

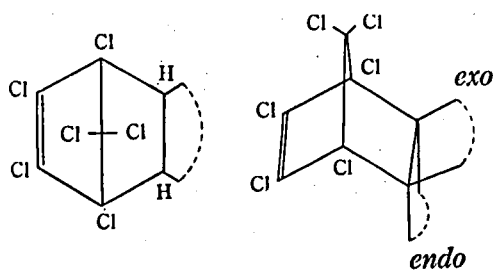
Zur Berechnung von theoretischen Dipolmomenten, III¹⁾: Bicyclo-[2·2·1]-hepten-Derivate²⁾.
 R. Riemschneider und F.D. Grabitz (Lehrstuhl für Biochemie, Freie Universität Berlin-Dahlem³⁾)
 Eingegangen am 7. Juli 1961. *Botyu-Kagaku*, 26, 99, 1961. (auf deutsch)

17. 理論上の双極子モーメントの算出に就て, 第Ⅲ報¹⁾: Bicyclo-[2·2·1]-hepten 誘導体²⁾
 R. Riemschneider und F.D. Grabitz (ベルリン — グレーム 自由大学 生化学講座) 36.7.7. 受理

本報では Hexachlorcyclopentadien と I 型の不飽和化合物並びにそれらの誘導体の附加化合物の双極子モーメントの算出に対する数学的基礎条件に関して報告する。本件は本報告中に取扱われている特種な物質ばかりでなく、その他の一般の物質にも応用しうるように纏めた。以下の数学的記述は Dien 類殺虫剤 --- M 410, Chlordan(1068), Heptachlor, Bromdan, Allodan, Thiodan, Aldrin, Endrin, Dieldrin 等——の立体構造の説明に対する仮説となるものであって、これら全部の殺虫剤は I 型に相当し Hexachlorcyclopentadien から出発して Dien 合成や更にそれに伴ふ適当な諸反応で造られている。

Es wird über die mathematischen Grundlagen zur Berechnung der Dipolmomente von Addukten aus Hexachlorcyclopentadien und ungesättigten Verbindungen (I) und I-Derivaten berichtet. Die Abhandlung ist so abgefasst, dass sie nicht nur für den hier behandelten Spezialfall von Interesse ist, sondern darüber hinaus allgemeine Gültigkeit besitzt. Die folgenden mathematischen Ausführungen bildeten eine der Voraussetzungen für die Aufklärung des räumlichen Baues von Insektiziden der Dien-Gruppe: M 410 bzw. Chlordan (1068), Heptachlor, Bromdan, Allodan, Thiodan, Aldrin, Endrin, Dieldrin, etc. Sämtliche genannten Insektizide entsprechen Typ I und werden ausgehend von Hexachlorcyclopentadien durch Dien-Synthese und zumeist geeignete Folgereaktionen hergestellt [1].

In einer Arbeit über den räumlichen Bau einiger Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und ungesättigten Verbindungen [2] haben wir die Frage, ob die untersuchten Verbindungen vom Typ I der



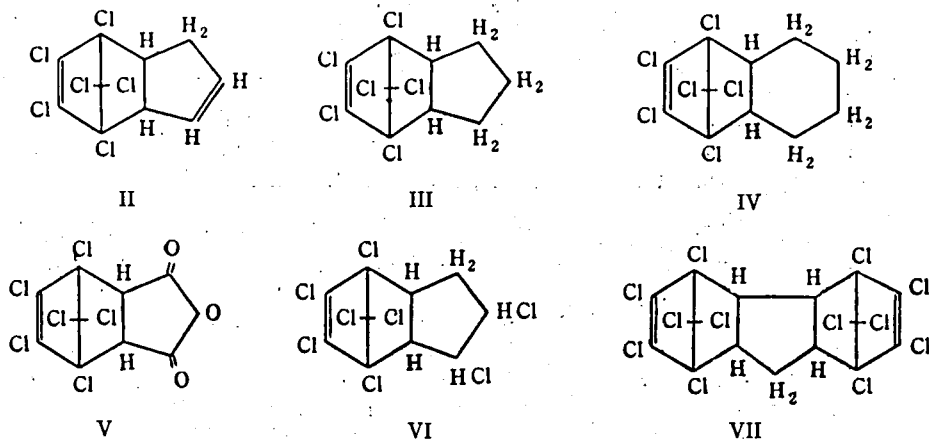
I⁴⁾

endo- oder *exo*-Reihe angehören, auf Grund chemischer und physikalisch-chemischer Untersuchungen zu Gunsten *endo* entscheiden können; unter anderem wurden experimentell bestimmte und berechnete theoretische Dipolmomente geeigneter Addukte zueinander in Beziehung gesetzt. In vorliegender Mitteilung berichten wir ausführlich über die Berechnung von Dipolmomenten für Addukte, die ein oder mehrere Bicyclohepten-Systeme und andere zu berücksichtigende Molekülkomponenten erhalten, z. B. II-VII.

Wir halten eine solche Veröffentlichung nicht nur als Ergänzung der bereits erwähnten [2] für notwendig, sondern auch weil der hier eingeschlagene Weg allgemein Chemikern nützlich sein dürfte, die mit derartigen Problemen beschäftigt sind. Damit diese Arbeit gleichzeitig als Anleitung für die Berechnung anderer, nicht eben gebauter Verbindungstypen dienen kann, haben wir möglichst allgemeine Formulierungen gewählt⁵⁾.

Zur Berechnung des Dipolmomentes einer nicht eben aufgebauten organischen Verbindung wird

- 1) Mitt. II, I. c. [8], Mitt. I, *Z. Naturforsch.* 12b, 803 (1957).
- 2) Gleichzeitig 26. Mitt. der Reihe "Zur Chemie der Polyhalocyclopentadiene und verwandter Verbindungen". 25. Mitt., I. c. [2]
- 3) Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Hamburg-Blankenese, Fach 13664 (Deutschland).
- 4) Vgl. auch Abb. 6.
- 5) Diese Mitteilungsreihe¹⁾ wird fortgesetzt.



zweckmässig so vorgegangen, dass man diese Verbindung in Gruppen aufteilt, deren Dipolmoment durch vektorielle Addition der einzelnen Bindungsmomente berechnet werden kann; dabei wird vorausgesetzt, dass induzierte Momente in erster Näherung zu vernachlässigen sind. Nachdem die räumliche Lage der Teilmomente dieser Gruppen zueinander ermittelt worden ist, werden diese ebenfalls vektoriell zum Gesamtdipolmoment addiert. Im Falle der Addukte V, VI und VII bedeutet ein solches Vorgehen eine Aufteilung in jeweils zwei Gruppen, wobei das Hexachlorbicyclohepten ein Teilmoment bildet. Im Zusammenhang mit den oben genannten Verbindungstypen werden in den Abschnitten "Einheitsvektoren" die Grundgerüste des Bicyclo-[2·2·1]-heptens und Cyclopentans abgehandelt.

Zunächst werden die möglichen Einheitsvektoren⁶⁾ der Bindungsmomente der Molekülteile aufgestellt. Zur rechnerischen Erfassung dieser Einheitsvektoren wird ein rechtwinkliges Koordinatensystem definiert, das den Symmetrieelementen des Molekülteils weitgehend angepasst ist, um zu möglichst einfachen Vektorangaben zu gelangen. Aus den Projektionen dieser Einheitsvektoren auf die entsprechenden Ebenen der Koordinatenachsen können unter Anwendung

6) Unter Einheitsvektoren versteht man die in Richtung der substituierbaren Bindungen der Kohlenstoffatome zeigenden Vektoren vom Betrag 1. Sie werden in dieser Arbeit—im Gegensatz zu anderen Vektoren—mit kleinen Buchstaben bezeichnet.

der im Abschnitt A abgeleiteten Formeln (1) bis (6) die möglichen Einheitsvektoren des Molekülteils aufgestellt werden. Das Dipolmoment eines konkret substituierten Molekülteils ist nun in einfacher Operation durch vektorielle Addition der Einheitsvektoren zugänglich, nachdem diese mit dem Betrag des durch den Substituenten verursachten Dipolmomentes multipliziert sind, z.B. für aliphatisch gebundenes Chlor mit 1,90 D. Vor der weiteren vektoriellen Addition der Teilmomente zum Gesamtdipolmoment müssen die Winkel zwischen den Achsen der vorher gesondert definierten Koordinatensysteme der Molekülteile ermittelt werden. Zur Transformation der Teilmomente durch Drehung um die ermittelten Winkel zwischen den entsprechenden Koordinatenachsen werden die Formeln (7) bis (9) angewendet. Anschliessend können die Teilmomente ohne weiteres vektoriell addiert werden.

In der hier vorliegenden Arbeit werden die CH-Bindungsmomente vernachlässigt.

