

Das Dipolmoment des 1,1,2,3,8,9-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-indens und eines Methylhomologen¹

Von

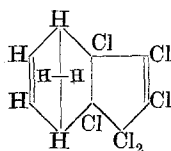
R. Riemschneider und E.-B. Grabitz

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin²

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Oktober 1963)

Experimentell ermitteltes und berechnetes Dipolmoment des aus Hexachlor-di-cyclopentadien-Präparaten isolierten zweiten Addukt-Isomeren $C_{10}H_6Cl_6$ sprechen — in Übereinstimmung mit unseren chemischen Versuchsergebnissen³ — ebenfalls für die Konstitution eines 1,1,2,3,8,9-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-indens (I). Entsprechendes gilt auch für das nächsthöhere Homologe von I, ein α -Methyl-1,1,2,3,8,9-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (II), dessen gefundenes Dipolmoment bei 3,21 D liegt.



Dipolmoment

$\mu_{\text{ber.}}$	$\mu_{\text{exp.}}$
3,28 D	2,98 D

I, Schmp. ab 158°³

Die dielektrischen Messungen bestätigen also die bereits veröffentlichten³ Versuchsergebnisse zum Beweis der Konstitution von I und II. Der Unterschied zwischen theoret. und gemessenem Dipolmoment für I ist überwiegend auf den Einfluß der Δ^2 -Doppelbindung zurückzuführen, der rechnerisch wegen der hier auftretenden Induktionen nicht

¹ Mitt. 33 der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen“; Mitt. 32, Mh. Chem. **94**, 922 (1963).

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin 19, Bolivarallee 8.

³ R. Riemschneider, Botyu-Kagaku [Kyoto] **28**, 83 (1963).

erfaßt werden kann. Die hierdurch bedingte Erniedrigung des Gesamtmomentes haben wir auch an anderen Beispielen in gleicher Größenordnung beobachten können⁴.

Eine Entscheidung zwischen *endo*-I und *exo*-I ist nur auf Grund von Dipolmomentmessungen an geeigneten I-Derivaten möglich, da sich für *endo*-I und *exo*-I das gleiche Dipolmoment berechnen läßt.

Zur Berechnung der theoretischen Dipolmomente von *endo*-I und *exo*-I gingen wir von den in Tab. 4 der Mitt. 26 dieser Reihe^{4a} angegebenen Einheitsvektoren des Cyclopentans aus. Zur Aufstellung dieser Einheitsvektoren war ein rechtwinkeliges Rechtssystem bei ebener Anordnung der C-Atome des Fünfringes (Abb. 8, Mitt. 26) zugrunde gelegt worden. Zur Aufstellung der Einheitsvektoren des Cyclopentans sind nur die Einheitsvektoren an C-2 und C-3 neu zu berechnen; die Einheitsvektoren an C-1, C-4 und C-5 bleiben unverändert: Tab. 4, l. e.^{4a} Mitt. 26. Da die Einheitsvektoren \vec{v}_2 und \vec{v}_3 in der XY-Ebene liegen, sind ihre Richtungswinkel aus Abb. 1 direkt ablesbar:

$$\vec{v}_2 = \begin{pmatrix} + \cos 0 \\ + \cos 90 \\ + \cos 90 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} + 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_3 = \begin{pmatrix} + \cos 72 \\ + \cos 18 \\ + \cos 90 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} + 0,3090 \\ + 0,9511 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Zur Berechnung des Gesamtmomentes werden die Bindungsmomente $\mu_{\text{C}=\text{Cl}} = 1,44 \text{ D}$ und $\mu_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,90 \text{ D}$ verwendet. In *endo*-I liegen Cl-8 (am C-5) und Cl-9 (am C-4) oberhalb, in *exo*-I unterhalb der XY-Ebene (Papierebene); vgl. Formel I und Abb. 1.

$$M_{en} = 1,90 \vec{v}_{1o} + 1,90 \vec{v}_{1u} + 1,44 \vec{v}_2 + 1,44 \vec{v}_3 + 1,90 \vec{v}_{4o} + 1,90 \vec{v}_{5o} \quad (\text{Gl. 1})$$

$$M_{ex} = 1,90 \vec{v}_{1o} + 1,90 \vec{v}_{1u} + 1,44 \vec{v}_2 + 1,44 \vec{v}_3 + 1,90 \vec{v}_{4u} + 1,90 \vec{v}_{5u} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$M_{en} = 3,28 \text{ D}$$

$$M_{ex} = 3,28 \text{ D}$$

Experimenteller Teil

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten von I und II erfolgte mit einem Dipolmeter nach *Slevogt* (Meßbereich $\epsilon = 2-3$) bei einer Temperatur von 20°. Zur Berechnung der Dipolmomente wurde die Formel von *Everard*⁵ benutzt; dabei gilt für die spezifische Polarisation und das Dipolmoment:

⁴ R. Riemschneider und F. D. Gravis, *Botyu-Kagaku* [Kyoto] **25**, 123 (1960); R. Riemschneider, F. Herzel und H. J. Koetsch, *Mh. Chem.* **92**, 1070 (1961); R. Riemschneider und V. Wucherpfennig, *Z. Naturforsch.* **17b**, 585 (1962).

