

Karlheinz Ballschmiter*) und Hellmut Singer

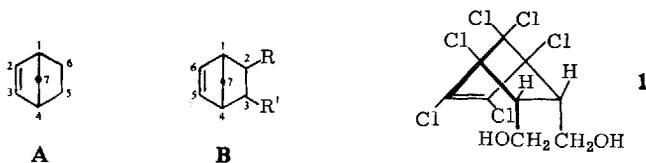
¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen an 2.3-disubstituierten Derivaten des Hexachlorbicycloheptens

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 26. Mai 1967)

Der cyclische Selenigsäureester (4), der cyclische Phenylphosphonigsäureester (5) sowie das cyclische Acetaldehydacetal (7) des 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-2.3-bis-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]-heptens-(5) (1) wurden hergestellt, ihre ¹H-NMR-Spektren vermessen und mit denen bekannter analoger Derivate von 1 (2, 3, 8) verglichen. — Die Bandenverschiebungen in den NMR-Spektren dieser Verbindungen bei Benzol gegenüber Deuteriochloroform als Lösungsmittel ($\Delta = \tau_{C_6H_6} - \tau_{CDCl_3}$) erlauben Aussagen über die Stellung der Protonen in den Molekülen und damit über deren Konformationen. — Die Konformation des Selenigsäureesters von 1 (4) stimmt mit der des α -Isomeren des Schwefligsäureesters von 1 (α -Endosulfan) überein, die bekannt ist. Der cyclische Schwefelsäureester von 1 (8) nimmt in Benzol und $CDCl_3$ die ebenfalls bekannte Konformation des β -Isomeren des Endosulfans ein. Das NMR-Spektrum dieses Schwefelsäureesters ist temperaturabhängig. Für das Acetaldehydacetal von 1 (7) wird eine α -Konformation des Acetalringes vorgeschlagen.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Zusammenhang von chemischer Struktur und biologischem Abbau der polychlorierten Insektizide des Bicyclo[2.2.1]heptens-(2) (A)¹⁾ wurden einige Derivate des 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-2.3-bis-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptens-(5) **) (1)^{2,3)} hergestellt. Für 1 ist eine *cis-endo*-Konfiguration der 2.3-Substituenten nachgewiesen worden⁴⁾. Zur Klärung des strukturellen Zusammenhangs der neu dargestellten und bekannten Derivate 2–8 von 1 wurden ¹H-NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen herangezogen.



*) Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, MSA.

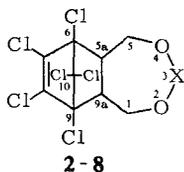
**) Für die disubstituierten Derivate von A gilt die Bezifferung in B.

1) K. Ballschmiter und G. Tölg, *Angew. Chem.* **78**, 775 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 132 (1966); K. Ballschmiter, I. Schuphan, H. Singer und G. Tölg, Vortrag auf dem Pflanzenschutzkongress in Wien, 30. August 1967.

2) H. Frensch und H. Goebel, *Dtsch. Bundes-Pat.* 960989 (28. 3. 1957), *C. A.* **53**, 12222 (1959).

3) H. Frensch, *Med. u. Chem.* **6**, 556 (1958).

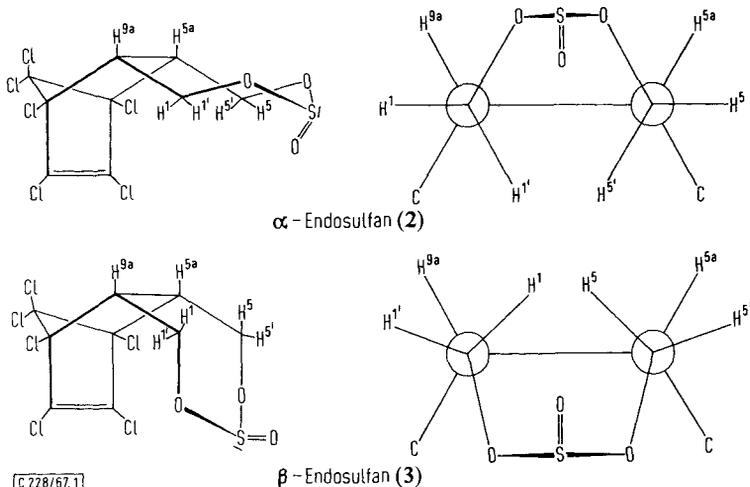
4) R. Riemschneider und J. C. Hilscher, *Z. Naturforsch.* **15b**, 809 (1960).