A. Ableitung der Formeln

Im Dreieck OPA (OP=1) der Abb. 1 ist $a = \cos \delta_1$, ferner ist im Dreieck BPC $a = d \cos \beta_1$. Da aber im Dreieck OPB $d = \sin \delta_2$ ist, folgt durch Einsetzen:

$$\cos \delta_1 = \sin \delta_2 \cos \beta_1 \quad (1)$$

und analog $\cos \delta_2 = \sin \delta_1 \cos \alpha_2 \quad (2)$

Im Dreieck BPC ist $c = d \sin \beta_1$, da d jedoch gleich $\sin \delta_2$ ist, folgt $c = \sin \delta_2 \sin \beta_1$. Andererseits ist im Dreieck OPC $c = \sin (90 - \delta_3) = \cos \delta_3$. Durch Gleichsetzen folgt:

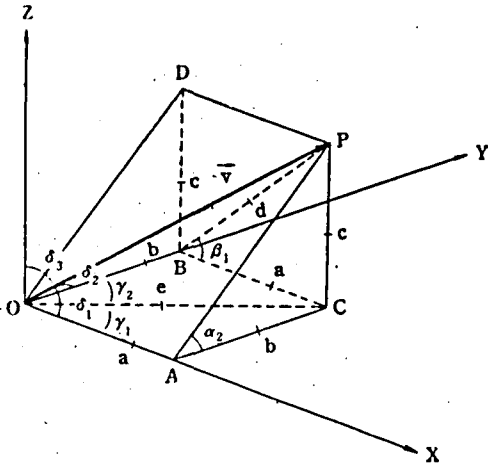


Abb. 1: Die Beziehungen 1) zwischen den Projektionswinkeln $[\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2]$ eines Einheitsvektors $\vec{v}$ auf die Koordinatenebenen und 2) zwischen den Richtungswinkeln dieses Vektors $[\delta_1, \delta_2, \delta_3]$ mit den Achsen.

Als Projektionswinkel sind hier diejenigen Winkel bezeichnet, die die Projektion eines Einheitsvektors auf die YZ-, XZ- und XY-Ebene mit den in der entsprechenden Ebene liegenden Koordinatenachsen bildet. Die Indices 1, 2 bzw. 3 weisen darauf hin, dass der Projektionswinkel mit der X-, Y- bzw. Z-Achse gebildet wird.

$$\cos \delta_3 = \sin \delta_2 \sin \beta_1 \quad (3)$$

$$\text{und analog} \quad \cos \delta_3 = \sin \delta_1 \sin \alpha_2 \quad (4)$$

Da die Ebenen ACP und BCP parallel zur YZ- bzw. XZ-Ebene liegen, entsprechen die Winkel α_2 und β_1 den durch Projektion des Einheitsvektors auf die YZ- bzw. XZ-Ebene entstehenden Winkel mit der Y- bzw. X-Achse. Weiter ist aus Abb. 1 ersichtlich, dass im rechtwinkligen Dreieck OPA ist $a = \cos \delta_1$, hingegen im rechtwinkligen Dreieck OBC $a = e \sin \gamma_2$. Da im rechtwinkligen Dreieck OPC $e = \sin \delta_3$ ist, folgt durch Einsetzen:

$$\cos \delta_1 = \sin \gamma_2 \sin \delta_3 \quad (5)$$

$$\text{und analog} \quad \cos \delta_2 = \sin \gamma_1 \sin \delta_3 \quad (6)$$

Die vorstehenden Formeln über die Beziehungen zwischen den Projektionswinkeln eines Einheitsvektors auf die Koordinatenebenen und zwischen seinen Richtungswinkeln reichen bei geschickter Wahl des Koordinatensystems völlig aus, da hier-

durch ein Teil der Richtungswinkel direkt ablesbar wird.

Für die Ableitung einer Koordinatentransformation (Abb. 2) durch Drehung des Rechtssystems um eine der Koordinatenachsen sei der

Vektor $\vec{V} \begin{cases} \cos \delta_1 \\ \cos \delta_2 \\ \cos \delta_3 \end{cases}$ im Koordinatensystem XYZ

gegeben. Gesucht sei der Vektor $\vec{V}' \begin{cases} \cos \delta'_1 \\ \cos \delta'_2 \\ \cos \delta'_3 \end{cases}$ im

Koordinatensystem X'Y'Z', hervorgegangen durch eine positive Drehung ω_x des XYZ-Systems um die X-Achse: Abb. 2. Eine positive Drehung um eine der Achsen ist eine Rechtsdrehung, vom Nullpunkt in Richtung der Achse betrachtet.

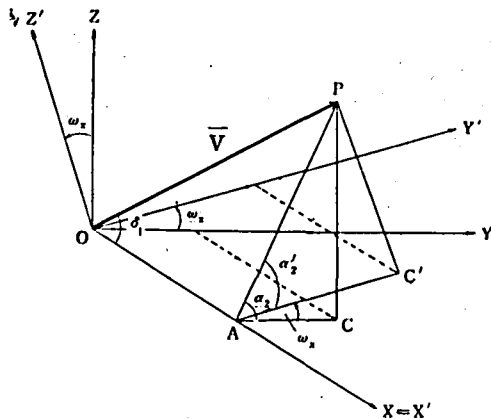


Abb. 2: Koordinatentransformation durch Drehung des Systems um eine der Koordinatenachsen.

Es ist $\delta'_1 = \delta_1$, weil die Drehung um die X-Achse ausgeführt wurde, ferner ist $\alpha'_2 = \alpha_2 - \omega_x$. Hieraus folgt durch Anwendung der oben abgeleiteten Formeln:

$$\cos \delta'_1 = \cos \delta_1$$

$$\cos \delta'_2 = \sin \delta'_1 \cos \alpha'_2 \quad \text{vgl. Formel (2)}$$

$$\alpha'_2 = \alpha_2 - \omega_x$$

$$\cos \alpha'_2 = \cos \alpha_2 \cos \omega_x + \sin \alpha_2 \sin \omega_x$$

(Additionstheorem)

$$\cos \alpha'_2 = \frac{\cos \delta_2}{\sin \delta_1} \cos \omega_x + \frac{\cos \delta_3}{\sin \delta_1} \sin \omega_x$$

vgl. Formel (2) u. (4)

$$\cos \delta'_2 = \cos \delta_2 \cos \omega_x + \cos \delta_3 \sin \omega_x$$

$$\cos \delta'_3 = \sin \delta'_1 \sin \alpha'_2 \quad \text{vgl. Formel (4)}$$

$$\sin \alpha'_2 = \sin \alpha_2 \cos \omega_x - \cos \alpha_2 \sin \omega_x$$

(Additionstheorem)

$$\sin \alpha'_2 = \frac{\cos \delta_3 \cos \omega_x - \cos \delta_2 \sin \omega_x}{\sin \delta_1} \quad \text{vgl. Formel (4) u. (2)}$$

$$\cos \delta'_3 = \cos \delta_3 \cos \omega_x - \cos \delta_2 \sin \omega_x$$

zusammengefasst

$$\vec{v} \begin{cases} \cos \delta_1 \\ \cos \delta_2 \\ \cos \delta_3 \end{cases} \xrightarrow{\omega_x} \vec{v}' \begin{cases} \cos \delta_1 \\ \cos \delta_2 \cos \omega_x + \cos \delta_3 \sin \omega_x \\ \cos \delta_3 \cos \omega_x - \cos \delta_2 \sin \omega_x \end{cases} \quad (7)$$

In Analogie gilt entsprechend bei Drehungen um die Y- oder Z-Achse um den Winkel ω_y bzw. ω_z :

$$\vec{v} \begin{cases} \cos \delta_1 \\ \cos \delta_2 \\ \cos \delta_3 \end{cases} \xrightarrow{\omega_y} \vec{v}' \begin{cases} \cos \delta_1 \cos \omega_y - \cos \delta_3 \sin \omega_y \\ \cos \delta_2 \\ \cos \delta_3 \cos \omega_y + \cos \delta_1 \sin \omega_y \end{cases} \quad (8)$$

$$\vec{v} \begin{cases} \cos \delta_1 \\ \cos \delta_2 \\ \cos \delta_3 \end{cases} \xrightarrow{\omega_z} \vec{v}' \begin{cases} \cos \delta_1 \cos \omega_z + \cos \delta_3 \sin \omega_z \\ \cos \delta_2 \cos \omega_z - \cos \delta_1 \sin \omega_z \\ \cos \delta_3 \end{cases} \quad (9)$$

B. Aufstellung der Einheitsvektoren des Bicyclo-[2.2.1]-heptens und Anwendung auf das Hexachlorsubstitutionsprodukt vom Typ I.

