

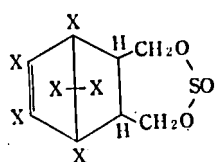
Zur Stereochemie von cyclischen Sulfitestern und Sulfoxyden der Norbornen-Reihe⁽¹⁾⁽²⁾.
R. Riemschneider, F. Franco, R. Schlepegrell, B. Götze, R. Remke (Lehrstuhl für Biochemie,
Freie Universität Berlin-Dahlem³⁾). Eingegangen am 19. Dez. 1960. *Botyu-Kagaku*, 26, 1, 1961.
(auf deutsch)

1. Norbornen 系環状 Sulfitester 類および Sulfoxyd 類の立体化学 R. Riemschneider,
F. Franco, R. Schlepegrell, B. Götze und R. Remke (ベルリン-ダーレム 自由大学 生化学講座)
35. 12. 19. 受理.

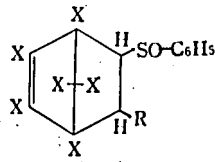
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \rightarrow \text{O} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ 型の SO 化合物の立体化学を研究する目的で Norbornen 系の 6 箇の 7 員環 Sulfit-
ester 類と 8 箇の Sulfoxyd 類とを合成した. SO 基の *syn* と *anti* の配位の決定には透電恒数の測定
を利用するのが適当である.

Zum Studium der Stereochemie von SO-Verbindungen vom Typ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \rightarrow \text{O} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ wurden
sechs 7-Ring-Sulfitester und acht Sulfoxyde der Norbornen-Reihe synthetisiert. Die Ermitt-
lung der *syn*- und *anti*-Lage der SO-Gruppe soll mit Hilfe dielektrischer Messungen erfolgen.

Das Bicyclo-(2,2,1)-hepten-System enthaltende
SO-Verbindungen vom Typ I und II, deren theo-
retisch denkbare Konstellationen und Konfigura-
tionen Tafel 1 und 2 zu entnehmen bzw. daraus
abzuleiten sind, interessieren uns sowohl vom rein
stereochemischen Standpunkt aus als auch im
Rahmen unserer Arbeiten über Konfiguration und
Wirkung von Insektiziden der Diën-Gruppe.

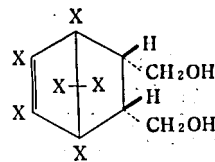


I	X
a	H
b	Cl

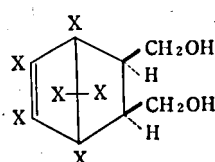


II	R	X
a	H	H
b	COOH	H
c	COOH	Cl
d	SOR ₁	Cl

SO-Verbindungen vom Typ Ia und Ib:
Aus *endo*-IIIa vom Schmp. 85-86° und SOCl₂ erhiel-
ten wir nur ein einziges der theoretisch möglichen
Ia-Isomeren: Ia vom Schmp. 57° aus der *endo*-Reihe
der Tafel 1. Die Umsetzung von *exo*-IIIa vom
Kp.₃₃: 80-85° mit SOCl₂ führte zu einem Ia-Prä-
parat vom Kp._{0,5}: 87-89,5° (n_D²⁰: 1,5202). Bei der
SOCl₂- oder Dimethylsulfit-Behandlung von IIIb



endo-III	X
a	H
b	Cl



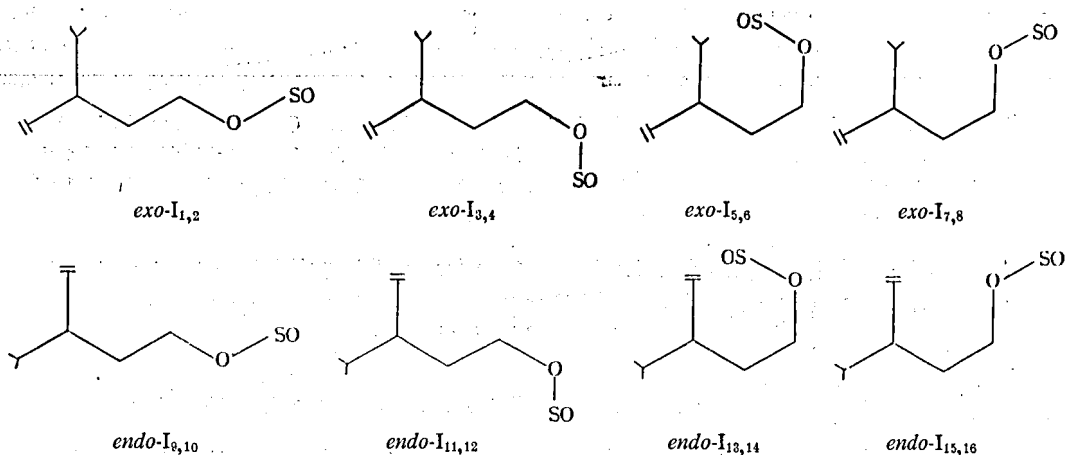
exo-III	X
a	H
b	Cl

1) 2. Mitt. der Reihe "Thiodan und verw. Ver-
bindungen"; 1. Mitt.: *Z. analyt. Chem.* 165,
278 (1959); 3. u. 4. Mitt., *Z. Naturforsch.*
15b, 552, 809 (1960); 5. Mitt., *Naturwiss.*
48, 130 (1961).

