

Photoinduzierte Wasserstoffübertragungsreaktionen der chlorierten Octahydro-1,4-endo, endo-5,8-dimethanonaphthaline

Photoinduced Hydrogentransferreactions of Chlorinated Octahydro-1,4-endo, endo-5,8-dimethanonaphthaline

H. Parlar*

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching und

F. Korte

Institut für Chemie der Technischen Universität München, D-8050 Freising-Weihenstephan

Z. Naturforsch. **35b**, 1488–1490 (1980); eingegangen am 25. April 1980

Cyclodiene Insecticides, Photoisomerization, Quantum Yields

Photokinetic experiments show that a series of chlorinated octahydro-1,4-endo, endo-5,8-dimethanonaphthaline (1–4) react intramolecular and *via* tripletstate to their photoisomers (1a–4a). The formation of the compounds 1a–4a is dependent on oxygen and nature of sensitizers.

Das Kohlenstoffgerüst des Octahydro-1,4-endo, endo-5,8-dimethanonaphthalins ist in einer Reihe insektizid wirksamer Verbindungen wie Isodrin und Endrin enthalten, die zu den bedeutendsten Chlorkohlenwasserstoffinsektiziden gezählt werden [1–2]. Schon bei der Applikation dieser Substanzen findet je nach Präparattyp eine lokale Verteilung über das Anwendungsgebiet hinaus statt. Ein großer Teil der löslichen und emulgierbaren Wirkstoffkonzentration geht durch Abdriftung oder Verdampfung verloren. Die Insektizide diffundieren in die Atmosphäre und werden mit Hilfe der Transportmechanismen dieses Ökosystems global verteilt [3]. Man findet sie außerhalb der Anwendungsbereiche in meßbaren Konzentrationen [3–4]. Außerdem findet man ihre Photoisomerisierungsprodukte in meßbarer Konzentration [5], die durch Einwirkung der UV-Strahlen der Sonne entstehen [6–7].

Diese Verbindungen bleiben wegen ihrer Stabilität für längere Zeiträume unverändert und werden in verschiedenen Ökosystemen angereichert [8]. Um in dieser Substanzklasse eine Korrelation zwischen der Struktur und Photoreaktivität zu entwickeln, wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, anhand kinetischer Messungen, die Photoisomerisierungs-

reaktionen verschiedener relevanter Hexachloroctahydro-1,4-endo, endo-5,8-dimethanonaphthaline (1–4) zu bewerten (Abb. 1). Diese photoinduzierte Reaktion, welche sich formal als (1,3)_s-sigmatroper Wasserstoff darstellen läßt, wird allgemein als ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktion bezeichnet [9].

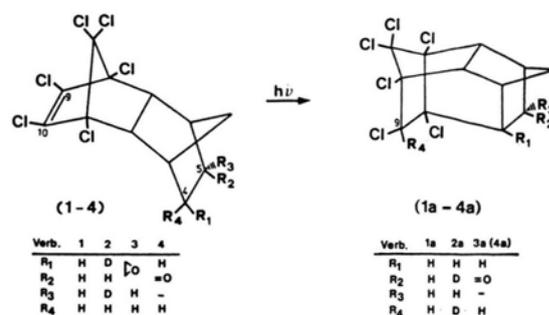


Abb. 1. Wasserstoffübertragungsreaktionen der Verbindungen 1–4.

Außer Endrin [3], eines der wichtigsten Cyclodieninsektizide, stellen alle anderen Verbindungen Modellsubstanzen dar, die für das Studium der ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktion synthetisiert wurden.

Die Reaktion läuft nicht nach einem Kettenmechanismus ab. Die aus dem Modell entnommenen Abstände der reaktiven Zentren der Verbindungen 1–4 ($C_4 \rightarrow C_9 = 2,26 \text{ \AA}$; $C_4 \rightarrow C_{10} = 2,00 \text{ \AA}$) lassen klar erkennen, daß im Primärschritt der Reaktion bevorzugt eine Wasserstoffabstraktion von C_4 zu C_{10} abläuft, was auch anhand der Struktur der Endprodukte eindeutig belegt wird. Nach der Bestrahlung von 4-endo, 4-exo-Deuteroisodrin (2) beobachtet man ¹H-NMR-spektroskopisch eine 50-proz. Deuterierung des 9-endo-ständigen Protons des Photoisomeren (2a). Dies bekräftigt die Intramolekularität der Photoreaktion. Von Interesse ist auch die Wasserstoffübertragungsreaktion der Verbindung 3, die von einer Epoxyd-Keton-Umlagerung begleitet wird. Wie die Experimente bestätigen, findet bei dieser Reaktion keine vorgelagerte Isomerisierung von 4 zu 5 statt. Auch bei Tieftemperaturbestrahlungen (bis $-30 \text{ }^\circ\text{C}$) konnte die intermediäre Bildung des Ketons (4), das selbst günstige sterische Voraussetzungen für die ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktion mitbringt, nicht nachgewiesen werden, da der reaktionskontrollierende Abstand zwischen den Reaktionszentren nur $1,93 \text{ \AA}$ (C_4-C_{10}) beträgt. Um die Triplettenergie der ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktion dieser Substanzklasse zu bestimmen, wurden Quantenausbeuten der Bildung der Photoisomere in Gegenwart von typischen Triplettensensibilisatoren gemessen. Da nach der Gleichung

