

SENSIBILISIERTE UND UNSENSIBILISIERTE PHOTOISOMERISIERUNG VON CYCLODIEN-
INSEKTIZIDEN

H. -Michael Fischler und Friedhelm Korte
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 23 May 1969; received in UK for publication 10 June 1969)

Für die präparative Darstellung der bereits bekannten verbrückten Photoisomeren der Insektizide Aldrin (1) ^{1a, b} und Dieldrin (2), ^{2a-d} die bei längerer Sonnenlichtbestrahlung auf den behandelten Pflanzen entstehen ³, wurden neue Methoden entwickelt, die es durch die Wahl von Acetophenon bzw. Aceton als Sensibilisatoren möglich machen, Photoaldrin (3) und Photodieldrin (4) ohne Nebenprodukte bei kurzen Bestrahlungszeiten in sehr hohen Ausbeuten und in großen Mengen darzustellen. Ebenso ist es auch möglich, C¹⁴-markiertes Aldrin und C¹⁴-Dieldrin für Untersuchungen des Metabolismus in die markierten Photoisomeren quantitativ umzuwandeln.

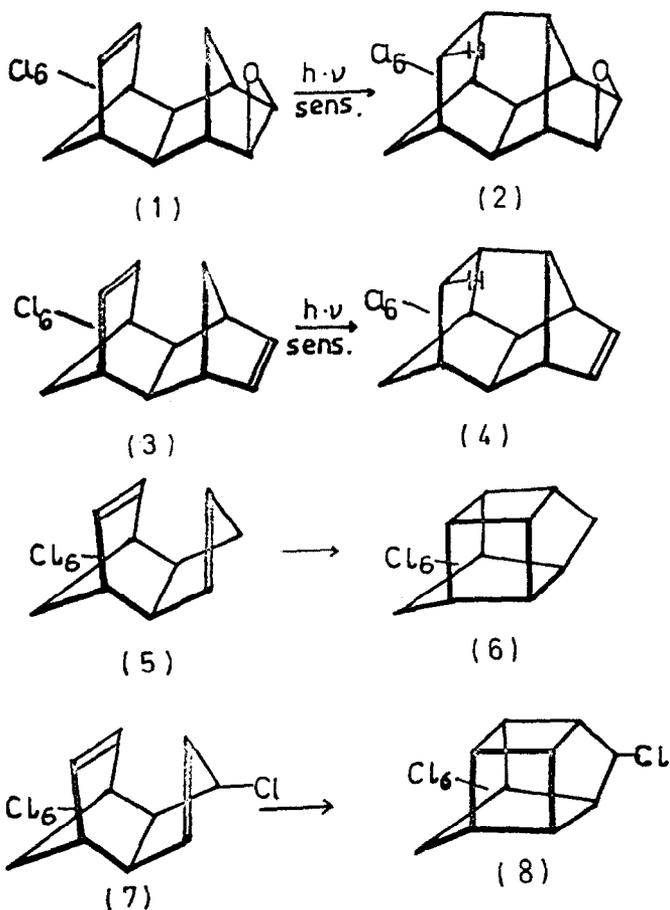
Mit Aceton als Sensibilisator wurden die tricyclischen Cyclodien-Insektizide Chlorden (5), Heptachlor (7), β -Chlordan (9) und β -Di hydroheptachlor (11) in ihre bisher unbekannt verbrückten Isomeren (6), (8), (10) und (12) umgewandelt. Bei Bestrahlung der ebenfalls im technischen Chlordan enthaltenen Isomeren α -Chlordan (13), γ -Chlordan (14) sowie Nonachlordan (15), bei denen der Doppelbindung im Molekül ein Chloratom endo-fixiert gegenüberliegt, wurden keine verbrückten Photoisomeren erhalten.

