1962], nachstehende Arbeit, und unveröffentlichte Daten.
[26] Dieser Abschnitt ist identisch mit unserem Manuskript: „Zur Berechnung von theoretischen Dipolmomenten V". — VI wurde bisher nur auszugsweise veröffentlicht, l. c. [1], Z. Naturforschg. **17 b**, [1962], im Druck. III, ebenfalls über Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Derivate, l. c. [12], S. 99 bis 111. — I, Z. Naturforschg. **12 b**, 803 [1957].

Angenommene Valenzwinkel:

$\sphericalangle C = 115°$
$\sphericalangle O = 104{,}5°$
$\sphericalangle S = 101°.$

C–O: $x_\mu = 2\cos(115-90°) = +1{,}8126$
S–O: $x_\mu = -2\cos(270-115-104{,}5°) = -1{,}2722$
S=O: $x_\mu = \cos 55° = +0{,}5736$
$z_\mu = \sin 55° = +0{,}8192$

Mit den abgeleiteten Bindungsmomenten erhält man:

$+1{,}8126 \cdot 0{,}8 = +1{,}450$
$-1{,}2722 \cdot 1{,}0 = -1{,}272$ $\quad \mu^2_x = 2{,}61$
$+0{,}5736 \cdot 2{,}5 = +1{,}435$ $\quad +0{,}8192 \cdot 2{,}5 = +2{,}048$ $\quad \mu^2_z = 4{,}21$
$\mu_x = +1{,}613$ D $\quad \mu_z = +2{,}048$ D $\quad \mu^2 = 6{,}82$
$\mu = 2{,}61$ D

Das berechnete Moment von 2,61 D stimmt mit dem gemessenen Moment von 2,51 D (Tab. 1) befriedigend überein.

2. Der nichtebene Sulfitestersiebenring

Bezifferung der Atome s. Abb. 2. Das rechtwinklige Koordinatensystem wird wie folgt gelegt: Der Nullpunkt liegt in der Mitte zwischen den Atomen 1 und 7; die positive x-Achse kreuzt die Mitte der Verbindungslinie der Atome 2 und 6; die positive y-Achse geht durch das Atom 1; die positve z-Achse geht in die Richtung der Sulfitgruppe.

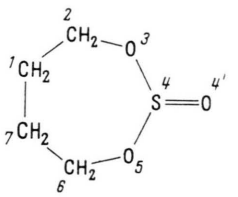


Abb. 2. Der Sulfitestersiebenring.

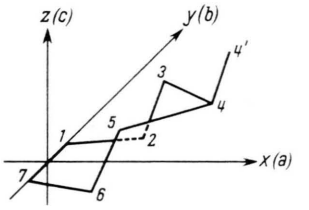


Abb. 3. Festlegung des Koordinatensystems.

Rechtwinklige Koordinaten, bezogen auf das Atom N als Nullpunkt, werden mit ${}_n$a, ${}_n$b, ${}_n$c bezeichnet, Polarkoordinaten mit r, $\omega\,(0 \leq \omega \leq 360°)$ und $\pi\,(-90° \leq \pi \leq +90°)$.

Atom 1
$x_1 = 0{,}0000 \qquad y_1 = \frac{1}{2}[C-C] = +0{,}5000$
$z_1 = 0{,}0000$

Atom 2
$x_2 = \cos(\alpha_0 - 90°)$
$y_2 = 0{,}5000 + \sin(\alpha_0 - 90°)$
$z_2 = 0$
$x_2 = +0{,}9428 \qquad y_2 = +0{,}8333 \qquad z_2 = 0{,}0000$

