

BEITRÄGE ZUR ÖKOLOGISCHEN CHEMIE—XLVIII¹

REAKTIONEN VON DIELDRIN MIT STICKSTOFFDIOXYD UND OZON IN ULTRAVIOLETTEM LICHT

H. G. NAGL und F. KORTE

Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn und Institut für ökologische Chemie,
Schloß Birlinghoven, der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München

(Received in Germany 30 June 1972; Received in the UK for publication 12 July 1972)

Zusammenfassung— Aus Lösungen von Dieldrin (I) und Distickstofftetroxyd in Fluorkohlenstoff liessen sich nach Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht ($\lambda > 300$ nm) die Verbindungen III–VII isolieren. Die Verbindungen II – VI wurden aus Lösungen von Dieldrin und Distickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff unter ähnlichen Bedingungen erhalten. Nach der Bestrahlung einer Lösung von Dieldrin und Ozon in Fluorkohlenstoff wurde Verbindung IV nachgewiesen. Gasförmig in Stickstoff bzw. Luft verteilt reagierte Dieldrin im UV-Licht in Gegenwart von Stickstoffdioxid überwiegend zu Photodieldrin (IX). Die Bestrahlung von gasförmig in ozonisierter Luft verteiltem Dieldrin gab wie die Bestrahlung in ozonhaltiger Lösung verschiedene Produkte höheren Molekulargewichts, die jedoch nicht isoliert wurden. Die Verbindung VIII, die im Urin von Ratten nach Dieldrinapplikation ausgeschieden wird², wurde durch Dehydrochlorierung aus Verbindung VI erhalten. Somit konnte die Struktur des Metaboliten³ auch aufgrund eines NMR- und UV-Spektrums der Verbindung VI bestätigt werden. Die Spektren der Verbindungen II – VII werden besprochen und daraus die in Abb. 1 vorgeschlagenen Strukturen abgeleitet. Die Reaktionen werden über Radikal-Mechanismen formuliert.

Abstract— The compounds III–VII were isolated from solutions of dieldrin (I) and nitrogen tetroxide in fluorocarbon after irradiation with UV-light having long wavelengths ($\lambda > 300$ nm). Irradiation of solutions of dieldrin and nitrogen tetroxide in carbon tetrachloride under similar conditions yielded compounds II–VI. Compound IV was detected after irradiation of a solution of dieldrin and ozone in fluorocarbon. In the presence of nitrogen dioxide dieldrin distributed in nitrogen in gaseous state was converted mainly into photodieldrin (IX) by UV-light. Irradiation of dieldrin gaseously distributed in ozonized air yielded, as in ozonic solution, several products of higher molecular weight, which, however, were not isolated. Compound VIII, excreted in the urine of rats to which dieldrin was administered,² was obtained by dehydrochlorination of compound VI. Thus the structure of the metabolite³ could be confirmed by means of a NMR- and UV-spectrum of compound VI. The spectra of compounds II–VII are discussed, from which the proposed structures given in Fig 1 are derived. Radical mechanisms are proposed for these reactions.

DIELDRIN und anderen Verbindungen aus der Gruppe der Cyclodien-Insektizide wird aufgrund ihrer Persistenz und Verteilungstendenz infolge der jahrzehntelangen weitverbreiteten Anwendung für die modellartige Untersuchung der überregionalen Kontamination der Atmosphäre besondere Bedeutung beigemessen. Bestimmte photochemische Umwandlungen dieser Substanzen sind seit längerem bekannt.^{4–8}

Kürzlich wurden von unserem Arbeitskreis neue Produkte aus photochemischen Reaktionen von Cyclodien-Insektiziden beschrieben.^{9, 10} Gegenwärtig ist jedoch wenig über chemische Veränderungen dieser Verbindungen unter der gleichzeitigen Einwirkung von ultraviolettem Licht und Oxydationsmitteln in kontaminierter Atmosphäre bekannt. Aufgrund weitgehend ähnlicher Bindungsverhältnisse können

gewisse Reaktionen, die für eine Modellsubstanz, z.B. Dieldrin, gefunden werden, analog auch für einige andere Insektizide dieser Gruppe angenommen werden.