Zur Aufstellung der in Betracht kommenden

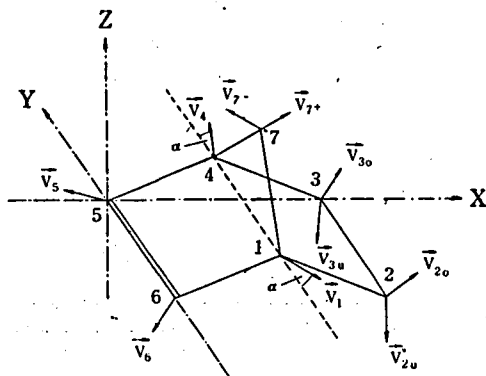


Abb. 3: Einheitsvektoren für Substitutionsprodukte des Bicyclo-[2.2.1]-heptens

Im verwendeten rechtwinkligen Rechtssystem liegt die X-Achse parallel zur Linie C_6C_2 bzw. C_5C_3 , die Y-Achse parallel zur Linie C_2C_3 bzw. C_6C_5 des Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Grundgerüsts. Das Koordinatensystem ist parallel zu den Koordinatenachsen verschiebbar, es wird daher zur einfachen Ermittlung der Projektionen eines Vektors stets so gelegt, dass die Null-Punkte übereinstimmen.

Hinsichtlich des Winkels von α vgl. Erläuterungen im Text des Abschnitts B sowie Abb. 6.

Einheitsvektoren für Substitutionsprodukte des Bicyclo-[2.2.1]-heptens (Abb. 3) werden folgende Annahmen gemacht:

1) Die Kohlenstoffatome 1 bis 6 liegen in der Wannenform des Cyclohexens [3] vor. Dieses ist die einzige Konstellation, bei der die Brückenbildung in 1.4-Stellung zu geringsten Winkeldeformationen ohne Änderung der Kernabstände führt [4], wie eine Betrachtung an Stuart-Briegleb-Modellen ohne weiteres erkennen lässt.

2) Das Kohlenstoffatom 7 liegt symmetrisch zu den anderen Kohlenstoffatomen, der Winkel zwischen den Vektoren $\vec{v}_{7+}$ und $\vec{v}_{7-}$ beträgt $109^\circ 28'$ (Tetraederwinkel).

Die Einheitsvektoren der einzelnen Bindungsmomente werden gemäss Abb. 3 als $\vec{v}_1, \vec{v}_{20}, \vec{v}_{2u}, \vec{v}_{30}, \vec{v}_{3u}, \vec{v}_4, \vec{v}_5, \vec{v}_6, \vec{v}_{7+}$ und $\vec{v}_{7-}$ bezeichnet. Aus den Projektionen auf die XZ- und YZ-Ebene (Abb. 4 und 5) sind die in Tab. 1 angegebenen Werte für die Aufstellung der Einheitsvektoren zu entnehmen.

Für die Berechnung des Gesamtdipolmoments $\vec{M}_1$ des 1. 4. 5. 6. 7. 7-Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-hepten-(5) I folgt unter Verwendung der in Tab. 1 aufgeführten Einheitsvektoren und unter Berücksichtigung der Bindungsmomente $\mu_C = CCl = 1,90$ D und $\mu_C = CCl = 1,44$ D:

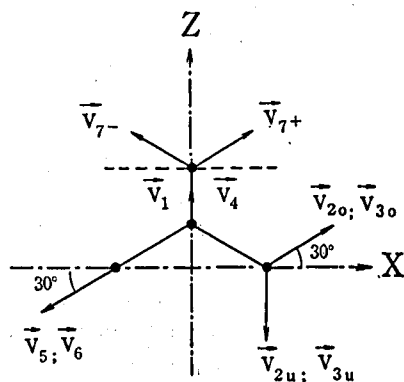


Abb. 4: Projektion der Darstellung aus Abb. 3 auf die XZ-Ebene

sichtigung der Bindungsmomente $\mu_C = CCl = 1,90$ D und $\mu_C = CCl = 1,44$ D:

$$\vec{M}_1 = 1,90 \vec{v}_1 + 1,90 \vec{v}_4 + 1,44 \vec{v}_5 + 1,44 \vec{v}_6 + 1,90 \vec{v}_{7+} + 1,90 \vec{v}_{7-}$$

Tab. 1: Werte für die Aufstellung der Einheitsvektoren des Hexachlorbicyclo-[2.2.1]-heptens (I) ohne^{a)} Berücksichtigung der Winkeldeformation an C₁ und C₄

$\vec{v}$	Projektions- bzw. Richtungswinkel			Einheitsvektoren
$\vec{v}_1$	$\delta_1=90^\circ$	$\delta_2=180^\circ$	$\delta_3=90^\circ$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{Bmatrix}$
$\vec{v}_4$	$\delta_1=90^\circ$	$\delta_2=0^\circ$	$\delta_3=90^\circ$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ +1 \\ 0 \end{Bmatrix}$
$\vec{v}_5$	$\beta_1=30^\circ$	$\delta_2=60^\circ$		$\begin{Bmatrix} -0.7499 \\ +0.5000 \\ -0.4330 \end{Bmatrix}$
$\vec{v}_6$	$\beta_1=30^\circ$	$\delta_2=180-60^\circ$		$\begin{Bmatrix} -0.7499 \\ -0.5000 \\ -0.4330 \end{Bmatrix}$
$\vec{v}_{7+}$	$\delta_1=35^\circ 16'$	$\delta_2=90^\circ$	$\delta_3=54^\circ 44'$	$\begin{Bmatrix} +0.8164 \\ 0 \\ +0.5774 \end{Bmatrix}$
$\vec{v}_{7-}$	$\delta_1=180^\circ - 35^\circ 16'$	$\delta_2=90^\circ$	$\delta_3=54^\circ 44'$	$\begin{Bmatrix} -0.8164 \\ 0 \\ +0.5774 \end{Bmatrix}$

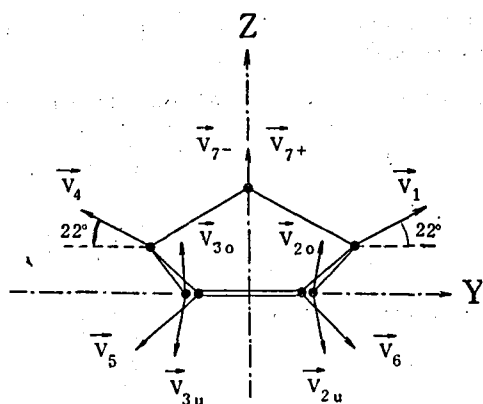
 a) $\alpha=0^\circ$ vgl. Abb. 2 und Tab. 6


Abb. 5: Projektion der Darstellung aus Abb. 3 auf die YZ-Ebene

$$\vec{M}_1 = \begin{Bmatrix} -2,1597 \\ 0 \\ +0,9471 \end{Bmatrix} \rightarrow 2,36 \text{ D}$$

Da dieser berechnete theoretische Wert nicht mit Messergebnissen übereinstimmt, wird eine Korrektur der Berechnungsgrundlagen in Betracht gezogen. Das Dipolmoment des Hexachlorbicycloheptensystems geht praktisch aus zwei Komponenten hervor, wobei die eine in der Faltungsebene liegt und durch die Bindungsmomente der beiden Cl-Atome an der Doppelbindung verursacht wird, während die andere nur durch die Bindungs-

momente der Cl-Atome in 7.7-Stellung bedingt ist; die Bindungsmomente der Cl-Atome in Stellung 1 und 4 stehen genau entgegengesetzt (Cyclohexen-Wannenform) und heben sich auf. Die zweite Komponente kann jedoch um den

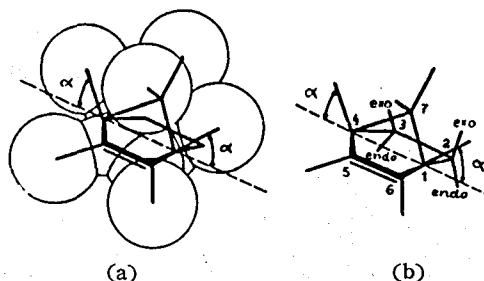


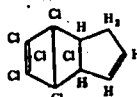
Abb. 6: Über den räumlichen Bau des Hexachlorbicyclo-[2.2.1]-heptens (I)

Ein Modell von I ist unter a wiedergegeben. Das in a eingezeichnete Grundgerüst ist unter b herausgezeichnet. a ist ein abgewandeltes Stuart-Modell; die normalen Stuart-Kalotten sind nicht zum Aufbau von Molekülen, die das Bicycloheptensystem enthalten, geeignet. Die Konstruktion von a erfolgte auf Grund von Messergebnissen.

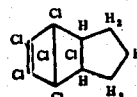
Zur Erläuterung des Winkels α vgl. im Text des Abschnitts B und Tab. 2.