Atom 3
Durch die Symmetrie des Moleküls ist

$$y_4 = 0, \quad y_3 = [S-O]\sin\frac{\alpha_4}{2}, \quad {}_2b_3 = y_3 - y_2$$

$$\cos\alpha_2 = \frac{{}_2a_1 \cdot {}_2a_3 + {}_2b_1 \cdot {}_2b_3 + {}_2c_1 \cdot {}_2c_3}{1 \cdot [C-O]}$$

$${}_2a_3 = \frac{\cos\alpha_0 \cdot [C-O] - {}_2b_1 \cdot {}_2b_3}{{}_2a_1} \qquad \alpha_2 = \alpha_0, \quad {}_2c_1 = 0$$

$${}_2a_3^2 + {}_2b_3^2 + {}_2c_3^2 = [C-O]^2$$

$${}_2c_3 = \pm\sqrt{[C-O]^2 - {}_2a_3^2 - {}_2b_3^2}$$

$x_3 = +1{,}2540 \qquad y_3 = +0{,}8816 \qquad z_3 = +0{,}8735$

Atom 4

$$\cos\alpha_3 = \frac{{}_3a_2 \cdot {}_3a_4 + {}_3b_2 \cdot {}_3b_4 + {}_3c_2 \cdot {}_3c_4}{[C-O] \cdot [S-O]},$$

$${}_3a_4^2 + {}_3b_4^2 + {}_3c_4^2 = [S-O]^2$$

bekannt: ${}_3a_2 = x_2 - x_3, \quad {}_3c_2 = z_2 - z_3$
${}_3b_2 = y_2 - y_3, \quad {}_3b_4 = -y_3$

$${}_3c_4 = \frac{\cos\alpha_3[C-O]\cdot[S-O] - {}_3a_2 \cdot {}_3a_4 - {}_3b_2 \cdot {}_3b_4}{{}_3c_2}$$

$${}_3a_4^2 + {}_3b_4^2 + \left(\frac{\cos\alpha_3[C-O]\cdot[S-O] - {}_3b_2\cdot{}_3b_4)}{{}_3c_2} - \frac{{}_3a_2}{{}_3c_2}\,{}_3a_4\right)^2 = [S-O]^2$$

$${}_3a_4 = \frac{{}_3a_2(\cos\alpha_3[C-O]\cdot[S-O] - {}_3b_2\cdot{}_3b_4)}{{}_3a_2^2 + {}_3c_2^2} \pm \sqrt{\frac{-{}_3c_2^2(\cos\alpha_3[C-O]\cdot[S-O] - {}_3b_2\cdot{}_3b_4)^2}{({}_3a_2^2 + {}_3c_2^2)^2} + \frac{{}_3c_2^2({}_3b_4^2 - [S-O]^2)}{{}_3a_2^2 + {}_3c_2^2}}$$

Die Durchrechnung ergibt:

${}_3a_{4/1} = -0{,}3394, \; {}_3c_{4/1} = +0{,}5711$ entsprechend A u. B $\quad x_{4/A,B} = +0{,}9146 \quad y_{4/A,B} = 0 \quad z_{4/A,B} = +1{,}4446$
${}_3a_{4/2} = +0{,}6240, \; {}_3c_{4/2} = +0{,}2280$ entsprechend C u. D $\quad x_{4/C,D} = +1{,}8780 \quad y_{4/C,D} = 0 \quad z_{4/C,D} = +1{,}1015$

Atom 4'

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{{}_3c_4}{{}_3a_4} \qquad \beta_{A,B} = 120{,}73° \qquad \beta_{C,D} = 20{,}07°$$

$\pi_{4'_A} = 120{,}73° - 55° = 65{,}73°$
$\pi_{4'_B} = 120{,}73° + 55° = 175{,}73° = 4{,}27°$
$\omega_{4'_A} = 0° \qquad \omega_{4'_B} = 180°$

$\pi_{4'_C} = 20{,}07° + 55° = 75{,}07°$
$\pi_{4'_D} = 20{,}07° - 55° = -34{,}93°$
$\omega_{4'_C} = 0° \qquad \omega_{4'_D} = 0°$

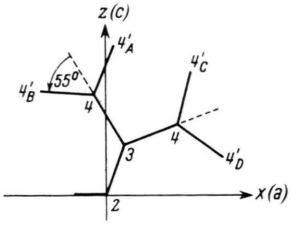


Abb. 4. Schematische Lage der Atome 3 – 4 – 4′ bei den Konstellationen A – D.

Berechnung der Einheitsvektoren:

C – O-Valenz 2 – 3:

$$x_\mu = 2\,\frac{1}{[C-O]}\cdot {}_2a_3 = +0{,}6703$$

$$z_\mu = 2\,\frac{1}{[C-O]}\cdot {}_2c_3 = +1{,}8814$$

S – O-Valenz 3 – 4:

$$x_\mu = 2\,\frac{1}{[S-O]}\cdot {}_4a_3$$

$$z_\mu = 2\,\frac{1}{[S-O]}\cdot {}_4c_3$$

Richtung des Momentes S → O !