Unter den anorganischen Komponenten der anthropogenen Luftverschmutzung ist Stickstoffdioxid vorwiegend infolge seiner Emission bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe von Bedeutung. Bereits in den Fünfziger-Jahren wurde aufgrund von Messungen im Raum Los Angeles ein Zusammenhang vermutet zwischen den täglichen Schwankungen der Ozonkonzentration einerseits und der Sonnenlichtintensität und den täglichen Schwankungen der Stickstoffdioxid- und Kohlenwasserstoffkonzentration andererseits.¹¹ Experimente bestätigten die Stickstoffdioxid-Photolyse als Primärschritt für den Aufbau der Ozonkonzentration.^{12,13} Sowohl Stickstoffdioxid als auch Ozon absorbieren im ultravioletten und sichtbaren Bereich. Für beide Verbindungen ist Photodissoziation bei Wellenlängen über 300 nm bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurde in Anpassung an die Verhältnisse in der unteren Atmosphäre UV-Licht mit Wellenlängen über 300 nm verwendet. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine elektronische Anregung der Dieldrinmolekel nur durch Sensibilisierung.^{5,7} Dies wurde in den hier beschriebenen Experimenten jedoch nicht untersucht. Stattdessen sollte experimentell ermittelt werden, an welchen Bindungen der Insektizidmolekel Reaktionen angreifen, die durch die erwähnten Photolysen ausgelöst werden und in der Atmosphäre möglich sind, und wieweit ein eventueller Abbau erfolgt.

REAKTIONEN

Zur Bildung der Reaktionsprodukte II – VII (Abb. 1) werden die Dissoziationen nach der Gleichung (1) bzw. (2) als photochemische Primärschritte und die Folge-reaktionen in Abb. 2 angenommen.

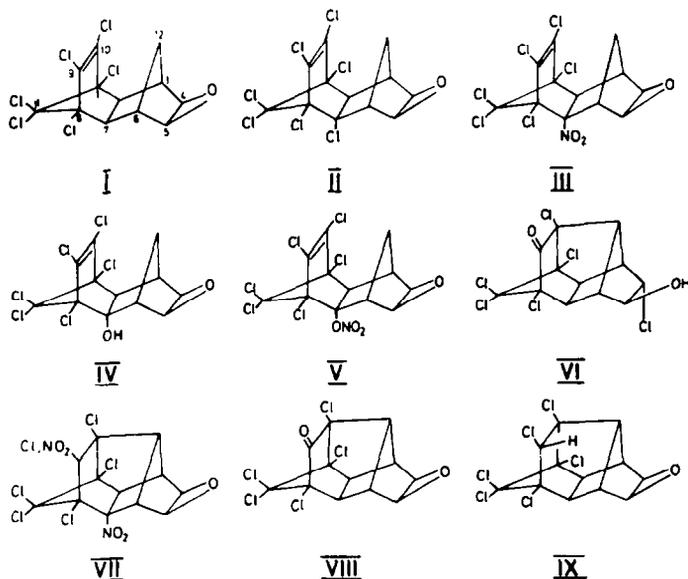
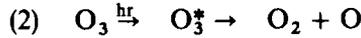


ABB. 1



Die Reaktionen verlaufen nach Abb. 2 im ersten Folgeschritt über den Angriff eines Sauerstoffatoms an der Doppelbindung oder über die H-Abstraktion an C-2 oder C-7.

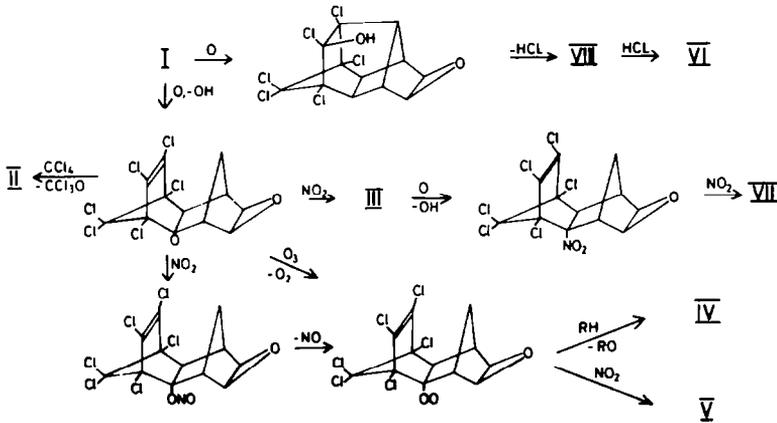


ABB. 2. Folgereaktionen

Das tert-Alkylradikal reagiert mit Stickstoffdioxid zur Nitroverbindung III oder zum Nitrit. Der Energiegewinn von etwa 20 kcal/Mol bei der Nitritbildung führt zum Bruch der O-N-Bindung. Sowohl auf diesem Wege als auch durch Reaktion des Alkylradikals mit Ozon entsteht das Alkoxyradikal, das mit R-H zur Hydroxyverbindung IV oder mit Stickstoffdioxid zum Nitrat V reagiert. Reaktion des Alkylradikals mit Lösungsmittel liefert II. Weiterer Angriff eines O-Atoms an III und Reaktion des gebildeten Radikals mit Stickstoffdioxid liefert VII. VI entsteht vermutlich erst sekundär aus VIII durch katalytische Öffnung des Epoxydringes in Gegenwart von Kieselgel und HCl im Verlauf der chromatographischen Trennung.