	X	Schmp.	Name	Literatur
2	SO (α)	110°	α -Endosulfan	3,5,6,7)
3	SO (β)	211°	β -Endosulfan	3,5,6,7)
4	SeO	132°	Endoselan	diese Arbeit
5	PC ₆ H ₅	150°		diese Arbeit
6	CH ₂	107°		8)
7	CHCH ₃	103°		diese Arbeit
8	SO ₂	181°	Thiodansulfat	7)

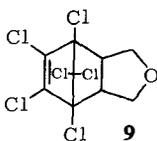
1. α -Endosulfan, β -Endosulfan und Endoselan

Der cyclische Schwefligsäureester von **1***, der Wirkstoff des Insektizides Thiodan[®], tritt in zwei Isomeren auf: α -Endosulfan und β -Endosulfan^{3,5,6)} (**2**, **3**). Die Strukturen beider Verbindungen wurden bereits anhand ihrer NMR- und IR-Spektren diskutiert⁷⁾; daraus ergaben sich die in Abbild. 1 dargestellten Konformationen.



Abbild. 1. Die Konformationen von α - und β -Endosulfan (**2**, **3**)

Als α - bzw. β -Form werden in dieser Arbeit die Konformationen bezeichnet, die die Sauerstoffatome im Ring, der an das Bicyclohepten-System gebunden ist, in gleicher Stellung enthalten wie im α - bzw. β -Endosulfan.



Die Konformationen der beiden Endosulfan-Isomeren sind thermisch recht stabil, was aus ihren unveränderten NMR-Spektren bei erhöhter Temperatur hervorgeht. Im Festzustand zersetzen sich die Endosulfane erst bei längerem Erhitzen auf 235° unter Abspaltung von SO₂ zum Äther **9**⁷⁾. Chemischen Angriffen gegenüber sind sie

* Nach „The Ring Index“ als 6.7.8.9.10.10-Hexachlor-1.5.5a.6.9.9a-hexahydro-6.9-methano-2.4.3-benzodioxathiepin-3-oxid zu bezeichnen.

5) H. Frensch, H. Goebel, W. Staudermann und W. Finkenbrink, Amer. Pat. 2799685 (16. 7. 1957), C. A. **52**, 2062 (1958).

6) H. Frensch und H. Goebel, Dtsch. Bundes-Pat. 1 015 797 (19.9. 1957), C. A. **53**, 16023 (1959).

7) S. E. Forman, A. J. Durbetaki, M. V. Cohen und R. A. Olofson, J. org. Chemistry **30**, 169 (1965).

8) R. Riemschneider und J. C. Hilscher, Z. analyt. Chem. **165**, 278 (1959).

weniger beständig und unterscheiden sich dabei auch voneinander. Bei der Synthese des Thiodans[®] entsteht bevorzugt die α -Form³⁾ ($\alpha : \beta \approx 70 : 30$), die auch bei der Hydrolyse die beständigere Verbindung ist. α -Endosulfan (**2**) wird in schwach saurer, wäßriger Acetonlösung bei 25° in 14 Tagen nur wenig, β -Endosulfan (**3**) dagegen völlig hydrolysiert.

Gaschromatographisch zeigt α -Endosulfan eine geringere Retentionszeit als das β -Isomere. Mit steigender Polarität der Trennflüssigkeit nimmt bei gleichbleibender Temperatur die Retentionszeit des β -Endosulfans relativ zum α -Endosulfan zu (Tab. 1), was auf eine größere Polarität des β -Isomeren hindeutet. Dieser Befund ist mit den Dipolmomenten beider Isomeren⁷⁾ im Einklang; ihm entspricht auch das Verhalten der Verbindungen bei dünn-schichtchromatographischer Trennung⁹⁾ auf Silicagel oder Aluminiumoxid, wobei das α -Endosulfan stets einen größeren R_F -Wert besitzt als β -Endosulfan.

Tab. 1. Relative gaschromatographische Retentionszeiten der beiden Endosulfane **2** und **3** (α -Endosulfan = 1)

Trennflüssigkeit *)		β -Endosulfan (3)
Methyl-silicon-Kautschuk	SE 30	1.34
Phenyl-methyl-silicon-Kautschuk	SE 52	1.48
Fluor-silicon-Kautschuk	QF-1	1.79
Cyan-silicon-Kautschuk	XE-60	2.70

*) 2% auf Anakrom ABS, 110–120 mesh; Säulentemp. 195°; 1-m-Glassäule (innerer Durchmesser 2.5 mm); 40 ccm N₂/Min.

Es wurde nun der Selenigsäureester des Diols **1** (6.7.8.9.10.10-Hexachlor-1.5.5a.6.9.-9a-hexahydro-6.9-methano-2.4.3-benzodioxaselenepin-3-oxid; im folgenden: Endoselan) (**4**) dargestellt, um einerseits seine Struktur und zum anderen seinen Metabolismus mit denen der beiden Endosulfane vergleichen zu können. Es konnte nur eines der möglichen Isomeren des Endoselans isoliert werden, dessen NMR-Spektrum in CDCl₃ oder C₆D₆ (Abbild. 2) dem des α -Endosulfans fast völlig analog ist.