Tab. 2: Theoretisch mögliche Dipolmomente des Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-heptensystems, berechnet aus den Bindungsmomenten^{a)}

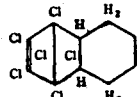
berechnet für α gemäss Abb. 6					experimentell ermittelt für Verbindung ^{b)}		
α	0°	10°	22°	30°	II	III	IV
μ	2,36	2,69	3,20	3,57	2,95	3,20	3,18



II



III



IV

a) unter Vernachlässigung der CH-Bindungsmomente

b) Messwerte: 1. c. [2]

erforderlichen Betrag dadurch vergrössert werden, dass die in 1.4-Stellung stehenden Cl-Bindungsmomente um $\alpha=22^\circ$ aus der ebenen Lage ange-

hoben werden (Abb. 3 und 6). Dies ist als logische Folge der durch die Brückenbildung hervorgerufenen Winkeldeformation denkbar. Ein Vergleich entsprechender Messwerte mit berechneten Dipolmomenten für Modelle mit verschiedenem Winkel α an C₁ und C₄ ist in Tab. 2 aufgezeigt.

Unter Berücksichtigung der Winkelverzerrung an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 sind dann die Werte aller Einheitsvektoren des Bicycloheptensystems der Tab. 3 zu entnehmen. Für den speziellen Fall des Hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-heptens ergibt sich dann das Gesamtdipolmoment $\vec{M}_{1 \text{ kor.}}$

$$\begin{aligned} \vec{M}_{1 \text{ kor.}} &= 1,90 \vec{v}_1 + 1,90 \vec{v}_4 + 1,44 \vec{v}_5 + 1,44 \vec{v}_6 \\ &\quad + 1,90 \vec{v}_{7+} + 1,90 \vec{v}_{7-} \\ \vec{M}_{1 \text{ kor.}} &= \begin{cases} -2,1597 \\ 0 \\ +2,3705 \end{cases} \rightarrow 3,20 \text{ D} \end{aligned}$$

Mit der vektoriellen Berechnung von $\vec{M}_{1 \text{ kor.}}$ ist

Tab. 3: Werte für die Aufstellung aller Einheitsvektoren des Bicyclo-[2.2.1]-heptens mit Berücksichtigung der Winkelverzerrung am C₁ und C₄

$\vec{v}$	Projektions- bzw. Richtungswinkel			Einheitsvektoren
$\vec{v}_1$	$\delta_1=90^\circ$	$\delta_2=180-22^\circ$	$\delta_3=68^\circ$	$\begin{cases} 0 \\ -0.9272 \\ +0.3746 \end{cases}$
$\vec{v}_{20}$	$\alpha_2=30^\circ$	$\delta=180-70^\circ 32'$		$\begin{cases} +0.8164 \\ -0.3333 \\ +0.4714 \end{cases}$
$\vec{v}_{2u}$	$\delta_1=90^\circ$	$\delta_2=180-70^\circ 32'$	$\delta_3=180-19^\circ 28'$	$\begin{cases} 0 \\ -0.3333 \\ -0.9428 \end{cases}$
$\vec{v}_{30}$	$\alpha_2=30^\circ$	$\delta_2=70^\circ 32'$		$\begin{cases} +0.8164 \\ +0.3333 \\ +0.4714 \end{cases}$
$\vec{v}_u$	$\delta_1=90^\circ$	$\delta_2=70^\circ 32'$	$\delta_3=180-19^\circ 28'$	$\begin{cases} 0 \\ +0.3333 \\ -0.9428 \end{cases}$
$\vec{v}_4$	$\delta_1=90^\circ$	$\delta_2=22^\circ$	$\delta_3=68^\circ$	$\begin{cases} 0 \\ +0.9272 \\ +0.3746 \end{cases}$
$\vec{v}_5$	$\beta_1=30^\circ$	$\delta_2=60^\circ$		$\begin{cases} -0.7499 \\ +0.5000 \\ -0.4330 \end{cases}$
$\vec{v}_6$	$\beta_1=30^\circ$	$\delta_2=180-60^\circ$		$\begin{cases} -0.7499 \\ -0.5000 \\ -0.4330 \end{cases}$
$\vec{v}_7$	$\delta_1=35^\circ 16'$	$\delta_2=90^\circ$	$\delta_3=54^\circ 44'$	$\begin{cases} +0.8164 \\ 0 \\ +0.5774 \end{cases}$
$\vec{v}_{7'}$	$\delta_1=180-35^\circ 16'$	$\delta_2=90^\circ$	$\delta_3=54^\circ 44'$	$\begin{cases} -0.8164 \\ 0 \\ +0.5774 \end{cases}$

gleichzeitig seine räumliche Richtung festgelegt ($\delta_{1\text{kor}}=132^\circ 20'$). Die experimentelle Ermittlung führt zu einem Wert von $\delta_{1\text{exp}}=128^\circ 13'$ (Abb. 7).

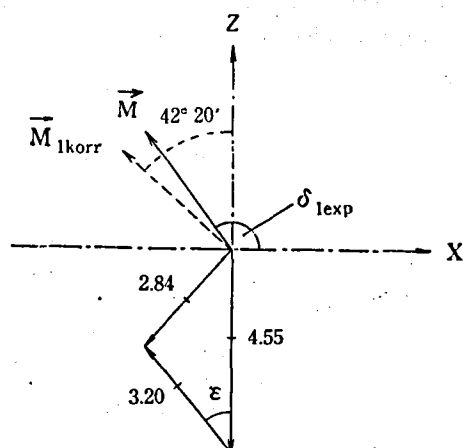


Abb. 7: Experimentelle Ermittlung des Richtungswinkels $\delta_{1\text{exp}}$. Der Richtungswinkel des Gesamtmomentes $\vec{M}$ vom Hexachlorbicyclohepten beträgt $\delta_{1\text{exp}}=90^\circ + \epsilon$. Aus dem Cosinussatz folgt für $\epsilon=38^\circ 13'$, $\delta_{1\text{exp}}$ somit $128^\circ 13'$.

Zur dielektrischen Messung wurden hierzu die Addukte III (3,20 D), V (2,84 D) und 3,6-Methylen-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (4,55 D) herangezogen [2]. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Richtungswinkeln $\delta_{1\text{kor}}$ und $\delta_{1\text{exp}}$ kann als recht gut bezeichnet werden. Im folgenden wird, um die gegenseitige Beeinflussung der Bindungsmomente innerhalb des Hexachlorbicyclohepten-Systems zu berücksichtigen, mit einem Dipolmoment $\vec{M}$ weitergearbeitet, dem der Messwert $\delta_{1\text{exp}}$ zugrunde liegt.

$$\vec{M}=3,20 \begin{cases} -\cos 51^\circ 47' \\ 0 \\ +\cos 38^\circ 13' \end{cases}$$

C. Aufstellung der Einheitsvektoren des Cyclopentans und Anwendung auf Oktachlor-4,7-methylen-tetrahydroinden (M 410)

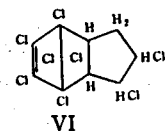
Die Einheitsvektoren der einzelnen Bindungsmomente werden gemäss Abb. 8 als $\vec{v}_{1o}, \vec{v}_{1u}, \vec{v}_{2o}, \vec{v}_{2u}, \vec{v}_{3o}, \vec{v}_{3u}, \vec{v}_{4o}, \vec{v}_{4u}, \vec{v}_{5o}$ und $\vec{v}_{5u}$ bezeichnet. Für die oberhalb der XY-Ebene stehenden Einheits-

Tab. 4 Werte für die Aufstellung der Einheitsvektoren des Cyclopentans

$\vec{v}$	Projektions- bzw. Richtungswinkel			Einheitsvektoren
$\vec{v}_{1o}$	$\gamma_1=72^\circ$	$\gamma_2=180-18^\circ$	$\delta_3=35^\circ 16'$	$\begin{cases} +0.1785 \\ -0.5492 \\ +0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{1u}$	$\gamma_1=72^\circ$	$\gamma_2=180-18^\circ$	$\delta_3=180-35^\circ 16'$	$\begin{cases} +0.1785 \\ -0.5492 \\ -0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{2o}$	$\delta_1=54^\circ 44'$	$\delta_2=90^\circ$	$\delta_3=35^\circ 16'$	$\begin{cases} +0.5774 \\ 0 \\ +0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{2u}$	$\delta_1=54^\circ 44'$	$\delta_2=90^\circ$	$\delta_3=180-35^\circ 16'$	$\begin{cases} +0.5774 \\ 0 \\ -0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{3o}$	$\gamma_1=72^\circ$	$\gamma_2=18^\circ$	$\delta_3=35^\circ 16'$	$\begin{cases} +0.1785 \\ +0.5492 \\ +0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{3u}$	$\gamma_1=72^\circ$	$\gamma_2=18^\circ$	$\delta_3=180-35^\circ 16'$	$\begin{cases} +0.1785 \\ +0.5492 \\ -0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{4o}$	$\gamma_1=180+36^\circ$	$\gamma_2=54^\circ$	$\delta_3=35^\circ 16'$	$\begin{cases} -0.4672 \\ +0.3394 \\ +0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{4u}$	$\gamma_1=180+36^\circ$	$\gamma_2=54^\circ$	$\delta_3=180-35^\circ 16'$	$\begin{cases} -0.4672 \\ +0.3394 \\ -0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{5o}$	$\gamma_1=180+36^\circ$	$\gamma_2=180+54^\circ$	$\delta_3=35^\circ 16'$	$\begin{cases} -0.4672 \\ -0.3394 \\ +0.8165 \end{cases}$
$\vec{v}_{5u}$	$\gamma_1=180+36^\circ$	$\gamma_2=180+54^\circ$	$\delta_3=180-35^\circ 16'$	$\begin{cases} -0.4672 \\ -0.3394 \\ -0.8165 \end{cases}$

vektoren wurde der Index o, für die unterhalb stehenden der Index u gewählt. Aus den Projektionen auf die XY-Ebene (Abb. 8) sind die in Tab. 4 angegebenen Werte für die Aufstellung der Einheitsvektoren zu entnehmen.