Die Schwierigkeit für das Auffinden primärer Umsetzungsprodukte liegt darin, dass die zunächst aus Dieldrin entstandenen stabilen Verbindungen mit atomarem Sauerstoff mit vergleichbarer Geschwindigkeit weiterreagieren und sich kleine quasistationäre Konzentrationen der einfachen Derivate aufbauen. Tatsächlich konnte in Lösung gleichzeitig mit den beschriebenen Verbindungen die Bildung einer Vielzahl nicht identifizierter Produkte in geringeren Konzentrationen beobachtet werden.

Selbst bei einer Luftverunreinigung von 10 ppm Stickstoffdioxid ist die Konzentration von Distickstofftetroxid im Gleichgewicht $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ überaus gering (etwa 7×10^{-6} ppm).¹⁴ Vergleichsweise sehr viel höhere NO_2 -Konzentrationen wurden in den Versuchen mit Lösungen angewandt, um die Ausbeuten der Produkte zu erhöhen. Die Anwendung höherer Konzentrationen und das in Lösungen zugunsten des N_2O_4 verschobene Gleichgewicht führen infolge der starken UV-Absorption durch N_2O_4 zur Abschirmung. Für N_2O_4 ist bei den verwendeten Wellenlängen keine Photodissoziation bekannt. Die Verringerung der Gesamtkonzentration-

$[\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4]$ erhöht den Dissoziationsgrad und damit das Verhältnis Abs. (NO_2)/Abs. (N_2O_4), erniedrigt aber die gesamte Absorption.

Die Quantenausbeute der NO_2 -Photolyse ist also eine komplizierte Funktion der Gesamtkonzentration $[\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4]$. Für die Berechnung der Quantenausbeute der NO_2 -Photolyse sollte man den Bruchteil der von NO_2 absorbierten UV-Quanten kennen. Für die Abschätzung des günstigen Konzentrationsbereiches genügen jedoch Näherungswerte für die Absorption der intensiveren Emissionslinien der Quecksilber- Mitteldrucklampen im UV-Bereich über 300 nm durch NO_2 und N_2O_4 in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration $[\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4]$ und Wellenlänge. Aufgrund von Berechnungen der Absorption von Licht der Wellenlängen 366, 334 und 313 nm durch NO_2 und N_2O_4 für die verwendeten Gefäßdimensionen in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration $[\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4]$, die auf der Gleichgewichtskonstante in CCl_4 ¹⁵ und den Absorptionskoeffizienten für NO_2 und N_2O_4 ¹⁶ beruhen, schien es zweckmässig, mit Gesamtkonzentrationen der Grössenordnung 0.1 g/l zu arbeiten. Ozon, dessen Löslichkeit in CCl_4 ¹⁷ bei den üblichen Ozon-Partialdrücken unter 0.5 g/l liegt, absorbiert im UV-Bereich über 300 nm vergleichsweise schwach.

Vergleich der Ergebnisse unter verschiedenen Versuchsbedingungen

Versuche mit NO_2 . In Fluorkohlenstoff ist nur wenig Dieldrin löslich. Dennoch konnten die Derivate III – VII in ausreichenden Mengen isoliert werden. Sie wurden infolge ihrer geringeren Löslichkeiten aus der Lösung ausgeschieden und damit der Weiterreaktion entzogen. In CCl_4 wurden hohe Dieldrinkonzentrationen eingesetzt, so dass auch hier die Verbindungen II – VI in genügenden Mengen isoliert werden konnten. Unter den Bedingungen, die in der Gasphase zur Anwendung kamen, konnten Reaktionsprodukte, die durch Angriff von Sauerstoffatomen und Folgereaktionen entstanden wären, nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Hier zeigte sich überraschenderweise, dass bis auf sehr geringe Spuren anderer Produkte ausschliesslich das Isomere Photodieldrin (IX) gebildet wurde, während dagegen in Lösung Photodieldrin nur in sehr geringer Menge entstand. Eine Erklärung hierfür wäre eine sehr viel längere Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes der Dieldrinmolekel in der Gasphase, was die Quantenausbeute der Verbrückungsreaktion vergrössert und sie dadurch gegenüber bimolekularen Reaktionen mit Sauerstoffatomen begünstigt.