Das Kernresonanzspektrum des α -Endosulfans ist berechnet worden⁷⁾, damit sind seine Kopplungskonstanten bekannt. Es läßt sich in erster Näherung als AMX-Spektrum¹⁰⁾ behandeln. Auf diese einfache Weise wurden erste Werte für drei der Kopplungskonstanten in guter Übereinstimmung mit den Computer-Daten (Tab. 2) erhalten; ebenso wurden die Konstanten für das Endoselan berechnet.

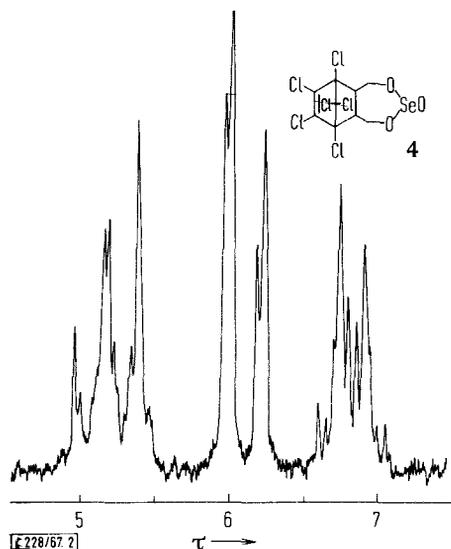
Tab. 2. Kopplungskonstanten der Endosulfane **2** und **3** sowie des Endoselans (**4**)

<i>J</i> (Hz)	α -Endosulfan AMX-Berechnng. *)	α -Endosulfan l. c. ⁷⁾	Endoselan AMX-Berechnng. *)	β -Endosulfan l. c. ⁷⁾
$J_{1,1'}$ = $J_{5,5'}$	12.9	-12.8	13.3	-13.9
$J_{1,9a}$ = $J_{5,5a}$	3.4	+3.4	3.0	+2.5
$J_{1',9a}$ = $J_{5',5a}$	12.1	+12.1	11.1	+2.5
$J_{5a,9a}$	-**)	-8.7	-**)	+8.5

*) Absolutwerte.

***) Die Werte können aus den Spektren auf diesem Wege nicht erhalten werden.

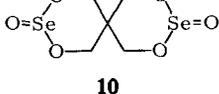
9) K. C. Walker und M. Beroza, J. Assoc. off. agric. Chemists **46**, 250 (1963).



Abbild. 2. NMR-Spektrum des Endoselans (4) in C_6D_6 . Das Spektrum des α -Endosulfans s. I. c.⁷⁾

Aus den NMR-Spektren folgt, daß die 7-Ringe im α -Endosulfan und im Endoselan übereinstimmende Konformationen haben. Auch die IR-Spektren beider Verbindungen ähneln sich (s. experimenteller Teil), während das Spektrum des β -Endosulfans stärker von ihnen abweicht.

Da die Resonanzen der drei Protonenpaare in den NMR-Spektren von α -Endosulfan und Endoselan in der gleichen Reihenfolge erscheinen und dies im α -Endosulfan durch den Einfluß der axialen SO-Gruppe bedingt ist⁷⁾, ist auch im Endoselan eine axiale SeO-Gruppe wahrscheinlich. Bisher sind Frequenz-Werte für die Se=O-Schwingung in cyclischen Selenigsäureestern nicht bekannt; um sie im IR-Spektrum des Endoselans zu identifizieren, wurden der Bis-selenigsäureester des Pentaerythrits (10, S statt Se)¹¹⁾ dargestellt und ihre Spektren, die recht bandenarm sind, vermessen. Durch Vergleich ergab sich, daß die Se=O-Schwingung im Endoselan der sehr intensiven Bande bei 921/cm, im Pentaerythritester 10 der bei 913/cm zugeordnet werden kann.



10

2. Der Phosphonigsäureester 5

Ester verschiedener Säuren des Phosphors bilden sich aus dem Diol 1 sehr leicht¹²⁾. Das 60 MHz-Spektrum des Phosphonigsäureesters 5 (6.7.8.9.10.10-Hexachlor-3-phenyl-1.5.5a.6.9.9a-hexahydro-6.9-methano-2.4.3-benzodioxaphosphopin) erlaubt ohne Berechnung des Spektrums keine Schlüsse auf die Kopplungskonstanten und

¹⁰⁾ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 63, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1965.

¹¹⁾ L. Orthner, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 116 (1928).