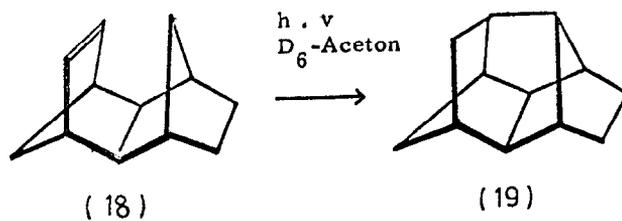
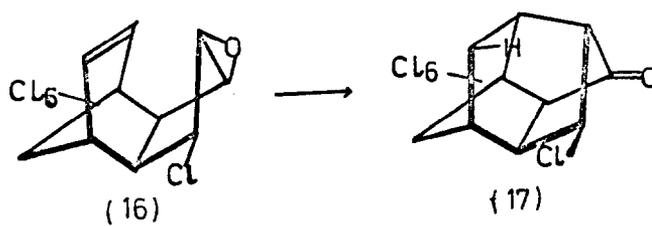
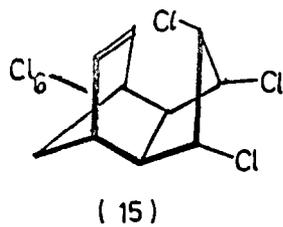
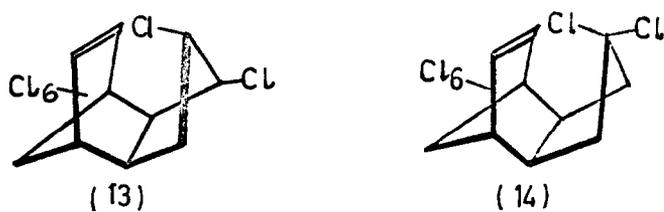
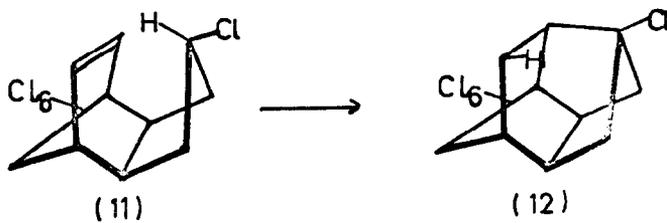
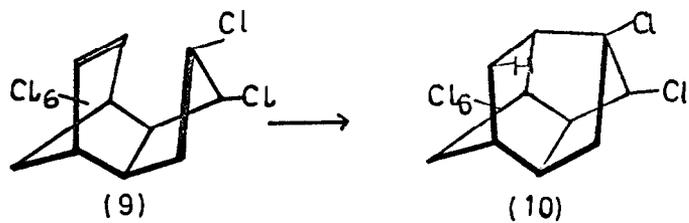
Bei der Bestrahlung des Heptachlorepoxyds (16) wurde eine der Photoreaktion des Endrins ^{2 b} ähnliche Photoumlagerung gefunden. Hier wird bei der Verbrückung der Epoxydring zum Keton (17) geöffnet.

Heptachlor, β -Chlordan und Heptachlorepoxyd bilden die verbrückten (8)-, (10)- und (17)-Isomeren auch bei der Bestrahlung im festen Zustand mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \mu\mu$.

Die sensibilisierte Photoisomerisierung der Cyclodieninsektizide verläuft ebenso wie die durch Aceton sensibilisierte photochemische Verbrückung des exo-endo-Tetracyclo(6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7})dodecens-4 (18) zu (19). Bei Bestrahlung von (18) in Hexadeuteroaceton konnte kein deuteriertes (19) nachgewiesen werden, so daß ein nichtklassisches "Homoallylradikal" im Übergangszustand auszuschließen ist.

Über die präparative Darstellung, die chemischen Eigenschaften und die Strukturaufklärung der verbrückten Isomeren sowie über den Metabolismus von Photodieldrin werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.





Literatur:

- 1 a) J.D. Rosen, Chem. Comm. 1967, 189.
- 1 b) J.D. Rosen, W. F. Carey, J. Agr. Food Chem. 16/3, 536 (1968).
- 2 a) J. Robinson, A. Richardson, B. Bush, U.E. Elgar, Bull. Environm. Cont. Toxicol. 1, 127 (1966).
- 2 b) J.D. Rosen, D.J. Sutherland, G.R. Lipton, Bull. Environm. Cont. Toxicol. 1, 133 (1966).
- 2 c) A.M. Parsons, D.J. Moore, J. chem. Soc. 1966, 2026.
- 2 d) H.D. Scharf, F. Korte, W. v. Phillipsborn, 1966, unveröffentlicht.
- 3) J. Roburn, Chem. + Ind. 1963, 1555.
- 4) H. D. Scharf, Tetrahedron 23, 3057 (1967).