Versuche mit Ozon. Der photolytische Zerfall von Ozon liefert im UV-Bereich über 300 nm Sauerstoffatome im Grundzustand. Die bei der Reaktion mit Dieldrin entstehenden Radikale können nicht wie in Gegenwart von NO_2 direkt zu stabilen Derivaten reagieren. Stattdessen sollten bevorzugt Dimerisierungen erfolgen. Die Hydroxylverbindung IV wurde mit zweidimensionaler Dünnschichtchromatographie nachgewiesen.

Spektren

Verbindung II. MS- Das Intensitätsverhältnis intensiver Peaks bei $m/e = 412, 414, 416$ und 418 entspricht einem Molekülion mit 7 Chloratomen. Eine ähnlich starke Peakgruppe bei $m/e 377$ zeigt ein Fragmentation $[\text{M}-\text{Cl}]$ mit 6 Cl-Atomen an. Weitere Peakgruppen bei $m/e 341, 311, 295, 277, 270, 235$ und 142 können folgenden Fragmentationen zugeordnet werden: $[\text{M}-(\text{Cl} + \text{HCl})]$, $[\text{M}-(2\text{HCl} + \text{HCO})]$, $[\text{M}-(\text{Cl} +$

C_5H_6O], $[M-(2Cl + HCl + HCO)]$, $[C_5Cl_6]$, $[C_5Cl_5]$ und $[C_7H_7OCl]$. Die starken Peaks entsprechend einem Fragmentation $[M-(Cl + C_5H_6O)]$ sprechen für die Stellung des zusätzlichen Chloratoms in Abb. 3.

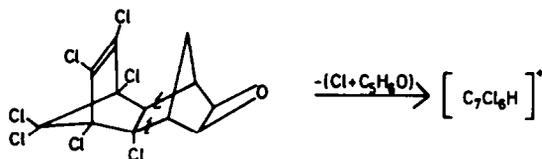


Abb. 3.

Bei Dieldrin erzeugt die entsprechende Fragmentierung eine intensive Peakgruppe bei $m/e = 261$ ($[C_7Cl_5H_2]$). IR—Ein Vergleich mit dem Spektrum von Dieldrin zeigt weitgehend Ähnlichkeit selbst im Gerüstschwingungsgebiet. Starke Absorptionsbanden bei 835 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} sind vorhanden. Das Spektrum wurde in KBr aufgenommen. NMR—Das 60 MHz-Spektrum (in $CDCl_3$) zeigt die Signale von 7 Protonen (Tabelle 1).

Das Fehlen der Symmetrieebene äussert sich am deutlichsten im Unterschied der

TABELLE 1.

Verbindung	τ -Werte (ppm in $CDCl_3$) der Protonen							
	2	7	3	6	4	5	12'	12
I	7.28	7.28	7.32	7.32	6.87	6.87	8.72	8.94
II	—	7.00	~7.15	~7.15	6.21	6.71	8.50	8.70
III	—	6.22	6.90	~7.08	6.70	~7.08	8.37	8.61
IV	8.28	6.94	5.75	6.98	5.63	6.39	8.07	8.49
V	—	7.15	6.30	~7.15	6.67	6.81	8.35	8.64

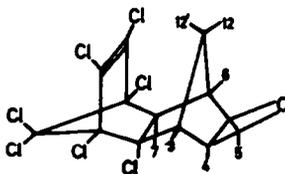


ABB. 4.

chemischen Verschiebungen der Protonen 4 und 5. Die beiden Signale sind zusätzlich gegenüber Dieldrin nach tieferem Feld verschoben. Einen ähnlichen Effekt verminderter Abschirmung beobachteten A. M. Parsons und D. I. Moore.¹⁸

Proton 7 des Bromhydrins in Abb. 5 ($\tau = 6.46$ ppm) erfährt durch das endständige Bromatom eine paramagnetische Verschiebung um 0.82 ppm, Proton 2 liegt bei höherem Feld ($\tau = 7.34$ ppm). Bei der Verbindung II wird daher in Analogie das Signal bei $\tau = 6.21$ ppm dem Proton 4, das bei $\tau = 6.71$ ppm dem Proton 5 zugeordnet. $J_{4,5} \sim 3.5$ Hz. Die Protonen 2 und 7 in Verbindungen wie Dieldrin mit

endo-exo-Konfiguration geben scharfe Absorptionen, da sie mit den anderen Protonen nur sehr wenig koppeln.¹⁸

Das scharfe Singulett bei $\tau = 7.00$ ppm stammt daher von Proton 7. Auch die übrigen Signale sind im Vergleich mit Dieldrin nach tieferem Feld verschoben. ($J_{12', 12} \sim 14$ Hz).

