

Karl Heinz Büchel, Alfred Eduard Ginsberg und Rolf Fischer

Cyclodien-Insektizide, III<sup>1)</sup>

## Isomerisierung und Chlorierung von Dihydroheptachlor

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegreis

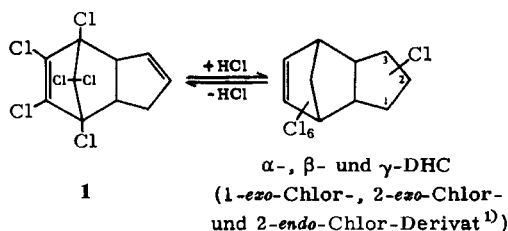
(Eingegangen am 12. Juli 1965)

Die Addition von HCl an Chlorden zu den Dihydroheptachlor(DHC)-Isomeren ist eine Gleichgewichtsreaktion.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -DHC lassen sich zu  $\beta$ -DHC isomerisieren. Durch Chlorieren von  $\beta$ -DHC erhält man Gemische mit verbesserten insektiziden Eigenschaften. Die Zusammensetzung der Gemische wird ermittelt.

Die HCl-Addition an Chlorden (**1**) ist reversibel. Erhitzt man  $\beta$ -Dihydroheptachlor ( $\beta$ -DHC)<sup>1)</sup> in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  in Tetrachlorkohlenstoff ohne Hinzufügen von HCl unter Druck, so wird HCl eliminiert und **1** zurückgewonnen. Daraus läßt sich schließen, daß die Druck-Addition von HCl an **1** eine Gleichgewichtsreaktion ist. Wie Reihenversuche zeigten, läßt sich das Gleichgewicht weitgehend auf die Seite der DHC-Isomeren verschieben, wobei die Bildung von  $\beta$ -DHC bevorzugt ist<sup>1)</sup>. Über dieses Gleichgewicht sollten die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Isomeren ineinander überführbar sein.

### Isomerisierungsversuche

Wird z. B. reines  $\beta$ -DHC im Bombenrohr nach Zugabe von HCl und 1%  $\text{FeCl}_3$  unter Druck erhitzt, so tritt teilweise Isomerisierung zu  $\alpha$ - und  $\gamma$ -DHC<sup>1)</sup> ein (vgl. Tab. 1).



Dieses Ergebnis erlaubt den Schluß, daß die Isomerisierung unter Einstellung eines Gleichgewichts über intermediär durch HCl-Abspaltung gebildetes **1** verläuft.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, Chem. Ber. 99, 405 (1966), vorstehend.

Tab. 1. Isomerisierung von je 50 g  $\beta$ -DHC bei Gegenwart von 1 g  $\text{FeCl}_3$  (16 Stdn. bei  $160^\circ$ )

Lösungsm. (50 ccm)	Ansatz		Zusammensetzung (%)			
	HCl (g)	Produkt (g)	Chlorden (1)	$\alpha$	DHC $\beta$	$\gamma$
$\text{CHCl}_3$	35	44.6	3.7	24	54	18.3
Hexan	36	39.0	7.8	7.6	67.7	16.9
Sulfolan	40	35.5	22.9	4.1	55.7	17.3
Äthylenchlorid	40		5.3	22.6	56.7	15.4

Das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -DHC sind weniger insektizid als  $\beta$ -DHC<sup>1)</sup>. Bei der Synthese von  $\beta$ -DHC in Lösungsmitteln können sich je nach Versuchsbedingungen größere Mengen an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomeren bilden<sup>1)</sup>. Daher sind besonders Versuche von Interesse,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -DHC zu  $\beta$ -DHC zu isomerisieren. Ein an  $\gamma$ -Isomeren reiches DHC-Gemisch A wurde in Reihenversuchen unter Bedingungen der HCl-Addition<sup>1)</sup> auf Isomerisierbarkeit geprüft. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt. Der Gehalt an  $\beta$ -DHC steigt beträchtlich auf Kosten von  $\gamma$ -DHC. Der Prozentsatz an  $\alpha$ -DHC wird unter diesen Bedingungen wenig beeinflusst.

Tab. 2. Isomerisierung eines DHC-Gemisches der Zusammensetzung 15%  $\alpha$ -DHC, 29.6%  $\beta$ -DHC, 51.5%  $\gamma$ -DHC (16 Stdn. bei  $160^\circ$ )

Ausgangsgemisch (g)	Ansatz		HCl (g)	Produkt (g)	Zusammensetzung (%)			
	$\text{FeCl}_3$ (g)	Lösungsm. (50 ccm)			Chlorden (1)	$\alpha$	DHC $\beta$	$\gamma$
55	0.5	$\text{CCl}_4$	40	48.4	3.9	16.7	65.4	14.0
50	1.0	Hexan	31	44.5	6.5	16.4	49.6	27.6
50	1.0	Sulfolan	39	39	12.9	19.6	48.3	19.2
50	1.0	Äthylenchlorid	33	41	—	24.6	59.4	16.0

Wie Isomerisierungsversuche mit reinem  $\alpha$ -DHC ergeben, läßt sich dieses jedoch ebenfalls teilweise in  $\beta$ -DHC überführen (Tab. 3). Ohne Lösungsmittelzusatz tritt keine Isomerisierung ein.