2) Auszugsweise vorgetragen am 16. Febr. 1960.
3) *Anschrift für den Schriftverkehr*: Prof. Dr.
R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bo-
livarallee 8 (Deutschland).

4) Vgl. auch 1.c³⁾ und [5]

vom Schmp. 207° (1) resultiert ein Reaktionspro-
dukt, das in die beiden Ib-Isomeren vom Schmp.
109° und 209° (Thiodan-Isomere) zerlegt werden
kann⁴⁾. Es handelt sich hier, wie zusammen mit
W. Wucherpfennig (2) durchgeführte Untersuch-
ungen gezeigt haben, um zwei Stereoisomere der
endo-Reihe (Tafel 1). Auch das aus SOCl₂ und
einem IIIb-Analogen (X=4Cl + 2H) erhaltene Um-
setzungsprodukt lässt sich in Isomere auftrennen.

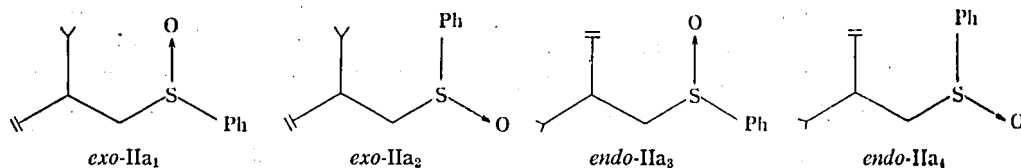


Tafel 1: Theoretisch mögliche I-Konstellationen

Die Projektionsformeln I (und II in Tafel 2) sind hier von der Seite gesehen. Die Doppelbindung des Bicyclohepten-Systems ist durch das Symbol $\parallel$ dargestellt.

Von *endo*- und *exo*-III lassen sich (ohne Berücksichtigung von je 2 Übergangsformen innerhalb der *endo*- und *exo*-Reihe) 16 verschiedene I-Konstellationen ableiten (20 mit Übergangsformen), die sich zu 4 Konstellations-Serien (jede je 5 I-Konstellationen umfassend) ordnen lassen.

Um die Zahl der Darstellungen auf 8 zu reduzieren, sind hier *syn*- und *anti*-Lage der SO-Gruppe nicht mit eingezeichnet worden. 4 der angegebenen 16 Konstellationen, und zwar *exo*-I_{5,6} und *endo*-I_{13,14} lassen sich auch am modifizierten "Stuart-Modell" nicht realisieren.

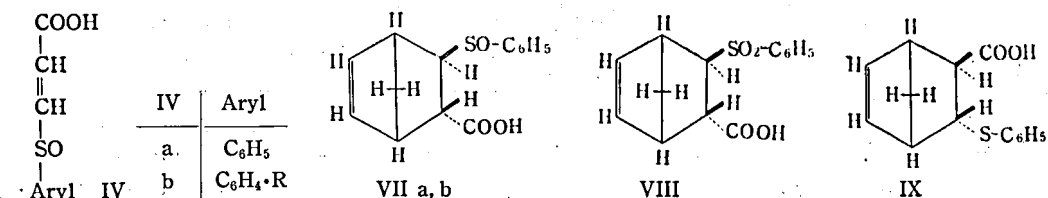


Tafel 2: Theoretisch mögliche IIa-Konfigurationen

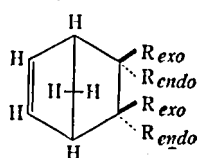
Die analog Tafel 1 abgebildeten vier IIa-Konfigurationen (*syn*- und *anti*-Lage der SO-Gruppe hier eingezeichnet) sind sämtlich asymmetrisch gebaut: 4 Bilder, 4 Spiegelbilder. Die Zahl der theoretisch möglichen IIb-Konfigurationen ist doppelt so gross, da die Lage der COOH- zur SO-C₆H₅-Gruppe berücksichtigt werden muss.