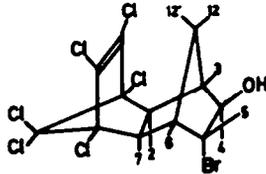


ABB. 5.

Verbindung III. MS—Das Molekülion mit 6 Chloratomen erzeugt deutliche Peaks bei m/e 423, 425, 427 und 429 im entsprechenden Intensitätsverhältnis. Die Peakgruppen bei m/e 388 und 377 entsprechen den Fragmentationen $[M-Cl]$ und $[M-NO_2]$. Bei m/e 342, 341 und 235 sind folgende weitere Fragmentationen: $[M-(Cl + NO_2)]$, $[M-C_5H_6O]$ und $[C_5Cl_5]$. Die Peakgruppe bei m/e 341, die neben der Gruppe bei 342 deutlich zu erkennen ist, spricht für die Stellung der Nitrogruppe in Abb. 6.

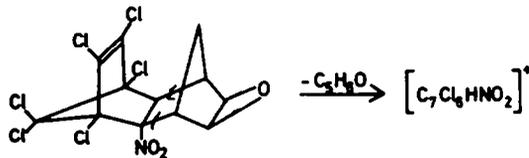


ABB. 6.

IR—Ein Vergleich mit dem Spektrum von II zeigt weitgehend Ähnlichkeit im Gerüstschwingungsgebiet. Starke Banden bei 800 und 840 cm^{-1} liegen im Bereich der Epoxydschwingung. Die Absorption der $C=C$ -Doppelbindung liegt bei 1600 cm^{-1} , die der Methylengruppe bei 1460 cm^{-1} . Eine sehr starke Bande bei 1545 cm^{-1} und eine starke bei 1340 cm^{-1} entstehen durch Anregung der antisymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingung der NO -Bindungen der Nitrogruppe. Das Spektrum wurde in KBr aufgenommen. NMR—Das 60 MHz -Spektrum (in $CDCl_3$, Abb. 7) enthält Signale von 7 Protonen (Tabelle 1).

Das Fehlen der Symmetrieebene äußert sich auch hier im Unterschied der chemischen Verschiebungen der Protonen 4 und 5 (Abb. 8). Das eine der beiden Signale ist gegenüber Dieldrin nach tieferem, das andere nach höherem Feld verschoben. Die Nitrogruppe muss also auf das eine Proton eine verminderte, auf das andere aber eine verstärkte Abschirmung ausüben. Dass die freie Rotation der Nitrogruppe in Struktur III hauptsächlich durch das 11-anti-Chloratom der Dichlormethylengruppe behindert wird und daher in Abhängigkeit von der Gleichgewichtslage die beiden Protonen durch Induktiv- und Anisotropieeffekte in verschiedener Weise beeinflusst werden, wäre eine Erklärung für die beiden Verschiebungen in entgegengesetzter Richtung. Das Singulett bei $\tau = 6.22$ ppm würde wegen der geringen Kopplung von Proton 7 hervorgerufen. Wenn man annimmt, dass für die

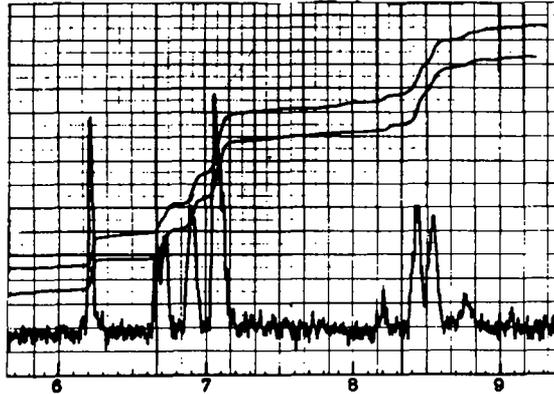


ABB. 7.

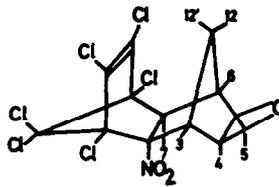


ABB. 8.

Protonen 3 und 6 der Induktiveffekt der Nitrogruppe überwiegt, sollte das Proton 3 in β -Stellung bei tieferem Feld absorbieren. Das Signal bei $\tau = 6.90$ ppm wird daher dem Proton 3, das bei $\tau = 7.08$ ppm, welches mit dem von Proton 5 zusammenfällt, dem Proton 6 zugeordnet. Der induktive Effekt einer Nitrogruppe an C-2 auf die Protonen der Methylengruppe 12 und 12' ist stärker als der eines Chloratoms. Die relative Lage der Methylenprotonensignale zueinander ändert sich infolge verschiedener Substitution an C-2 nur unwesentlich. Wurde dagegen an Dieldrin die Substitution an der Doppelbindung verändert, verschob sich im Wesentlichen nur das Signal des Protons 12'.⁷ Die H-Resonanzen der Verbindung III werden durch Pyridin als Lösungsmittel etwas verschoben (Abb. 9).