¹²⁾ S. B. Greenbaum und N. E. Boyer, Amer. Pat. 3146253 (25. 8. 1964), C. A. **62**, 1678 (1965).

die Konformation, weil die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen sich untereinander und gegenüber $H^{5a,9a}$ nur gering unterscheiden, so daß für sie zusammen ein breites, unsymmetrisches, linienreiches Multiplet auftritt.

3. Die cyclischen Acetale 6 und 7

Die Acetalisierung von **1** mit Formaldehyd geht glatt vonstatten⁸⁾, desgleichen die mit Acetaldehyd. Das cyclische Acetaldehydacetal **7** wurde auch in beachtlicher Ausbeute (35%) bei der Umsetzung von **1** mit SO_2Cl_2 in Diäthyläther bei 20° ohne Basenzusatz erhalten. Es muß dabei z. T. eine Ätherspaltung und Oxydation der Bruchstücke eingetreten sein. Mit Chloral konnte kein Acetal von **1** isoliert werden.

Die cyclischen Acetale des Diols **1** mit Formaldehyd (**6**) und mit Acetaldehyd (**7**) ergeben NMR-Spektren, die sich weitgehend entsprechen (Tab. 3). **7** zeigt bei +37° ein normal aufgelöstes Spektrum, während das von **6** bei dieser Temperatur sowohl in

Tab. 3. NMR-Spektren der Diolacetale von **1** mit Form- und mit Acetaldehyd

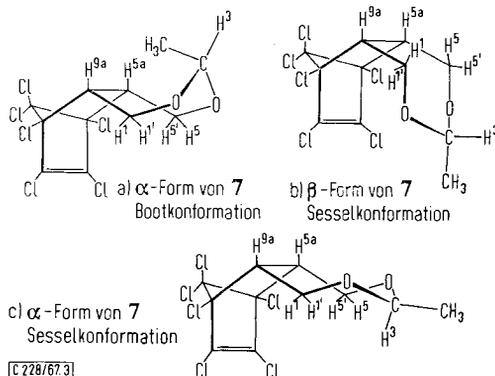
	6 (X = CH ₂)	7 (X = CHCH ₃)
Temperatur	-30°	+37°
Lösungsmittel	CDCl ₃	CDCl ₃
H _c ³	4.80 d (J = 7.5 Hz)	--
H _a ³	5.51	5.42 q (J = 5.3 Hz)
H ^{1,5}	~5.6 m	5.75 m
H ^{1',5'}	~6.55 m	6.55 m
H ^{5a,9a}	~6.55 m	6.6 m
CH ₃	--	8.69 d (J = 5.3 Hz)

CDCl₃ als auch in Pyridin aus drei sehr breiten, strukturlosen Banden im Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 4 besteht. Bei Abkühlung der Probe lösen sich diese Banden ab < +10° in Multipletts auf. Die Resonanz der relativen Intensität 1 gibt ein Dublett bei $\tau = 4.80$, das dem äquatorialen Proton H_c³ der Formaldehyd-CH₂-Gruppe zugeordnet werden kann. Das Dublett des axialen Protons H_a³ fällt mit den Resonanzen von H¹ und H⁵ zusammen, während die Protonen H^{5a,9a} und H^{1',5'} bei $\tau = 6.55$ ein Multiplet geben. Das Spektrum von **7** ist analog aufgebaut.

4. Diskussion der Δ -Werte von 2, 3, 4, 7 und 11

Da α - und β -Endosulfan in Benzol als Lösungsmittel charakteristische Verschiebungen der Bandenlagen in Bezug auf ihre Lagen in CDCl₃ zeigen ($\Delta = \tau_{C_6H_6} - \tau_{CDCl_3}$), wurde auch **7** in Benzol aufgenommen, um eventuell nach Vergleich der Δ -Werte (Tab. 4) die Konformation dieses Moleküls auf eine der Formen in Abbild. 3 festlegen zu können.

Die Verschiebung von Protonenresonanzen durch Benzol gegenüber ihren Lagen in CDCl₃ oder CCl₄ wird darauf zurückgeführt, daß das aromatische Lösungsmittelmolekül als Elektronendonator auf die Moleküle der gelösten Verbindung wirkt. Enthält die untersuchte Verbindung polare Gruppen, dann nehmen die Benzolmoleküle bevorzugte Lagen zu diesen ein (Bildung von Stoßkomplexen) und beeinflussen

Abbild. 3. Mögliche Konformationen für **7**

dadurch die Resonanzen der verschiedenen Protonen in der Nachbarschaft der polaren Gruppe unterschiedlich. (Ausführliche Diskussionen der durch Benzol hervorgerufenen Lösungsmittelleffekte sind gegeben worden^{13,14).})