Die Gesamtdipolmomente der in Tafel 1 dargestellten theoretisch möglichen Konfigurationen des 1. 2. 4. 5. 6. 7. 10. 10-Oktachlor-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-tetrahydro-hydrindens (VI) werden durch Kombination der Teilmomente des Hexachlorbicyclo-



Tafel 1 : Theoretisch mögliche VI-Konfigurationen und berechnete Dipolmomente^{a,b}

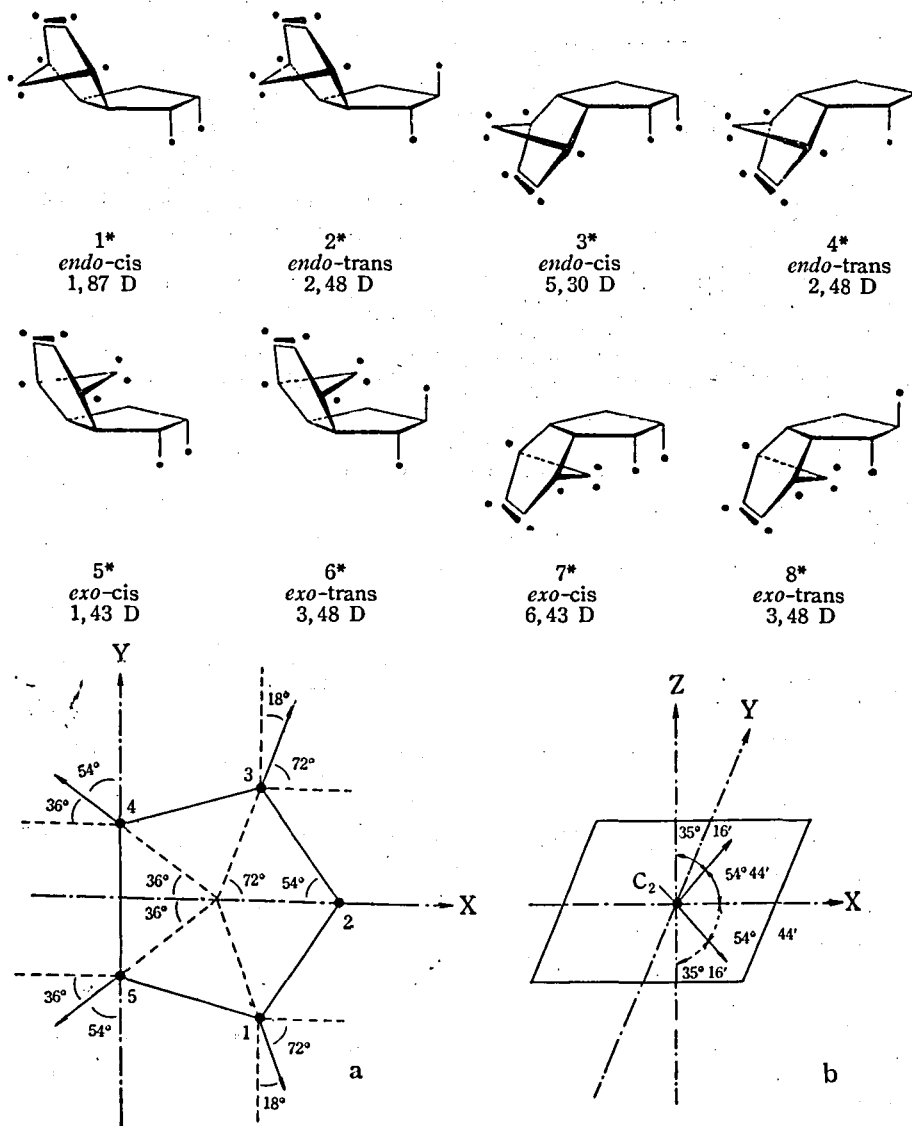


Abb. 8 : Zur Aufstellung der Einheitsvektoren des Cyclopentans: a) Projektion auf die XY-Ebene ; b) Zur Ermittlung der Richtungswinkel ϑ_z , aufgezeigt an C_2 (von schräg oben gesehen)
Im verwendeten rechtwinkligen Rechtssystem verläuft die Y-Achse in Richtung der Kohlenstoffatome C_5-C_4 . Die Kohlenstoffatome C_1, C_2, C_3, C_4 und C_5 liegen in der XY-Ebene.

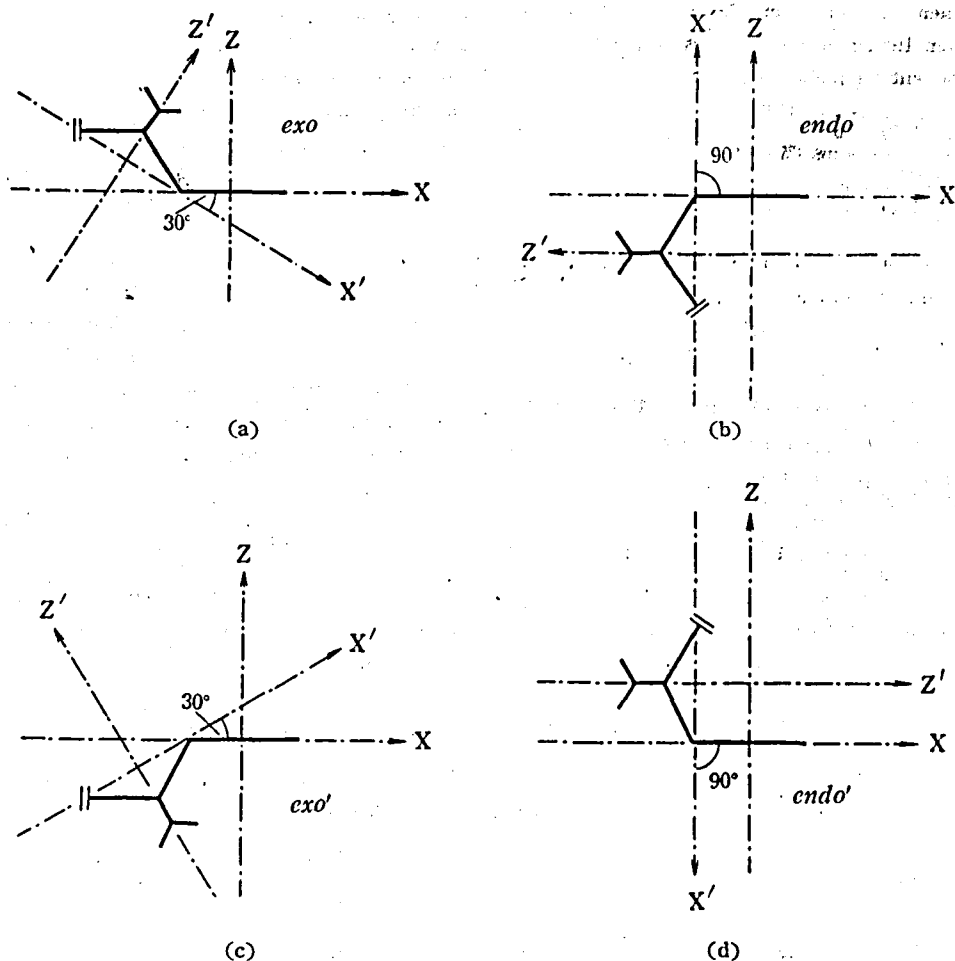


Abb. 9: Projektionen der theoretisch möglichen Grundgerüste der in Tafel 1 dargestellten VI-Konfigurationen. a bezieht sich auf VI_{5,6} der Tafel 1, b bezieht sich auf VI_{3,4}, c bezieht sich auf VI_{7,8} und d bezieht sich auf VI_{1,2}. (In Tafel 1 wurde das Bicyclohepten-System im Gegensatz zu hier nicht gewinkelt gezeichnet).