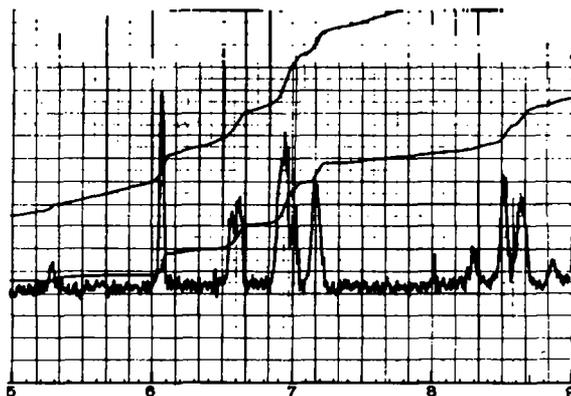


ABB. 9

TABELLE 2.

Proton	7	3	6	4	5	12'	12
(p.p.m. in Py)	6.06	6.93	7.17	6.60	6.98	8.45	8.70

Hier wird das Signal von Proton 3 bei $\tau = 6.93$ ppm von dem des Proton 5 bei $\tau = 6.98$ ppm überlagert. Da die Resonanz von Proton 3 keine deutliche Multipllettstruktur erkennen lässt, wie das Spektrum in CDCl_3 zeigt, muss die deutliche Aufspaltung des Signals bei $\tau = 6.98$ ppm dem Proton 5 zugeordnet werden mit $J_{4,5} \approx 3.5$ Hz. $J_{12,12'}$ beträgt 13.5 Hz.

Verbindung IV. MS—Das Intensitätsverhältnis deutlicher Peaks bei m/e 394, 396, 398 und 400 entspricht einem Molekülion mit 6 Chloratomen. Wesentlich stärker sind die Peakgruppen bei m/e 359 und 323 der Fragmentionen $[\text{M}-\text{Cl}]$ und $[\text{M}-(\text{Cl} + \text{HCl})]$. Der starke Peak eines Fragmentions $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]$ bei $m/e = 82$ spricht für die Stellung der Hydroxylgruppe in Struktur IV. Ein Peak bei $m/e = 123$ kann von einem Fragmention $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2]$ stammen.

IR—Ausser einer starken $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsbande bei 1590 cm^{-1} enthält das Spektrum die OH-Valenzschwingungsbande einer Hydroxylgruppe bei 3470 cm^{-1} , die Bande einer Methylengruppe bei 1450 cm^{-1} und eine starke Bande bei 850 cm^{-1} , die für die Erhaltung des Epoxydringes spricht. Das Spektrum wurde in KBr aufgenommen.

NMR—Das 90 MHz-Spektrum (Abb. 10, in CDCl_3) enthält Signale von 8 Protonen (Tabelle 1).

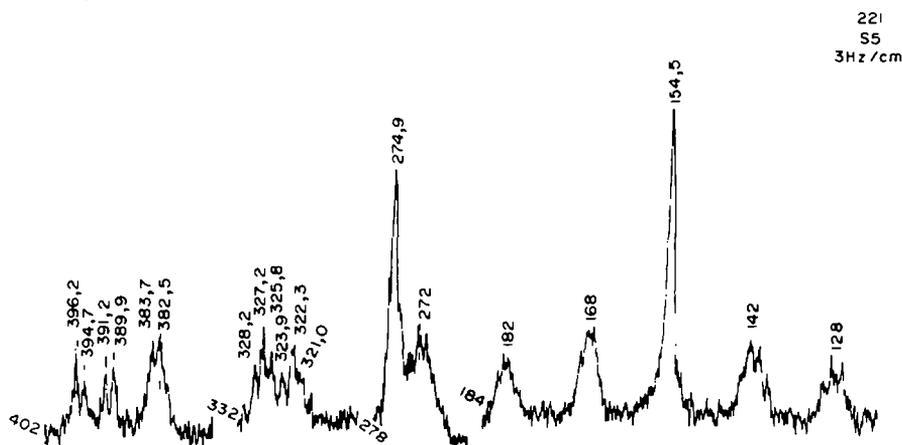


ABB. 10.