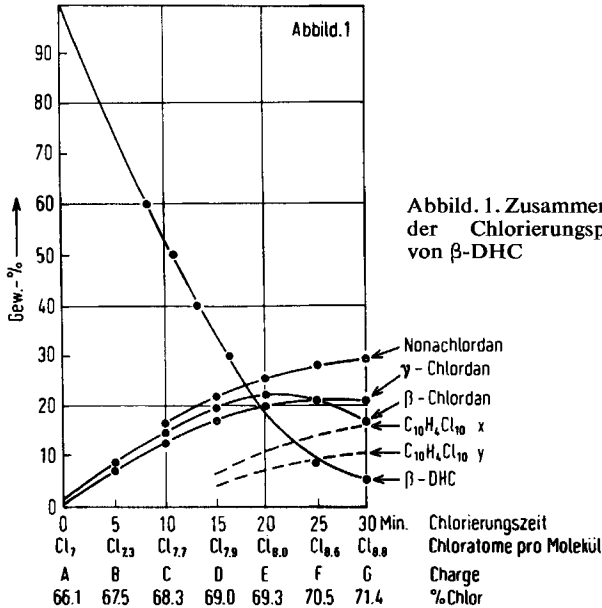
Tab. 3. Isomerisierung von je 1 g  $\alpha$ -DHC bei Gegenwart von 10 mg  $\text{FeCl}_3$  und 8 g HCl (16 Stdn. bei  $160^\circ$ )

Lösungsm. (5 ccm)	Chlorden	Ausbeute (%)		
		$\alpha$ -DHC	$\beta$ -DHC	$\gamma$ -DHC
ohne Lösungsm.		100: keine Isomerisierung		
$\text{CCl}_4$	2.5	38	39	20
n-Heptan	7.5	46	34	13

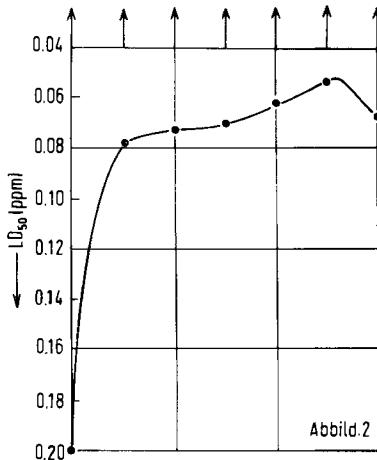
Auf Grund dieser Versuche ist es möglich, nach Abtrennung von  $\beta$ -DHC und fortlaufender Isomerisierung der an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -DHC reichen Rückstände die HCl-Addition an 1 in Lösungsmitteln vollständig zum  $\beta$ -DHC zu führen.

## Chlorierung von $\beta$ -DHC

Bei der Untersuchung der biologischen Eigenschaften der Octachlor-methano-tetrahydroindane<sup>2)</sup> wurden Isomere gefunden, die eine höhere insektizide Aktivität als  $\beta$ -DHC besitzen. Durch statistische Weiterchlorierung von  $\beta$ -DHC sollten diese möglicherweise gebildet werden und ein Substanzgemisch mit höherer Aktivität als



Abbild. 1. Zusammensetzung der Chlorierungsprodukte von  $\beta$ -DHC



Abbild. 2. Abhängigkeit der insektiziden Wirksamkeit ( $LD_{50}$  von *Aedis aegypti*-Larven<sup>3)</sup>) vom Chlorierungsgrad des  $\beta$ -DHC

C322/65.1.2

<sup>2)</sup> Vgl. IV. Mitteil.: K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, Chem. Ber. 99, 421 (1966), nachstehend.

<sup>3)</sup> *Aedis aegypti*-Larven wurden in 100 ccm Wasser angesetzt und definierte ppm-Mengen der Chargen A—G in einer Verdünnungsreihe zugesetzt. Die Auswertung erfolgte nach 24 Stdn. Als Standard diente Dieldrin,  $LD_{50}$  0.03 ppm.

$\beta$ -DHC entstehen. Reines  $\beta$ -DHC wurde in Tetrachlorkohlenstoff bei 75° unter UV-Belichtung stufenweise bis zu einer Aufnahme von 1.8 Atomen Chlor pro Mol chloriert. Die einzelnen Chargen A–G wurden analysiert und die Zusammensetzung durch Gaschromatographie unter Verwendung eines EC-Detektors ermittelt. Die Ergebnisse enthält Abbild. 1.