$x_{\mu A,B} = +0{,}6150 \qquad z_{\mu A,B} = -1{,}0346$

$x_{\mu C,D} = -1{,}1306 \qquad z_{\mu C,D} = -0{,}4131$

S = O-Valenz 4 – 4′:

$x_\mu = \cos\pi\cdot\cos\omega \qquad z_\mu = \sin\pi$

A: $x_\mu = +0{,}4110 \qquad z_\mu = +0{,}9116$

B: $x_\mu = -0{,}9972 \qquad z_\mu = +0{,}0745$

C: $x_\mu = +0{,}2576 \qquad z_\mu = +0{,}9663$

D: $x_\mu = +0{,}8199 \qquad z_\mu = -0{,}5726$

Äthyl-phenyl-malonsäure-α. β-bis-(4-carbäthoxy-cyclohexylamide)[1]

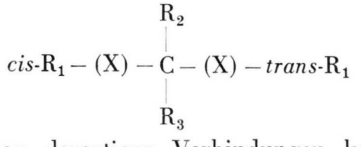
Von R. Riemschneider und D. Kirstein

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin-Dahlem [2]

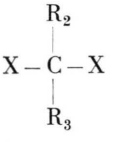
(Z. Naturforschg. **17 b**, 522—524 [1962]; eingegangen am 21. April 1962)

Durch die Synthese von (+)- und (−)-Äthyl-phenyl-malonsäure-α,β-bis-(4-carbäthoxy-cyclohexylamid) wurde an einem weiteren Fall der Beweis erbracht, daß auch bei Anwesenheit zweier stereoisomerer Substituenten an einem asymmetrischen C-Atom eine ausreichende Molekülasymmetrie vorhanden ist, die eine meßbare optische Aktivität hervorruft.

Seit längerer Zeit versuchten wir, den experimentellen Nachweis optischer Aktivität an *cis-trans*-asymmetrischen Verbindungen [3] zu erbringen. Es handelt sich hierbei um Verbindungen mit einem asymmetrischen C-Atom, von dessen vier verschiedenen Substituenten zwei im Verhältnis der *cis-trans*-Isometrie zueinander stehen, was aus folgender allgemeiner Formulierung hervorgeht:



Der Aufbau derartiger Verbindungen kann z. B. durch stufenweise Umsetzung einer entsprechend substituierten bifunktionellen Komponente (Aufhänger)



mit geeigneten stereoisomeren Komponenten (Anhängern) erfolgen [4]. Da sich Esterbindungen für die Verknüpfung der Komponenten als ungeeignet erwiesen haben [5], wählten wir Amidbindungen als einen der anderen möglichen Wege zur Verkettung von Auf- und Anhängern. Hierbei bietet sich sowohl die Umsetzung von entsprechenden Diaminen mit stereoisomeren Carbonsäure-Derivaten [6] als auch

[1] 10. Mitt. der Reihe „Zur Kenntnis der *cis-trans*-Asymmetrie"; 9. Mitt., Angew. Chem. **73**, 655 [1961]; 8. Mitt., Z. Naturforschg. **16 b**, 704 [1961]; 6. u. 7. Mitt., Mh. Chem. **92**, 1197, 1227 [1961]; 5. Mitt., Naturwissenschaften **48**, 500 [1961]; 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 518 [1959]; 3. Mitt., l. c. [5]; **1.** u. **2.** Mitt., l. c. [3].

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

[3] R. Riemschneider, Antrittsvorlesung „Molekulare Asymmetrie und *cis-trans*-Asymmetrie" an der Univ. Berlin vom 5. 2. 1948 und Vortrag auf dem „Intern. Kongreß f. reine und angew. Chemie" in Zürich vom 26. 7. 1955.

[4] Über andere Synthesewege vgl. 9. Mitt., l. c. [1] und 12. Mitt., Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[5] 3. Mitt., Mh. Chem. **88**, 1099 [1957].

[6] 5. u. 8. Mitt., l. c. [1].