Auch hier zeigt sich das Fehlen der Symmetrieebene im Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Protonen 4 und 5 (Abb. 11). Sämtliche an Kohlenstoff gebundenen Protonen geben Resonanzen, die gegenüber Dieltrin paramagnetisch verschoben sind. Besonders stark ist diese Verschiebung nach tieferem Feld bei den Protonen 3, 4 und 12'. Die Verschiebung des Protons 7 liegt ähnlich wie bei II und zeigt wegen geringer Kopplung eine scharfe Absorption. Das gedehnte Spektrum

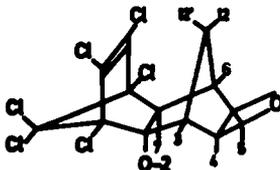


ABB. 11.

zeigt eine ähnliche Multipllettstruktur der Signale der Protonen 3 und 6. Die Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ und $J_{12,12'}$ sind 5 bzw. 14 Hz. Das scharfe Singulett bei $\tau = 8.28$ ppm verschwindet nach dem Schütteln mit D_2O und ist daher dem Proton 2 zuzuordnen. Die für eine OH-Resonanz ungewöhnliche Schärfe spricht für die Stellung der Hydroxylgruppe in Struktur IV, da die Bildung von H-Brückenbindungen sterisch stark behindert wird.

Verbindung V. MS—Das Molekülion mit 6 Chloratomen erzeugt eine deutliche Peakgruppe bei m/e 439, 441, 443 und 445. Sehr viel stärker ist die Gruppe bei m/e 393 entsprechend einem Fragmentation $[M-NO_2]$. Noch stärker ist der NO_2^+ -Peak bei m/e 46. Etwa 10 mal intensiver ist die Peakgruppe des Fragmentions $[M-(Cl + NO_2)]$ bei m/e 358.

IR—Starke Absorptionsbanden bei 810 und 835 cm^{-1} sprechen für die Erhaltung des Epoxydringes. Die $C=C$ -Valenzschwingungsbande ist bei 1590 cm^{-1} . Die Methylengruppe absorbiert bei 1460 cm^{-1} . Eine sehr starke Bande bei 1650 cm^{-1} und eine starke bei 1285 cm^{-1} entstehen durch antisymmetrische bzw. symmetrische Valenzschwingung der NO-Bindungen der Nitratgruppe. Das Spektrum wurde in KBr aufgenommen. NMR—Das 90-MHz-Spektrum (Abb. 12, $CDCl_3$) enthält Signale von 7 Protonen (Tabelle 1).

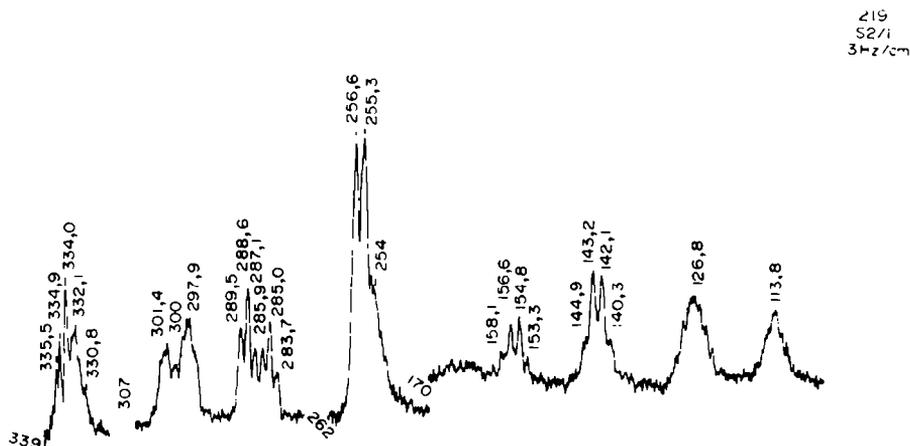


ABB. 12.

Auch hier bestätigt der Unterschied der chemischen Verschiebungen der Protonen 4 und 5 mit der Kopplungskonstanten $J_{4,5} \sim 3.5$ Hz den Verlust der Symmetrieebene (Abb. 13). Auffällig ist die viel geringere paramagnetische Verschiebung der Protonen 3 und 4 gegenüber 2-Hydroxydioldrin.

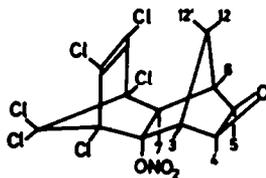


ABB. 13.

Der Effekt der Nitratgruppe auf die chemischen Verschiebungen der Protonen 12 und 12' ist ungefähr gleich dem der Nitrogruppe. Die beiden Linien des Dubletts von Proton 12' bei $\tau = 8.35$ ppm, die durch geminale Kopplung mit Proton 12 ($J_{12,12'} = 13$ Hz) entstehen, zeigen eine deutliche (1:3:3:1)-Quartettstruktur durch long-range Kopplungen mit den Protonen 4, 5 und 7. $J_{4,12'} \sim J_{5,12'} \sim J_{7,12'} \sim 1-3$ Hz.