heptens und des Dichlorpentans berechnet. Hierzu wird das in Abb. 8 definierte Koordinatensystem des Cyclopentans als Gesamtbezugssystem verwendet. Da im VI-Grundgerüst das Hexachlorbicyclohepten-System sowohl in den *endo*- als auch in den *exo*-Konfigurationen (Tafel 1) gegenüber dem als eben anzusehenden Cyclopentanring verschieden geneigt ist (Abb. 9), wird das Hexachlorbicyclohepten-System durch entsprechende Koordinatentransformationen in das Bezugssystem übergeführt. Das in Abb. 3 definierte Koordinatensystem des Hexachlorbicycloheptens ist daher um die Y-Achse um -30° für die *exo*-VI- bzw. um $+90^\circ$ für die *endo*-VI-Konfigurationen zu drehen:

Abb. 9, a und b. Das Dipolmoment des Hexachlorbicycloheptens geht hierbei (Formel 8) für die *endo*-VI-Konfigurationen über in:

$$\begin{aligned} \vec{M} &= 3,20 \begin{Bmatrix} -\cos 51^\circ 47' \\ 0 \\ +\cos 38^\circ 13' \end{Bmatrix} \xrightarrow{\omega_Y} \vec{M}_{en} \\ &= 3,20 \begin{Bmatrix} -\cos 38^\circ 13' \\ 0 \\ -\cos 51^\circ 47' \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -2,5142 \\ 0 \\ -1,9798 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

und für die *exo*-VI-Konfigurationen

$$\begin{aligned} \vec{M} &= 3,20 \begin{Bmatrix} -\cos 51^\circ 47' \\ 0 \\ +\cos 38^\circ 13' \end{Bmatrix} \xrightarrow{\omega_Y} \vec{M}_{ex} \\ &= 3,20 \begin{Bmatrix} -\cos 81^\circ 47' \\ 0 \\ +\cos 8^\circ 13' \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -0,4573 \\ 0 \\ +3,1674 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

Ausserdem gelangt man zu weiteren VI-Konfi-

gurationen mit dem um 180° um die X-Achse gedrehten Hexachlorbicyclohepten-System, dessen Dipolmoment dann übergeht in:

$$\vec{M} = 3,20 \begin{pmatrix} -\cos 51^\circ 47' & \frac{\omega_x}{\omega_y} \\ 0 & +180^\circ \\ +\cos 38^\circ 13' & \end{pmatrix} \vec{M}'$$

$$= 3,20 \begin{pmatrix} -\cos 51^\circ 47' \\ 0 \\ -\cos 38^\circ 13' \end{pmatrix}$$

Die Teilmomente für diese VI-Konfigurationen werden analog gebildet: Abb. 9, c und d

$$\vec{M}' = 3,20 \begin{pmatrix} -\cos 51^\circ 47' & \frac{\omega_y}{\omega_x} \\ 0 & -90^\circ \\ -\cos 38^\circ 13' & \end{pmatrix} \vec{M}'_{en}$$

$$= 3,20 \begin{pmatrix} -\cos 38^\circ 13' \\ 0 \\ +\cos 51^\circ 47' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2,5142 \\ 0 \\ +1,9798 \end{pmatrix}$$

$$\vec{M}' = 3,20 \begin{pmatrix} -\cos 51^\circ 47' & \frac{\omega_y}{\omega_x} \\ 0 & -30^\circ \\ -\cos 38^\circ 13' & \end{pmatrix} \vec{M}'_{ex}$$

$$= 3,20 \begin{pmatrix} -\cos 81^\circ 47' \\ 0 \\ -\cos 8^\circ 13' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,4578 \\ 0 \\ -3,1674 \end{pmatrix}$$

Für die weitere Berechnung der Dipolmomente der VI-Konfigurationen wird nur die verschiedene

räumliche Anordnung der Chloratome in Stellung 1 und 2 am Fünfring (Abb. 8a) berücksichtigt. Folgende Kombinationen der Bindungsmomente sind möglich:

- 1) 1,90 ($\vec{v}_{1u} + \vec{v}_{2u}$) wird bezeichnet als $\vec{V}_{cis}$
- 2) 1,90 ($\vec{v}_{1u} + \vec{v}_{2o}$) wird bezeichnet als $\vec{V}_{trans}$
- 3) 1,90 ($\vec{v}_{1o} + \vec{v}_{2o}$) wird bezeichnet als $\vec{V}_{cis}$
- 4) 1,90 ($\vec{v}_{1o} + \vec{v}_{2u}$) wird bezeichnet als $\vec{V}_{trans}$

Die Kombinationen 3) und 4) brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da sie im Verlauf der Berechnung nur zu Spiegelbildern der ermittelten VI-Konfigurationen führen. Die zu berücksichtigenden Dipolmomentanteile des Fünfringes betragen (Tab. 4):

$$\vec{V}_{cis} = \begin{pmatrix} +1,4362 \\ -1,0435 \\ -3,1027 \end{pmatrix} \quad \vec{V}_{trans} = \begin{pmatrix} +1,4362 \\ -1,0435 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Zur Berechnung der Dipolmomente der theoretisch möglichen VI-Konfigurationen sei auf Tab. 5 verwiesen.

Tab. 5: Zur Berechnung der Dipolmomente der VI-Konfigurationen aus Tafel 1

VI-Konfiguration (Tafel 1)	Vektorielle Summen der Teilmomente	Gesamtmoment	
		Vektor	Betrag D
VI ₁ : endo-cis	$\vec{M}'_{en} + \vec{V}_{cis}$	$\begin{pmatrix} -1,078 \\ -1,043 \\ -1,123 \end{pmatrix}$	1,87
VI ₂ : endo-trans	$\vec{M}'_{en} + \vec{V}_{trans}$	$\begin{pmatrix} -1,078 \\ -1,043 \\ +1,980 \end{pmatrix}$	2,84
VI ₃ : endo-cis	$\vec{M}'_{en} + \vec{V}_{cis}$	$\begin{pmatrix} -1,078 \\ -1,043 \\ -5,082 \end{pmatrix}$	5,30
VI ₄ : endo-trans	$\vec{M}'_{en} + \vec{V}_{trans}$	$\begin{pmatrix} -1,078 \\ -1,043 \\ -1,980 \end{pmatrix}$	2,84
VI ₅ : exo-cis	$\vec{M}'_{ex} + \vec{V}_{cis}$	$\begin{pmatrix} +0,979 \\ -1,043 \\ +0,065 \end{pmatrix}$	1,43
VI ₆ : exo-trans	$\vec{M}'_{ex} + \vec{V}_{trans}$	$\begin{pmatrix} +0,979 \\ -1,043 \\ +3,167 \end{pmatrix}$	3,48
VI ₇ : exo-cis	$\vec{M}'_{ex} + \vec{V}_{cis}$	$\begin{pmatrix} +0,979 \\ -1,043 \\ -6,270 \end{pmatrix}$	6,43
VI ₈ : exo-trans	$\vec{M}'_{ex} + \vec{V}_{trans}$	$\begin{pmatrix} +0,979 \\ -1,043 \\ -3,167 \end{pmatrix}$	3,48

Zur Berechnung der Dipolmomente von VI₁-, VI₂- und VI₄-analogen Konfigurationen mit einem J in 1- bzw. 2-Stellung ergibt sich unter Verwendung der Bindungsmomente $\mu_{CCl} = 1,90$ D und $\mu_{CJ} = 1,75$ D: endo-cis 1,77 D, 1,86 D; endo-trans 2,56 D, 2,43 D, 2,36 D und 2,62 D.

D. Weitere Anwendungen

Dodekachlor-bis-methylen-oktahydro-fluoren
(VII): Zur Ableitung der Dipolmomente der theoretisch möglichen Konfigurationen des 1.2.3.4.5.6.7.8.14.14.15.15-Dodekachlor-1.4; 5.8-bis-methylen-1.4.5.8.10.11.12.13-oktahydro-fluorens (VII) sind die beiden Hexachlorbicycloheptenanteile, die gemäss Abb. 10 als System A und System B bezeichnet werden, in geeigneter Weise zu kombinieren. Als Gesamtbezugssystem von VII wird das in Abb. 8 definierte Koordinatensystem des Cyclopentans ausgewählt (Abb. 10). Hierdurch können die bereits transformierten Dipolmomentanteile des Hexachlorbicyclohepten-Systems A direkt übernommen werden.