SO-Verbindungen vom Typ IIb: Aus Cyclopentadien und *trans*-IVa vom Schmp. 133° [3] erhielten wir mehrere Stereoisomere vom Typ IIb mit SO-C₆H₅- und COOH-Gruppe in *trans*-Stellung zueinander, und zwar liessen sich aus dem Reak-

tionsprodukt vier IIb-Isomere als Jodlaktone (V a,b) bzw. Jodhydrine (VI a,b) abtrennen. Die Laktone Va und b, deren Entstehung gleichzeitig die *endo*-Stellung der COOH-Gruppe beweist, gehen bei der Reduktion in die beiden IIb-Isomeren vom



Schmp. 205° und 195° (dargestellt durch Formel VIIa und b) über. Die Tatsache, dass in Gegenwart von H_2SO_4 (1,84) bei 15° gegenseitige Isomerisierung von Va und Vb möglich ist und dass VIIa und b bei Oxydation dasselbe Sulfon (VIII) ergeben, beweist, dass eine *syn-anti*-Isomerie an der $\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe vorliegt, wie sie in Tafel 2 für *exo*-IIa₁ und *exo*-IIa₂ aufgezeigt ist. Die beiden isolierten Jodhydrine VIa und b vom Schmp. 175° und 214° mit *endo*-ständiger $\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_5$ - und *exo*-ständiger COOH -Gruppe unterscheiden sich ebenfalls im Sinne von *endo*-IIa₃ und *endo*-IIa₄ voneinander, da sie bei der Reduktion beide den



Die IR-Spektren der synthetisierten Verbindungen stehen mit diesen Versuchsergebnissen im Einklang.

Experimenteller Teil

Umsetzung von *endo*-IIIa mit SOCl_2 : 25 g *endo*-IIIa vom Schmp. 85-86° in 200 ccm Äther werden unter Rühren tropfenweise mit der ber. Menge SOCl_2 versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung resultiert ein Öl, das beim Stehen im Kühlschrank kristallisiert. *endo*-Ia schmilzt nach Umkristallisieren aus Methanol bei 57°, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (200,3) S Ber. 16,0 Gef. 15,9 sein Dihydrotriazolderivat bei 208-212°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ (319,4) N Ber. 13,3 Gef. 13,5

Umsetzung des IIIb entsprechenden Tetrachlordiols ($\text{X}=4\text{Cl}+2\text{H}$) mit SOCl_2 : 6g Tetrachlordiol vom Schmp. 140-141° und 5 ccm SOCl_2 werden 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die nach Zugabe von 100 ccm Wasser erhaltenen Kristalle (7g) werden abgesaugt mit Äther behandelt. Die aus Benzol umkrist. ungelösten Anteile schmelzen bei 205-207°, aus der Ätherlösung konnte ein ab 167° schmelzendes Isomeres erhalten werden. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_4\text{S}$ (338,0)

S Ber. 9,49 Gef. 9,7 Cl Ber. 41,9 Gef. 41,5

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_4\text{S}$ (338,0)

S Ber. 9,49 Gef. 9,6 Cl Ber. 41,9 Gef. 42,3

Thioäther IX liefern. Mit den isolierten IIb-Isomeren bzw. -Derivaten sind hinsichtlich $\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe *alle* unter IIa₁₋₄ aufgezeigten Möglichkeiten realisiert: Tafel 2.

Entsprechendes gilt für die bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit *cis*-IVa vom Schmp. 125° [3] entstehenden Stereoisomeren: Aus dem Adduktgemisch isolierten wir über die Jodlaktone Xa und b die beiden Stereoisomeren XI a, b vom Schmp. 185° und 196°, die sich beide zu XIe vom Schmp. 200° oxydieren liessen. Die XI c, d-Isomeren konnten als XI f vom Schmp. 230° im Adduktgemisch nachgewiesen werden.

XI	R <i>exo</i>	R <i>endo</i>
a, b	H, H	$\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_5$, COOH
c, d	$\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_5$, COOH	H, H
e	H, H	$\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, COOH
f	$\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, COOH	H, H

Über die Umsetzung von *exo*-IIIa bzw. IIIb mit SOCl_2 und Isomerentrennung von Thiodan-Isomeren und -Analogen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Umsetzung von *trans*-IVa mit Cyclopentadien: Das bei 3stdg. Erhitzen von 0,25 Mol *trans*-IVa mit 1 Mol Cyclopentadien in Toluol auf 70° in nahezu quant. Ausb. erhaltene Adduktgemisch wird in NaHCO_3 -Lsg. aufgenommen und 2 Tage mit Jod behandelt. Die entstandenen Jodlaktone (32g V-Rohprodukt) lassen sich mit CH_2Cl_2 extrahieren; aus der wässrigen Lsg. erhält man durch Ansäuern die Jodhydrine (30g VI-Rohprodukt). Durch fraktionierte Kristallisation lässt sich V in Va vom Schmp. 164° und Vb vom Schmp. 206-207° (prakt. unl. in Petroläther) zerlegen; in ähnlicher Weise VI in VIa vom Schmp. 175° und VIb vom Schmp. 214°.