Tab. 4. Δ -Werte für α - und β -Endosulfan, Endoselan und **7**

Verbindung	Protonen	τ -Wert in CDCl_3	τ -Wert in C_6H_6	Differenz Δ
Endoselan (4)	$\text{H}^{1',5'}$	5.21	5.18	-0.03
	$\text{H}^{1,5}$	5.89	6.12	0.23
	$\text{H}^{5a,9a}$	6.63	6.85	0.22
α -Endosulfan (2)	$\text{H}^{1',5'}$	5.15	5.28	0.13
	$\text{H}^{1,5}$	6.00	6.43	0.43
	$\text{H}^{5a,9a}$	6.53	6.95	0.42
β -Endosulfan (3)	$\text{H}^{1',5'}$	4.91	5.50	0.59
	$\text{H}^{1,5}$	5.86	6.43	0.57
	$\text{H}^{5a,9a}$	6.85	7.70	0.85
7	H_a^3	5.42	6.03	0.61
	$\text{H}^{1,5}$	5.75	5.89	0.14
	$\text{H}^{1',5'}$	6.55	6.75	0.20
	$\text{H}^{5a,9a}$	6.60	6.75	0.15
	CH_3	8.69	8.75	0.06

Die Δ -Werte der Endosulfane sind mit ihren Konformationen in guter Übereinstimmung. Unabhängig von der genauen Orientierung der Benzolmoleküle in den jeweiligen Stoßkomplexen können die Unterschiede der Δ -Werte schon durch sterische Abschirmeffekte der Atome, die die einzelnen Protonen im Molekül umgeben, erklärt werden: Nur im α -Isomeren sind die Protonen $\text{H}^{1',5'}$ gegen eine Einflußnahme

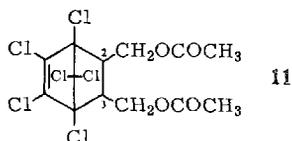
¹³⁾ J. Ronayne und D. H. Williams, J. chem. Soc. [London] B 1967, 540.

¹⁴⁾ R. C. Fort und T. R. Lindstrom, Tetrahedron [London] 23, 3227 (1967).

des Lösungsmittels stark abgeschirmt (vgl. Abbild. 1). Aber auch die übrigen Protonen des α -Endosulfans sind meßbar geringer vom Benzol beeinflusst als im β -Endosulfan, in dem alle Protonen „frei nach außen stehen“.

Aus Tab. 4 geht hervor, daß **7** der β -Form (Abbild. 3b) nicht entsprechen kann, da in **7** nur das einzelne Proton der CHCH_3 -Gruppe einen großen Δ -Wert besitzt. In dieser β -Konformation sollten auch die übrigen Protonen stärker vom aromatischen Lösungsmittel beeinflusst sein, als es der Fall ist. Das gleiche gilt für eine β -Bootkonformation, gegen die auch sterische Gründe sprechen. Eine Entscheidung zwischen den α -Formen (Sessel- bzw. Bootkonformation, Abbild. 3c bzw. 3a) ist allein nach den Δ -Werten ohne Kenntnis der Polarisierbarkeiten im Acetalmolekül, die die Orientierung der Moleküle im Stoßkomplex bedingen, nicht möglich.

Zur Erklärung der auftretenden Δ -Werte allein sterische Abschirmeffekte heranzuziehen, kann nur eine grobe Näherung darstellen, wie ein Vergleich der Werte für α -Endosulfan und Endoselan zeigt, die die gleiche Konformation haben. Mit dem Ersatz des Schwefels durch das elektropositivere Selen verändert sich die Polarität im Esterring und dadurch die Orientierung der Benzolmoleküle in den jeweiligen Stoßkomplexen, so daß zwar der Gang der Werte der gleiche bleibt, die Beträge aber deutlich differieren.



Die Δ -Werte für das Bis-acetat des Diols **1** (**11**)²⁾ sprechen für eine bevorzugte Ausrichtung der Acetoxygruppen analog einer α -Form: Δ -Wert für $\text{H}^{2,3} = 0.40$, für die Methylenprotonen = 0.25 und für die Methylgruppen = 0.41.

5. Das Thiodansulfat (**8**)

Chemisch verhält sich das Diol **1** nicht immer so wie es von einem 1,4-Diol erwartet werden sollte. Mit SOCl_2 tritt die Veresterung zu den beiden Endosulfan-Isomeren³⁾ leicht ein; desgleichen reagiert es mit SeO_2 und $\text{Cl}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ sehr bevorzugt unter Ringbildung. Die Umsetzung mit SO_2Cl_2 ohne Radikalinitiatoren führte dagegen unter den verschiedensten Bedingungen nicht zum cyclischen Schwefelsäureester von **1** (6.7.8.9.10.10-Hexachlor-1.5.5a.6.9.9a-hexahydro-6.9-methano-2.4.3-benzodioxathiepin-3.3-dioxid) (**8**)⁷⁾. Eine einfache Darstellung von **8** interessiert, weil das Thiodansulfat wahrscheinlich die eigentlich insektizid wirkende Form der Endosulfane ist¹⁵⁾ und bisher nur durch Oxydation aus diesen dargestellt wurde⁷⁾.