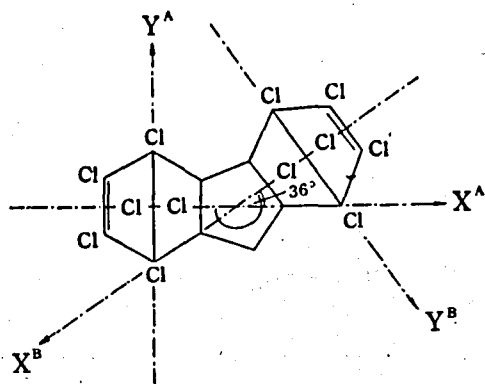
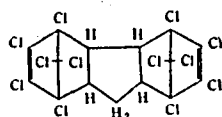
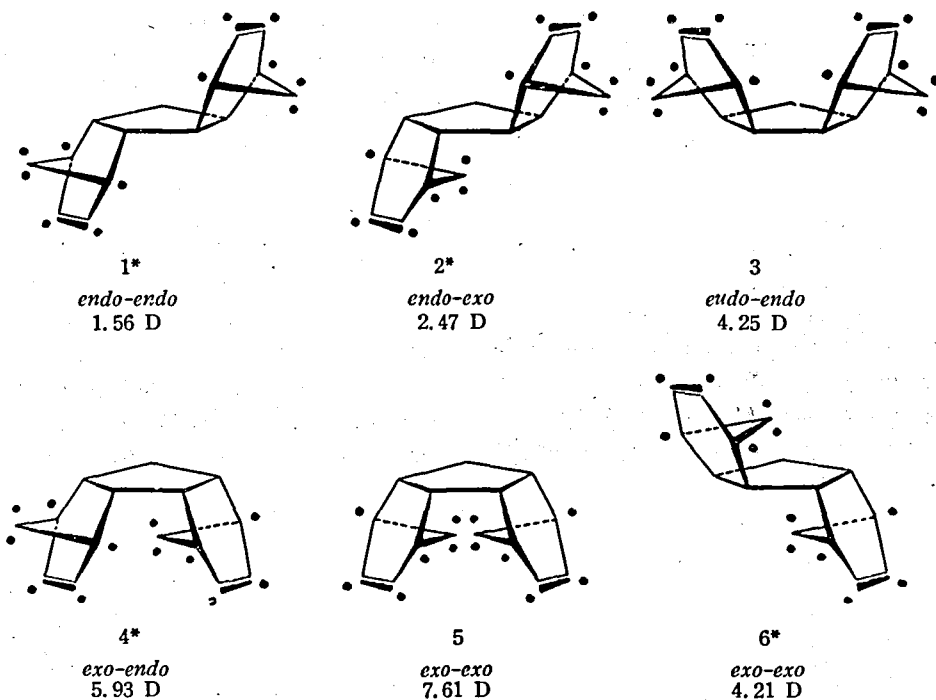


Abb. 10: Zur Berechnung der Dipolmomente der VII-Konfigurationen (Tafel 2.)



VII

Tafel 2: Theoretisch mögliche VII-Konfigurationen und berechnete Dipolmomente^{a,b,c)}



- a) Der Übersichtlichkeit halber wurde das Bicyclohepten-System nicht gewinkelt gezeichnet.
- b) Die mit* versehenen Konfigurationen sind asymmetrisch gebaut.
- c) Zur Ableitung der theoretisch möglichen VII-Konfigurationen vgl. *Mh. Chem.* 83, 802 (1952).

Tab. 6: Zur Berechnung der Dipolmomente der VII-Konfigurationen aus Tafel 2

VII-Konfiguration (Tafel 2)	Vektorielle Summen der Teilmomente	Gesamtmoment	
		Vektor	Betrag D
VII ₁ : <i>endo-endo</i>	$\vec{M}_{en}^A + \vec{M}_{en}^B$	$\begin{Bmatrix} -0.480 \\ +1.478 \\ 0 \end{Bmatrix}$	1.55
VII ₂ : <i>endo-exo</i>	$\vec{M}_{ex}^A + \vec{M}_{en}^B$	$\begin{Bmatrix} +1.577 \\ +1.478 \\ -1.187 \end{Bmatrix}$	2.47
VII ₃ : <i>endo-endo</i>	$\vec{M}_{en}^A + \vec{M}_{en}^B$	$\begin{Bmatrix} -0.480 \\ +1.478 \\ +3.960 \end{Bmatrix}$	4.25
VII ₄ : <i>exo-endo</i>	$\vec{M}_{en}^A + \vec{M}_{ex}^B$	$\begin{Bmatrix} +1.186 \\ +2.688 \\ -5.147 \end{Bmatrix}$	5.93
VII ₅ : <i>exo-exo</i>	$\vec{M}_{ex}^A + \vec{M}_{ex}^B$	$\begin{Bmatrix} +3.243 \\ +2.688 \\ -6.335 \end{Bmatrix}$	7.61
VII ₆ : <i>exo-exo</i>	$\vec{M}_{ex}^A + \vec{M}_{ex}^B$	$\begin{Bmatrix} +3.243 \\ +2.688 \\ 0 \end{Bmatrix}$	4.21

$$\vec{M}_{en}^A = \begin{Bmatrix} -2.514 \\ 0 \\ -1.980 \end{Bmatrix} \quad \vec{M}_{en}^B = \begin{Bmatrix} -2.514 \\ 0 \\ +1.980 \end{Bmatrix}$$

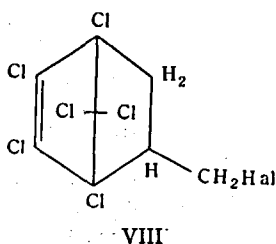
$$\vec{M}_{ex}^A = \begin{Bmatrix} -0.457 \\ 0 \\ +3.167 \end{Bmatrix} \quad \vec{M}_{ex}^B = \begin{Bmatrix} -0.457 \\ 0 \\ -3.167 \end{Bmatrix}$$

Aus Abb. 10 ist ersichtlich, dass das Hexachlorbicyclohepten-System B um $\omega_x = 180 + 36^\circ$ um die Z-Achse gedreht werden muss. Unter Anwendung der Formel (9) werden die Dipolmomentanteile des Systems B erhalten.

$$\vec{M}_{en}^B = \begin{Bmatrix} +2.034 \\ +1.478 \\ +1.980 \end{Bmatrix} \quad \vec{M}_{ex}^B = \begin{Bmatrix} +3.700 \\ +2.688 \\ -3.167 \end{Bmatrix}$$

Durch vektorielle Addition der entsprechenden Kombinationen der Teilmomente des Systems A und B werden nun die Gesamtmomente der in Tafel 2 dargestellten 6 theoretisch möglichen VII-Konfigurationen berechnet: Tab. 6.

Halogenmethyl-hexachlor-bicyclo-[2·2·1]-heptene: Die Berechnung der Dipolmomente der *endo*- und *exo*-Konfiguration der 2-Halogenmethyl-1.4.5.6.7.7-hexachlor-bicyclo-[2·2·1]-heptene-(5)



(VIII) (Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und Allylchlorid, -bromid bzw. -jodid [7]) gelingt nur, wenn die Drehbarkeit der Halogenmethyl-Gruppe berücksichtigt wird. Die Halogenmethyl-Gruppe am Hexachlorbicyclohepten-System kann infolge ihrer Drehbarkeit um die C-C-Bindungsrichtung verschiedene Konstellationen einnehmen, und zwar ist am modifizierten Stuart-Modell die Beweglichkeit der Halogenmethyl-Gruppe in der *endo*-Konfiguration wesentlich grösser. Im folgenden sollen nur die Extremwerte (max. und min. Dipolmoment) sowie die freie Drehbarkeit berücksichtigt werden.

Zur Berechnung der Dipolmomente von *endo*- und *exo*-VIII werden die Darstellungen des Gesamtvektors des Hexachlorbicyclohepten-Systems $\vec{M}_{en}$ und $\vec{M}_{ex}$ verwendet, die jedoch durch Transformation mit dem in Abb. 11a definierten Koordinatensystem in Übereinstimmung gebracht werden. Der Gesamtvektor $\vec{V}_{Hal}$ der Halogenmethyl-Gruppe [5], der fast ausschliesslich durch das CHal-Bindungsmoment verursacht wird, ist in eine für alle Konstellationen unveränderliche axiale Komponente $\vec{V}_a$ und in eine hierzu senkrechte Komponente $\vec{V}_k$, die stets in der YZ-Ebene liegt, zerlegbar: Abb. 11b.

Werden nun die Vektorsummen $\vec{U}_1 = \vec{M}_{en} + \vec{V}_a$ bzw. $\vec{U}_2 = \vec{M}_{ex} + \vec{V}_a$ der feststehenden Vektoren gebildet, so ist das Extremwertproblem nur noch

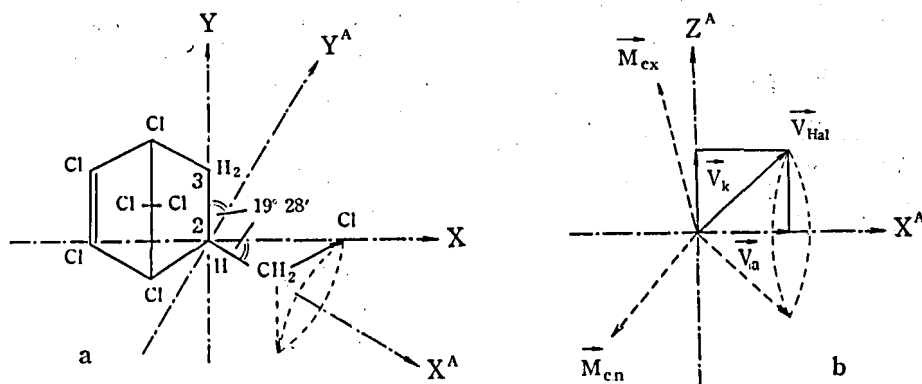


Abb. 11 : Zur Berechnung der Dipolmomente der VIII-Konfigurationen und -Konstellationen.