Im Verlauf der Chlorierung bilden sich  $\beta$ -Chlordan,  $\gamma$ -Chlordan<sup>4)</sup>, Nonachlordan sowie zwei weitere, nicht näher identifizierte Decachlordane.

Die Chargen A–G wurden auf insektizide Wirksamkeit gegen Mosquitolarven geprüft<sup>3)</sup> und verglichen (Abbild. 2). Das Ansteigen der Wirksamkeit wird durch die Bildung von  $\gamma$ -Chlordan<sup>4)</sup>, das Wiederabfallen durch die Nona- und Decachlordane verursacht. Damit ist gezeigt, daß durch die Weiterchlorierung von  $\beta$ -DHC bis zu einem mittleren Chlorgehalt von 70.5% die insektiziden Eigenschaften verbessert werden.

### Beschreibung der Versuche

**Rückspaltung von  $\beta$ -Dihydroheptachlor zu Chlorden:** Eine Lösung von 1.0 g  $\beta$ -DHC in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird mit 100 mg Eisen(III)-chlorid versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach den in der Tab. angegebenen Zeiten werden aus der Lösung Proben entnommen und gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung geprüft.

Reaktionszeit (Stdn.)	1	2	3	5	21.5	25	29
% $\beta$ -DHC	80.4	76.5	67.0	63.9	41.0	38.5	25.3
% Chlorden	19.6	23.5	33.0	36.1	59.0	61.5	74.7

**Arbeitsbedingungen für die Gaschromatographie:** Gerät: Virus-Gasofrakt 300 B, Säule: 1 m, 1% Epikote auf Celite, Temperatur: 180°, Druck: 1 at, Trägergas: Reinstickstoff, Detektor: Elektroneneinfangdetektor der Firma Virus KG, Bonn.

**Isomerisierung von  $\beta$ -DHC (Tab. 1):** Die in Tab. 1 angegebenen Mengen an  $\beta$ -DHC, Lösungsmittel und Eisen(III)-chlorid werden in einen 200-ccm-Stahlautoklaven eingebracht und anschließend die entsprechende Menge Chlorwasserstoff aufgepreßt. Nach 16 Stdn. bei 160° wird das Reaktionsprodukt in siedendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, filtriert und die Lösung eingedampft. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes wurde dann gaschromatographisch bestimmt.

**Isomerisierung eines an  $\gamma$ -DHC reichen Gemisches (Tab. 2):** Es wird verfahren wie bei der Isomerisierung von  $\beta$ -DHC.

**Isomerisierung von  $\alpha$ -DHC (Tab. 3):** Die Versuche werden mit den in der Tab. angegebenen Mengen in einer Glasbombe durchgeführt, die im Ölbad auf 160° (Badtemp.) gebracht wird. Aufarbeitung und quantitative Auswertung wie bei den vorstehenden Isomerisierungsversuchen.

**Chlorierung von  $\beta$ -Dihydroheptachlor (Abbild. 1 und 2):** In die siedenden Lösungen von je 110 g  $\beta$ -DHC in 500 ccm CCl<sub>4</sub> (s. unten) wurden 16 l Chlor/Stde. geleitet und während des Einleitens mit einer Quarzlampe\*) die in der Tab. angegebene Zeit belichtet. Danach wurden das Einleiten von Chlor und die Heizung gestoppt und das Reaktionsgemisch unter Belichtung noch weitere 30 Min. gerührt. Die klaren und farblosen CCl<sub>4</sub>-Lösungen wurden 3 mal

\*) Quecksilberbrenner Q 81, Quarzlampengesellschaft Hanau.

4)  $\gamma$ -Chlordan ist 2.2.4.5.6.7.8.8-Octachlor-4.7-methano-3 a.4.7.7 a-tetrahydro-indan. Vgl. I. c. 2).

mit je 300 ccm Wasser neutral gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und zuerst unter Normaldruck, dann i. Vak. das  $\text{CCl}_4$  abdestilliert. Die Rückstände besaßen je nach Chlorierungsgrad kristalline bis flüssige Konsistenz (Chargen B—G).

Reaktionszeit Min.	0	5	10	15	20	25	30	ber. für $\text{Cl}_8$
Chlorgehalt (%)	66.1	67.5	68.3	69.0	69.3	70.5	71.4	69.3
Charge	A	B	C	D	E	F	G	

*Reinigung und Vorbehandlung des  $\text{CCl}_4$ :* In frisch dest.  $\text{CCl}_4$  wurde 2 Stdn. Chlor geleitet und anschließend 1 Tag über A-Kohle stehengelassen, dann 3 mal mit Wasser gewaschen, über Blaugel getrocknet und nochmals destilliert.

[322/65]