$$K_{ET} \sim \Phi_T / t_{sens} \cdot \Phi_{isc}^{sens}$$

K_{ET} in erster Linie die Energiefrequenzrate repräsentiert, wurde der Ausdruck

$$\Phi_T / t_{sens} \cdot \Phi_{isc}^{sens}$$

* Sonderdruckanforderungen an H. Parlar.
0340-5087/80/1100-1488/\$ 01.00/0

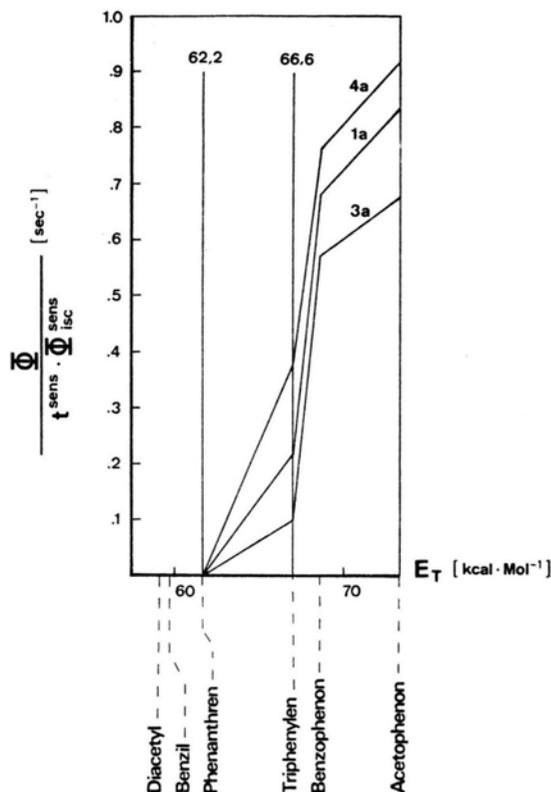


Abb. 2. Wasserstoffübertragungsreaktionen der chlorierten Octahydro-1.4-endo, endo-5.8-dimethanonaphthaline (**1**, **3** und **4**) in Gegenwart von verschiedenen Triplettsensibilisatoren in Dioxan (Φ_r = Quantenausbeute der Bildung der Photoisomerisierungsprodukte; t^{sens} = Phosphoreszenz Lebenszeit; $\Phi_{\text{isc}}^{\text{sens}}$ = Quantenausbeute der Sensibilisatoren im Intersystemcrossing).

gegen die Triplettenergie der Sensibilisatoren aufgetragen (Abb. 2).

Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, daß die Sensibilisierung noch mit Triphenylen ($E_T = 66,6$ kcal/mol) möglich ist, wogegen mit der Phenanthren sensibilisierten Bestrahlung ($E_T = 62,2$ kcal/mol) keine Umwandlung mehr stattfindet.

Die Quenchingexperimente bei der Bestrahlung der Verbindung **3**, die mit *trans*-Piperylen ($E_T = 59,0$ kcal/mol) durchgeführt wurden, verliefen positiv. Aus dem Stern-Vollner-Diagramm entnimmt man für die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung des Triplets (K_T) einen Wert von $\sim 1,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 3).

Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Wasserstoffübertragungsreaktion ist stark ausgeprägt. Die Quantenausbeuten werden von $2,1 \times 10^{-3}$ (bei der Isomerisierung **3** \rightarrow **3a**) auf $1,5 \times 10^{-3}$ und von $3,1 \times 10^{-3}$ (bei der Isomerisierung **4** \rightarrow **4a**) auf $1,8 \times 10^{-3}$ reduziert, falls die Reaktionslösung vor der Bestrahlung nicht mit Stickstoff vom Sauerstoff befreit wird. Der Verlauf der ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktion

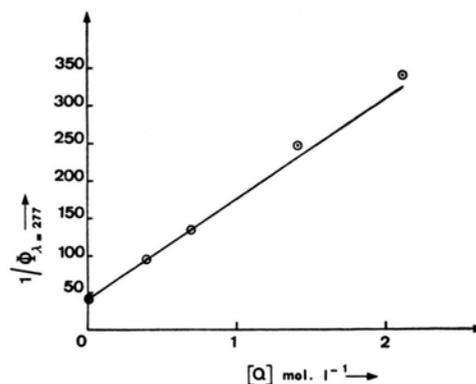


Abb. 3. Stern-Vollner-Diagramm, in dem der reziproke Wert der Quantenausbeute der ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktionen der Verbindung **3** gegen die Konzentration des *trans*-Piperylen (Q) aufgetragen ist.