Zu a): Das Bezugskoordinatensystem wurde so gelegt, dass die X^A -Achse in Richtung der C-C-Bindung der Halogenmethyl-Gruppe liegt. Die Y-Achse liegt in Richtung der Kohlenstoffatome C_2-C_3 und bildet dementsprechend mit der Y^A -Achse einen Winkel von $19^\circ 28'$. Um die Darstellung des Dipolmoments vom Hexachlor-bicyclohepten-System für die *endo*- und *exo*-Konfiguration $\vec{M}_{en}$ und $\vec{M}_{ex}$ hier verwenden zu können, muss dieses System um die Z-Achse um $\omega_z = -19^\circ 28'$ gedreht werden. Hierbei gehen die Teilmomente $\vec{M}_{en}$ und $\vec{M}_{ex}$ über in:

$$\begin{aligned} \vec{M}_{en} &= 3,20 \begin{Bmatrix} -\cos 38^\circ 13' \\ 0 \\ -\cos 51^\circ 47' \end{Bmatrix} \xrightarrow[\omega_z]{-19^\circ 28'} \begin{Bmatrix} -2,370 \\ -0,838 \\ -1,980 \end{Bmatrix} \\ \vec{M}_{ex} &= 3,20 \begin{Bmatrix} -\cos 81^\circ 47' \\ 0 \\ +\cos 8^\circ 13' \end{Bmatrix} \xrightarrow[\omega_z]{-19^\circ 28'} \begin{Bmatrix} -0,431 \\ -0,152 \\ +3,167 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

Zu b): Für V_a bzw. V_k gilt:

$$\begin{aligned} V_a &= 1,9 \cdot \cos 65^\circ = 0,803 \text{ D} \\ V_k &= 1,9 \cdot \sin 65^\circ = 1,722 \text{ D} \end{aligned}$$

wobei der Vektor $\vec{V}_a = \begin{Bmatrix} +0,803 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix}$ lauten muss

Für die CHal-Bindungsmomente wird der Betrag des CCl-Bindungsmoments angewendet, $\mu_{CCl} = 1,90 \text{ D}$.

Tab. 7 Zur Berechnung der theoretischen Dipolmomente von 2-Halogenmethyl-1.4.5.6.7.7-hexachlor-bicyclo-[2.2.1]-heptenen-(5) (VIII)

VIII-Konstellation	Zur Berechnung	Dipolmoment D
<i>endo</i> -min	$\sqrt{U_1^2 + V_k^2 + 2U_1V_k \cos 143^\circ 55'}$	1,62
<i>endo</i> -max	$\sqrt{U_1^2 + V_k^2 + 2U_1V_k \cos 36^\circ 05'}$	4,18
<i>endo</i> -frei drehbar	$\sqrt{U_1^2 + V_k^2}$	3,17
<i>exo</i> -min	$\sqrt{U_2^2 + V_k^2 + 2U_2V_k \cos 173^\circ 19'}$	1,50
<i>exo</i> -max	$\sqrt{U_2^2 + V_k^2 + 2U_2V_k \cos 6^\circ 41'}$	4,91
<i>exo</i> -frei drehbar	$\sqrt{U_2^2 + V_k^2}$	3,63

Min bzw. max bezieht sich auf die durch die freie Drehbarkeit ermöglichte Einstellung einer Konstellation mit kleinstem bzw. grösstem Dipolmoment

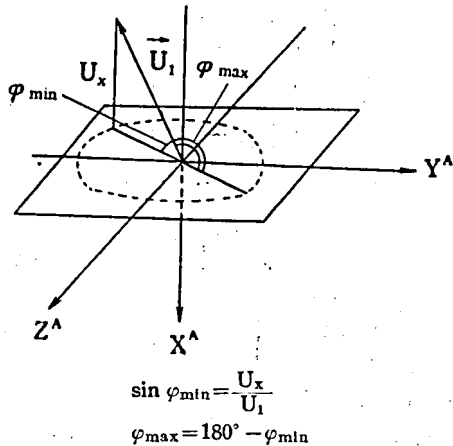


Abb. 12: Zur Erläuterung der Winkel $\varphi_{\min}$ und $\varphi_{\max}$

auf die Frage nach dem kleinsten $\varphi_{\min}$ bzw. grössten $\varphi_{\max}$ Winkel reduziert, den diese Vektoren mit der YZ-Ebene bilden: Abb. 12. Näheres zur Berechnung der Extremwerte der Gesamtdipolmomente von *endo*- und *exo*-VIII unter Berücksichtigung von $\varphi_{\min}$ und $\varphi_{\max}$ sowie über die Berech-

nung der Werte für eine angenommene freie Drehbarkeit (unter Verwendung der Formel von Zahn [6]) in Tab. 7.

Literatur

- [1] Riemschneider, R., *Chim. et Ind. (Paris)* 64, 695 (1950).
- [2] Riemschneider, R. und Graviz, E.-B., *Botyu-Kagaku* 25, 123 (1960).
- [3] Riemschneider, R., *Österr. Chem. Ztg.* 55, 102 (1954).
- [4] Stuart, H. A., *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer Verlag Berlin, 177-186 (1952).
- [5] Smyth C. P. und Walls, W. S., *J. Amer. chem. Soc.* 54, 1854 (1932).
- [6] Zahn, C. T., *Physik. Z.* 33, 400 (1932).
- [7] Riemschneider, R. und Köttsch, H. J., *Mh. Chem.* 91, 41 (1960); *Mitt. physiolog-chem. Inst. Univ. Berlin* R 18, Juni (1948); *Z. angew. Entomol.* 48, 305 (1961).
- [8] Riemschneider, R., Zur Berechnung von theoretischen Dipolmomenten II, Manuskript, 80 Seiten.

A Method of Determining the Effectiveness of Roach Repellent and the Efficiency of Certain Repellents to Female German Cockroaches, *Blattella germanica* L. Yasunosuke IKEDA and Motoko KONDO (Research Section of Yasugawa Plant, Sankyo Co., Ltd. Yasu-cho, Shiga Pref.). Received Sept. 30, 1961. *Botyu-Kagaku*, 26, 112, 1961.

18. 数種忌避剤のチャバネゴキブリに対する効果とその効力試験法 池田安之助・近藤泉子 (三共株式会社 野洲川工場) 36. 9. 30 受理

ゴキブリ忌避剤の効力評価, ことに実用効果の判定に食餌摂食比較法が利用できることを見出した。本試験法を用いて数種忌避剤のチャバネゴキブリ成虫に対する効力比較を行い, MGK・Repellent-11 > MGK・R-55 ≥ MGK・R-874 > DET > Tabutrex の効力順位を得た。

ゴキブリに対する薬剤の忌避効果の測定法には, ゴキブリが明るみをきらひ, 暗所に群棲する習性を利用した "Shelter method" (Goodhue and Tissol, 1952)¹⁾ または池田(1959)²⁾ によつて報告された食餌摂食ならびに強制摂食法がある。本実験ではこれら従来の諸法における処理操作の煩雑性を改良すべく, 2, 3の方法について検討した。

ここでは本試験法の詳細ならびに本法から得られた数種忌避剤のチャバネゴキブリ成虫に対する効果について報告する。

本実験を行うに当つて, 御指導をあおいだ京都府立医科大学教授長花操博士ならびに大阪学芸大学教授篠田統博士に深甚の謝意を表する。

実験材料

供試昆虫: 当研究室においてオリエンタル酵母 K. K. 製の実験動物飼育用固型飼料および水を用いて累代飼育したチャバネゴキブリ *Blattella germanica* L. の雌成虫を使用した。

供試薬剤: 昆虫忌避剤として工業的に生産されている8種類の薬剤, すなわち MGK・Repellent-11 (2, 3, 4, 5-bis (4'-butylene) tetrahydrofurfural), MGK・R-55 (*tert*-butylsulfenyl dimethyldithiocarbamate), MGK・R-326 (di-*n*-propyl isocinchonemeronate), MGK・R-874 (2-hydroxyethyl *n*-octyl sulfide), MGK・R-1207 (3-chloropropyl *n*-octyl