Va $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SJ}$ (388,2)

J Ber. 32,7 Gef. 32,4 S Ber. 8,3 Gef. 8,2

Vb $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SJ}$ (388,2)

J Ber. 32,7 Gef. 32,8 S Ber. 8,3 Gef. 8,3

VIa $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SJ}$ (406,3)

J Ber. 31,2 Gef. 31,0 S Ber. 7,9 Gef. 8,0

VIb $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SJ}$ (406,3)

J Ber. 31,2 Gef. 29,9 S Ber. 7,9 Gef. 8,1

Reduktion von Va und Vb: 5g V werden

kurze Zeit mit Zn-Staub in Eisessig vorsichtig erwärmt. Beim Einrühren in Wasser fällt ein Gemisch von VII und XII (= der VII entsprechende Thioäther) aus. Mit CH_2Cl_2 lässt sich im Falle von Va das VIIa-Isomere extrahieren, das nach dem Umkristallisieren bei 205° schmilzt. Vb liefert VIIb vom Schmp. 195° (aus Alkohol).

VIIa $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (262, 3) S Ber. 12, 2 Gef. 12, 3

VIIb $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (262, 3) S Ber. 12, 2 Gef. 12, 0

XII $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (246, 3) S Ber. 13, 0 Gef. 13, 2

Das in beiden Fällen als zweites Reduktionsprodukt mitentstandene XII schmilzt bei 125° (aus Methanol).

Oxydation von VIIa und VIIb: Mehrstdg. Erhitzen von VIIa und b mit Peressigsäure führt in beiden Fällen zum Sulfon VIII vom Schmp. 186° (aus Toluol), das auch aus der *trans*-IVa entsprechenden SO_2 -Verbindung und Cyclopentadien synthetisiert werden kann.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (278, 3) aus VIIa: S Ber. 11, 5 Gef. 11, 2
aus VIIb: S Ber. 11, 5 Gef. 11, 5
synthetisiert: S Ber. 11, 5 Gef. 11, 4

Reduktion von VIa und VIb: 3stdg. Kochen von VI a bzw. b mit aktiviertem Zn-Staub in Eisessig führt in beiden Fällen zu einem Thioäthergemisch, das in IX vom Schmp. 60° (in organ. Lösungsmitteln leicht löslich) und Hydr-

oxydihydro-IX vom Schmp. 151-152° (aus Toluol) zerlegt werden kann.

IX $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (246, 3) S Ber. 13, 0 Gef. 13, 2

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (264, 3) S Ber. 12, 1 Gef. 12, 3

Persäure-Oxydation von IX führt zu einem Sulfon vom Schmp. 181°, welches das andere *trans*-Isomere von VIII ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser im März 1960 experimentell abgeschlossenen Untersuchungen bestens gedankt. Vorliegende Arbeit ist im Juni und Juli zahlreichen Stellen als Manuskript zugänglich gemacht worden.

Literatur

- [1] Riemschneider, R., Gallert, H. und Andres, P., *Mh. Chem.* (im Druck) und *Dtsch. Bundes Pat.* 1 081 886 vom 2. 5. 1958.
- [2] Riemschneider, R. und Wucherpfennig, W., *Naturwiss.*, 48, 130 (1961).
- [3] Böttcher, B. und Riemschneider, R., *Patent-anmeldungen*. Vgl. auch [4].
- [4] Truce, E. W., Goldhamer, D. L., Kruse, R. H., *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4930 (1959) und frühere Arbeiten.
- [5] *Farbwerke HOECHST, U. S. Pat.* 2 799 685.

Synthesis of Acyl Phosphorates and their Biological Activities. Yoshihiko NISHIZAWA, Masataka NAKAGAWA and Toshio MIZUTANI (Sumitomo Chem. Co. Ltd., Osaka) Received Nov. 12, 1960. *Botyu-Kagaku*, 26, 4, 1961. (in English)

2. Acyl Phosphate 類の合成とその毒性 西沢吉彦, 仲川政位, 水谷俊夫 (住友化学工業株式会社 大阪製造所研究部) 35, 11, 12 受理.

有機リン殺虫剤の研究途上において, 著者等は数種の Acyl Phosphate 類を合成し, その毒性, 殺虫力を比較検討した. これらの化合物は一般に Dipterex よりやや強い殺虫力を示したが, 温血動物に対して非常に毒性が強いことが明らかとなった.

G. Schrader¹⁾ reported already that O, O-diethyl-O-acetyl phosphate* (I) is the biological active phosphorate. After that, no one had reported in detail about the degree of biological activities of the phosphorate (I) and the analogues comparing with the commercial insecticides.

The present authors prepared some acyl phos-

phorates to understand clearly the biological activities of the acyl phosphorates towards warm blood animals and insects, and it is considered that these data would be of value upon the studies

* Phosphorus compounds in this paper were named according to the Drake Committee's Report (*Chem. Eng. News*, 30, 4515 (1952))