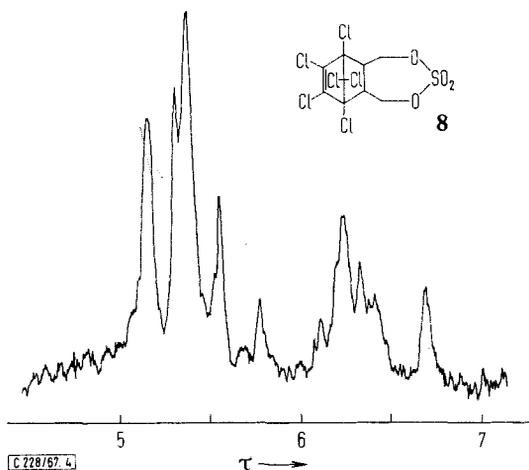
Die Darstellung von **8** aus **1** mit SO_2Cl_2 und H_2O_2 in Eisessig¹⁶⁾ konnte nicht reproduziert werden. Als Reaktionsprodukte identifizierten wir bei dieser Umsetzung den Äther **9** und das Dioldiacetat **11**. Bei der Umsetzung des Diols **1** mit SO_2Cl_2 in Lösungsmitteln wie Äther, Benzol oder Chloroform wurde in der Wärme (30 bis 70°)

¹⁵⁾ K. Ballschmiter, Dissertat., Univ. Mainz 1966.

¹⁶⁾ W. W. Barnes und G. W. Ware, J. econ. Entomol. **58**, 286 (1965).

stets der Äther **9** als Hauptprodukt isoliert. Die Reaktion in Äther/Pyridin bei 0° führte dagegen zum Bis-chlorschwefelsäureester von **1**, einer hexanlöslichen, wenig hydrolyseempfindlichen Verbindung, deren NMR-Spektrum aus drei Bandensystemen besteht ($H^{2,3}$ bei $\tau = 6.48$ und die Methylenprotonen bei $\tau = 5.40$ und 5.17). Die Umsetzung von **1** mit SO_2Cl_2 in Äther bei 20° ohne Basenzusatz, die zu **7** führte, wurde bereits erwähnt.

Das Thiodansulfat (**8**) nimmt bei Raumtemperatur keine stabile Konformation ein⁷⁾. Sein NMR-Spektrum ist Lösungsmittelabhängig und ähnelt in Pyridinlösung dem Spektrum des β -Endosulfans⁷⁾. Außerdem ist es temperaturabhängig. Das Spektrum in $CDCl_3$, das bei $+37^\circ$ für H^{5a} und H^{9a} ein sehr schlecht aufgelöstes Triplet ($J \approx 4$ Hz) aufweist, verändert sich bei Erhöhung der Temperatur nicht wesentlich. Dagegen verändert es sich bei Abkühlung der Probe charakteristisch:



Abbild. 4. NMR-Spektrum des Schwefelsäureesters **8** in $CDCl_3$ bei -40° . Die Spektren von **8** in $CDCl_3$ und Pyridin bei Raumtemperatur s. I. c.⁷⁾

Von Temperaturen $< +5^\circ$ ab spaltet sowohl die Bande der Methylenprotonen als auch die von $H^{5a,9a}$ auf. Von -20 bis -60° ändert sich das Spektrum nicht weiter. Die Analogie zum NMR-Spektrum des β -Endosulfans ist bei tiefen Temperaturen nur noch schwach ausgeprägt: Ein „AB-Quartett“ der Methylenprotonen tritt auf, aber seine Intensitäten sind unsymmetrisch; außerdem geben die $H^{5a,9a}$ -Protonen ein breites Multiplett (Abbild. 4). Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen des Thiodansulfats liegen enger beisammen als die von **3**, so daß sich dadurch — auch bei Annahme ähnlicher Kopplungskonstanten — das Aussehen des Spektrums im Vergleich zum β -Endosulfan (**3**) ändern muß.

In Benzollösung zeigt **8** bei $+37^\circ$ zwei Multipletts ohne Struktur, die gegen die Banden des Spektrums in $CDCl_3$ stark nach höheren Feldern verschoben sind. Dabei beträgt die Differenz für $H^{5a,9a}$ 0.81 ppm und für das Multiplett der Methylenprotonen 0.53 ppm. Diese Δ -Werte sind mit einer β -Konformation von **8** im Einklang, denn im β -Endosulfan treten Verschiebungen gleicher Größe auf (Tab. 4).