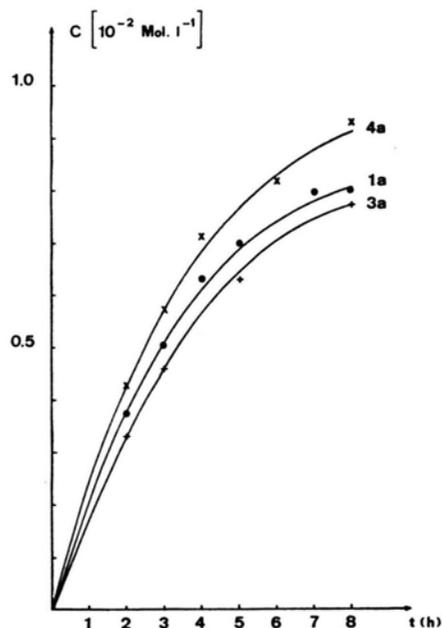


Abb. 4. Bildung der Photoisomeren **1a**, **3a** und **4a** bei der Bestrahlung ($\lambda > 290 \text{ nm}$) der Verbindungen **1**, **3** und **4**.

dieser Substanzklasse wird in der folgenden Abbildung wiedergegeben (Abb. 4).

Sowohl die Quantenausbeuten als auch die Konzentration/Zeitdiagramme deuten auf eine beinahe einheitlich verlaufende Photoisomerisierung hin. Die Reaktionsunterschiede sind nicht groß. Verbindung **4** wird schneller isomerisiert als die Verbindung **1**, wobei die Umlagerung der Verbindung **3** wesentlich langsamer abläuft.

Aus diesen Experimenten geht ferner hervor, daß die ($\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$)-Reaktionen dieser Substanzklasse in Lösung triplettsensibilisiert und gequench werden

können. Als Nebenprodukte (24%) entstehen chlorärmere Verbindungen, die mit Hilfe der GC-MS-Analyse nachgewiesen werden konnten. Es handelt sich dabei mit großer Wahrscheinlichkeit um Verbindungen, die an der Doppelbindung dechloriert sind.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen **1-4** und der Isomerisierungsprodukte **1a-4a** erfolgte nach Parlar [9]. Für gaschromatographische Untersuchungen wurde ein Fractovap 2450 von Carlo Erba verwendet (FID-Detektor 250 °C; Einspritzblock 230 °C; Trägergas N₂, 30 ml/min; Glassäule 180 cm, \varnothing 0,3 cm; Säulenmaterial 3% OV 1 auf Chromosorb W-AW-DMCS; Temperatur 200 °C). Die Massenspektren (70 eV) wurden mit einer GC-MS-Kombination LKB 9000S aufgenommen. Für die ¹H-NMR-

Spektren (Me₄Si) wurde ein 90 MHz Spektrometer R 32 von Perkin-Elmer verwendet.

Alle Photoreaktionen in präparativem Maßstab wurden mit einer Hg-Lampe HPK 125 W (Fa. Philips) in 1×10^{-2} molaren Lösungen durchgeführt. Als Filter diente Pyrex-Glas.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurden Belichtungen mit einer optischen Bank in thermostabilisierten (25 °C) 1 cm-UV-Küvetten in Totalabsorption (*ca.* 1×10^{-3} mol/l) ausgeführt. Als Lichtquellen in Verbindung mit dem High-Intensity-Monochromator (Fa. Bausch + Lomb) diente eine Xenonlampe XBO 450 W-4 (Fa. Osram), die mit dem Vorschaltgerät TNX 450 (Fa. Heinzinger) betrieben wurde [10-11]. Der Quantenstrom wurde nach der Methode von Hatchard und Parker [12] mit dem Eisenoxalaktinometer gemessen. Die Quantenausbeuten haben eine Genauigkeit von $\pm 10\%$, die Reproduzierbarkeit dagegen $\pm 4\%$.

-
- [1] K. Büchel, Cyclodieninsektizide, in R. Wegler (Herausg.): Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 1, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970.
 - [2] R. Lidov, US Pat. 2717851.
 - [3] G. B. Wiessner, H. Tai und P. F. Sand, Pestic. Monit. J. **6**, 126 (1972).
 - [4] G. C. Decker, N. W. Bruce und J. H. Bigger, J. Econ. Entomol. **58**, 266 (1965).
 - [5] F. Korte, W. Klein und B. Drefahl, Naturw. Rdsch. **23**, 445 (1970).
 - [6] H. Parlar und F. Korte, Chemosphere **6**, 665 (1977).
 - [7] L. Vollner, H. Parlar, W. Klein und F. Korte, Tetrahedron **27**, 501 (1971).
 - [8] R. E. Lee (Jr.), Air Pollution from Pesticides and Agricultural Processes. CRC-Press, Cleveland/Ohio 1976.
 - [9] H. Parlar, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [10] P. G. W. Steven, P. Bartl und F. Korte, Z. Phys. Chem. Neue Folge **99**, 71 (1976).
 - [11] P. G. W. Steven, Dissertation Universität Bonn 1974.
 - [12] C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. A. **1956**, 235.