^{4a} R. Riemschneider und E.-B. Grabitz, *Botyu-Kagaku* [Kyoto] **26**, 105 (1961).

⁵ K. B. Everard, R. A. W. Hill und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 417 (1950).

$$\begin{aligned}
 {}_0p_{2\infty} = & \frac{3v_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \alpha + \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \beta - \frac{6n_1v_1}{(n_1^2 + 2)^2} \gamma + \\
 & + \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) v_1 - Ap_2 \quad (\text{Gl. 3})
 \end{aligned}$$

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_L} \cdot M_2 \cdot {}_0p_{2\infty} \quad (\text{Gl. 4})$$

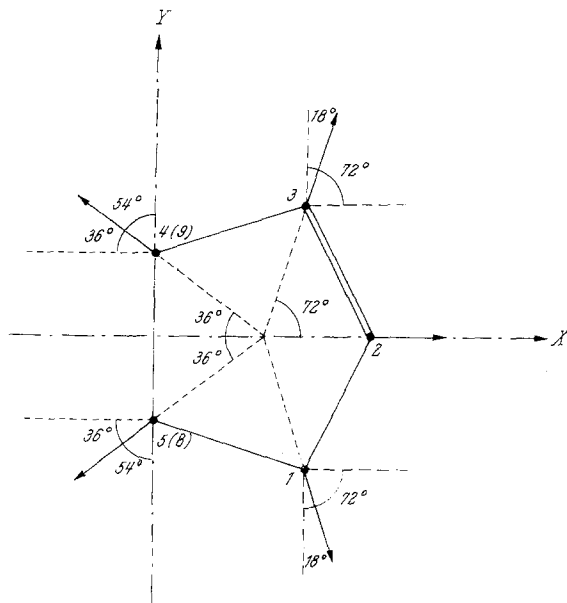


Abb. 1. Zur Aufstellung der Einheitsvektoren des Cyclopentens. Projektion auf die XY -Ebene. Im verwendeten rechtwinkligen Rechtssystem verläuft die Y -Achse in Richtung der Kohlenstoffatome C-5—C-4. Die Kohlenstoffatome C-1, C-2, C-3, C-4 und C-5 liegen in der XY -Ebene

- k = Boltzmannsche Konstante
 N_L = Loschmidtsche Zahl
 ε_1 = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bei 20°
 v_1 = spez. Volumen des Lösungsmittels 20°
 n_1 = Brechungsindex des Lösungsmittels bei 20°
 Ap_2 = Atompolarisation (hier = 0 gesetzt)
 ${}_0p_{2\infty}$ = spezifische Polarisation
 M_2 = Molgewicht der gemessenen Verbindung
 ω = Gewichtsbruch

Die Konstanten α und γ erhält man aus den Meßwerten.

a) Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha \omega \quad \text{oder} \quad \alpha = \Delta\varepsilon/\Delta\omega \quad [\varepsilon_1, \alpha = \text{const.}]$$

b) Brechungsindex:

$$n = n_1 + \gamma \omega \quad \text{oder} \quad \gamma = \Delta n/\Delta\omega \quad [n_1, \gamma = \text{const.}]$$

Auf die Bestimmung von β wurde verzichtet. Wenn man $\beta = -0,5$ setzt, wird der Fehler in β nicht größer als $\Delta\beta = \pm 0,2$ sein. Der Fehler des Dipolmoments ist dann bei allen hier untersuchten Verbindungen kleiner als 0,01 D. Um jede Willkürlichkeit bei der Berechnung auszuschalten, werden die Steigungen α und γ mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ermittelt⁶.

Meßwerte

$\omega \cdot 10^3$	ϵ	n_D^{20}
I. C ₁₀ H ₈ Cl ₆		
2,000	2,2883	1,5001
3,275	2,2919	1,5003
5,190	2,2975	1,5006
7,458	2,3039	1,5006
11,690	2,3175	1,5007
II. C ₁₁ H ₈ Cl ₆		
2,278	2,2900	1,5004
4,529	2,2965	1,5004
5,080	2,2975	1,5004
8,020	2,3079	1,5005
11,100	2,3179	1,5005

⁶ Vgl. auch Mitt. 25, Botyu-Kagaku [Kyoto] **25**, 123 (1960).