Wir danken den Herren Prof. Dr. R. Bock, Prof. Dr. F. Straßmann und Priv.-Doz. Dr. H. J. Eichhoff für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Den Farbwerken Hoechst AG sei für die Überlassung von Substanzen gedankt. Herrn F. Wolf danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn W. Pracht für die der Massenspektren. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bad Godesberg) durch Sachbeihilfen und vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium (H. S.) unterstützt.

Beschreibung der Versuche

Die Mikroelementaranalysen hat das Chemisch-Physikalische Labor Schweinfurt-Sennfeld (Dipl.-Chem. R. Glier) ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät mit NaCl-Prisma an KBr-Mikropfeßlingen (20 mg KBr) oder Nujolmulls vermessen; die relativen Bandenintensitäten sind geschätzt: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, ww = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter. Molekulargewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer (Firma Dr. H. Knauer, Berlin) bei 25° in Chloroform, die Massenspektren mit einem Atlas CH-4 Gerät (Ionenquelle TO-4 bzw. Feldemissionsquelle) gemessen. Für die ¹H-NMR-Spektren wurde ein Varian A-60-Gerät benutzt (Meßtemperatur 37°; TMS als innerer Standard; s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett; Bandenlagen in τ und Kopplungskonstanten in Hertz). Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Substanzen **1**, **2**, **3**, **8** und **11** verdanken wir den Farbwerken Hoechst AG.

1) 6.7.8.9.10.10-Hexachlor-1.5.5a.6.9.9a-hexahydro-6.9-methano-2.4.3-benzodioxaselenepin-3-oxid, Endoselan (**4**): 10.5 g (0.03 Mol) Diol **1**^{2,3} und 3.4 g (0.03 Mol) sublimiertes Selen-dioxid werden in 50 ccm Toluol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird vom sich am Boden absetzenden Reaktionswasser dekantiert. Beim Abkühlen fällt ein Rest nicht umgesetzten Diols aus. Die filtrierte Toluollösung wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockene eingengt und das Rohprodukt aus Chloroform/Hexan umkristallisiert, Schmp. 132°.

C₉H₆Cl₆O₃Se (453.8) Ber. C 23.82 H 1.33 Cl 46.87 O 10.58

Gef. C 24.22 H 1.29 Cl 46.30 O 9.63 Mol.-Gew. 410

IR (KBr): 2938 (m), 2914 (m), 2874 (m), 1606 (s), 1478 (m), 1457 (w), 1383 (w), 1325 (ww), 1269 (s), 1211 (ww), 1168 (s), 1099 (s), 1077 (s,b), 1042 (s), 1010 (ss), 991 (s), 967 (m), 921 (ss,b), 890 (m), 856 (s), 793 (s), 776 (m), 703 (s,b), 683/cm (m).

NMR (CDCl₃): H^{5a,9a} τ = 6.63 m (rel. Intens. 1); H^{1,5} 5.89 dd (Int. 1); H^{1,5'} 5.21 m (Int. 1). Kopplungskonstanten s. Tab. 2.

2) 6.7.8.9.10.10-Hexachlor-3-phenyl-1.5.5a.6.9.9a-hexahydro-6.9-methano-2.4.3-benzodioxaphosphepin (**5**): Zu einer Lösung von 10.5 g (0.03 Mol) Diol **1**^{2,3} in 40 ccm Benzol und 15 ccm Pyridin werden bei Raumtemp. innerhalb von 30 Min. 5.4 g (0.03 Mol) Dichlorphenylphosphin in 20 ccm Benzol getropft. Nach 3 Stdn. wird vom ausgefallenen Pyridinhydrochlorid abfiltriert und die benzol. Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Aus Hexan Schmp. 150°.

C₁₅H₁₁Cl₆O₂P (466.9) Ber. C 38.58 H 2.38 Cl 45.55 O 6.85

Gef. C 38.65 H 2.32 Cl 45.50 O 6.70

IR (KBr): 3022 (w), 2924 (m), 2864 (w), 1606 (s), 1470 (w), 1450 (w), 1436 (m), 1387 (m), 1311 (m), 1304 (m), 1251 (s), 1182 (m), 1149 (m), 1095 (s), 1081 (s), 1038 (s), 1016 (ss), 999 (w), 971 (s), 926 (s), 909 (s), 857 (w), 839 (m), 794 (w), 776 (s), 758 (s), 745 (m), 705 (ss), 691 (s), 675/cm (m).

3) 6.7.8.9.10.-Hexachlor-3-methyl-1.5.5a.6.9.9a-hexahydro-6.9-methano-2.4-benzodioxepin (7)

a) 10.5 g Diol **1**^{2,3}) und 6.0 g *Paraldehyd* werden in 50 ccm Äther mit 0.5 ccm konz. *Schwefelsäure* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Äther wird anschließend abdestilliert und das Rohprodukt mehrmals aus Hexan umkristallisiert, Schmp. 103°. Das Acetal kann bei 100°/10⁻³ Torr sublimiert werden.

b) Zu 10.5 g Diol **1**^{2,3}) in 50 ccm Äther werden bei 25° in 3 Stdn. unter Rühren 3.9 g SO₂Cl₂ in 50 ccm Äther getropft. Die ätherische Lösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mehrmals aus Hexan umkristallisiert, farblose Quader vom Schmp. 103°.

C₁₁H₁₀Cl₆O₂ (386.9) Ber. C 34.15 H 2.61 Cl 54.97 O 8.27

Gef. C 34.45 H 2.63 Cl 53.88 O 7.87 Mol.-Gew. 387 (massenspektroskop.)

IR (KBr): 2980 (w), 2933 (m), 2899 (w), 2871 (m), 1604 (s), 1476 (m), 1449 (w), 1406 (s), 1386 (s), 1356 (w), 1341 (w), 1276 (s), 1253 (s), 1169 (s), 1160 (ss), 1126 (ss), 1109 (ss,b), 1053 (s), 1034 (s), 1013 (s), 914 (m), 897 (s), 863 (ss), 837 (w), 786 (s), 703 (s), 682/cm (m).

4) *Bis-selenigsäureester des Pentaerythrits, 2.4.8.10-Tetraoxa-3.9-diselena-spiro[5.5]undecan-3.9-dioxid (10)*: *Pentaerythrit* wird mit SeO₂ im Molverhältnis 1 : 2 in Benzol einige Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das ausgefallene Produkt anschließend mit Äther gewaschen. Es konnte nicht umkristallisiert werden, da es sich nur in Wasser, Dimethylsulfoxid oder Pyridin löst, in diesen Lösungsmitteln aber hydrolysiert. Zers. ab 190°.

C₅H₈O₆Se₂ (322.0) Ber. C 18.65 H 2.50 Gef. C 18.51 H 2.60

IR (Nujol): . . . 1290 (w), 1188 (m), 1133 (s), 1019 (s), 1000 (s), 983 (ss,b), 913 (ss,b), 786 (ww), 681/cm (s).

5) *1.4.5.6.7.7-Hexachlor-2.3-bis-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bis-chlorschwefelsäureester*: Zu 10.5 g (0.03 Mol) Diol **1**^{2,3}) in 50 ccm Äther und 10 ccm *Pyridin* werden bei 0° innerhalb von 20 Min. unter Rühren 7.9 g (0.06 Mol) SO₂Cl₂ in 20 ccm Äther getropft. Nach weiteren 15 Min. wird vom Pyridinhydrochlorid abfiltriert und die Ätherlösung i. Wasserstrahlvak. zur Trockene eingengt. Aus Hexan farblose Nadeln, Schmp. 128°.

C₉H₆Cl₈O₆S₂ (557.9) Ber. C 19.38 H 1.09 Cl 50.84 O 17.21 S 11.49

Gef. C 19.71 H 1.07 Cl 50.62 O 16.32 S 10.90 Mol.-Gew. 540 (osmometr.) und 558 (massenspektroskop.)

IR (KBr): 2948 (w), 1601 (s), 1488 (m), 1463 (m), 1414 (ss), 1404 (s), 1390 (sh), 1349 (ww), 1273 (m), 1267 (m), 1230 (sh), 1202 (ss), 1186 (s), 1166 (m), 1097 (m), 1065 (m), 1034 (w), 1012 (sh), 1003 (s), 974 (ss), 960 (s), 916 (m), 876 (s), 840 (s), 775 (s), 698/cm (m).

α-Endosulfan (2): IR (KBr): 2962 (w), 2925 (m), 2886 (w), 1605 (s), 1487 (m), 1458 (w), 1376 (m), 1327 (ww), 1273 (s), 1235 (w), 1194 (ss), 1184 (m), 1170 (s), 1098 (s), 1073 (s), 1064 (sh), 1031 (sh), 1014 (m), 1006 (s), 981 (ss), 940 (m), 915 (m), 884 (m), 862 (s), 794 (s), 786 (m), 755 (ss,b), 701 (s), 673/cm (ss).

β-Endosulfan (3): IR (KBr): 2970 (w), 2930 (m), 2862 (w), 1604 (s), 1466 (m), 1452 (m), 1386 (w), 1339 (ww), 1311 (m), 1303 (m), 1251 (s), 1195 (ss), 1181 (s), 1146 (m), 1109 (m), 1089 (s), 1077 (s), 1070 (m), 1028 (w), 990 (s), 966 (s), 955 (ss,b), 915 (s), 884 (s), 840 (m), 781 (s), 745 (m), 689 (s), 674/cm (ss).