Verbindung VI. MS—Das Intensitätsverhältnis sehr intensiver Peaks bei m/e 394, 396, 398 und 400 entspricht einem Molekülion mit 6 Chloratomen. Unterhalb liegt bis zur etwa gleich starken Peakgruppe bei m/e 313 entsprechend $[M-(Cl+CO+H_2O)]$ eine Reihe schwächerer Gruppen bei m/e 366, 359, 341, 331 und 323 entsprechend den Fragmentationen $[M-CO]$, $[M-Cl]$, $[M-(Cl+H_2O)]$, $[M-(Cl+CO)]$, und $[M-(Cl+HCl)]$.

IR—OH-Banden sind bei 3520 und 3450 cm^{-1} infolge dimerer und polymerer intermolekularer H-Brückenbindungen bei der Aufnahme in KBr. Die freie OH-Valenzschwingung, aufgenommen in ~ 0.01 molarer Lösung in CCl_4 , liegt bei 3595 cm^{-1} . Bei 1795 cm^{-1} liegt die stärkste Bande. Zwei Effekte tragen zu der für eine Ketoverbindung ungewöhnlich hohen Carbonylfrequenz bei: 1.) die Ringspannung, 2.) Chlorsubstitution an den benachbarten α -C-Atomen. Die Absorption einer Methylengruppe bei ca 1450 cm^{-1} fehlt, ebenso die einer C=C-Schwingung. NMR—Das 90-MHz-Spektrum (Abb. 14, in $CDCl_3$) enthält die Signale von 8 Protonen (Tabelle 3).

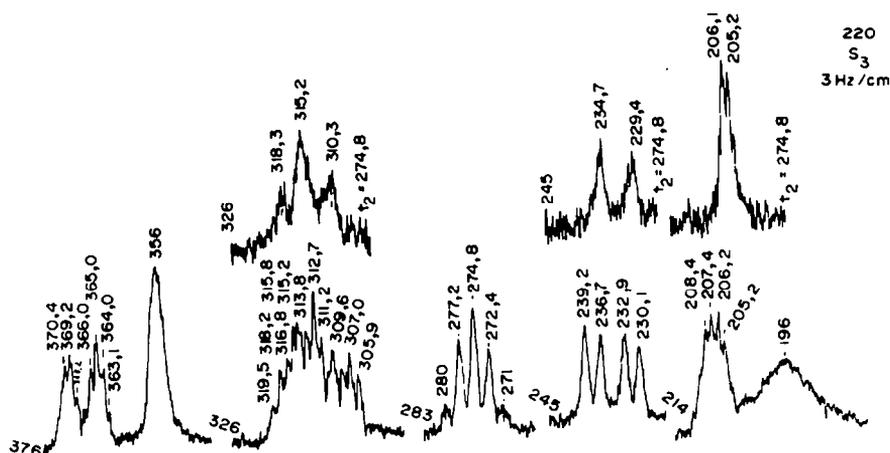


ABB. 14.

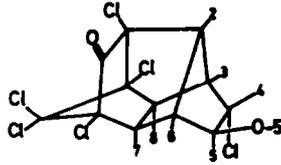


ABB. 15.

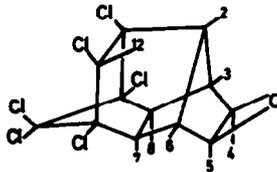


ABB. 16.

TABELLE 3.

Verbindung	τ -Werte (ppm in CDCl_3) der Protonen								
	2	3	4	5	5'	6	7	8	12
IX	7.45	6.81	6.51	6.73	—	6.92	7.34	6.95	5.13
VI	6.94	~6.54	5.92	6.04	7.82	7.70	7.39	~6.54	—

Das breite Signal bei $\tau = 7.82$ ppm verschwindet nach Schütteln mit D_2O und stammt daher von Proton 5' (Abb. 15). Die Breite des Signals spricht für die *exo*-Stellung der Hydroxylgruppe, was die Ausbildung von H-Brücken sterisch erleichtert.

Auffällig ist das 1:4:6:4:1 Quintett mit Abständen von etwa 2.5 Hz bei 6.94 ppm. Ein ähnliches Quintett mit Abständen von 2.7 Hz bei 7.45 ppm zeigt das Spektrum von Photodieldrin¹⁸ (Abb. 16). Durch Entkopplungsexperimente konnten Parsons und Moore die Existenz der Kopplungen $J_{2,3}$, $J_{2,6}$, $J_{2,7}$, $J_{2,8}$, sowie das Fehlen der Kopplungen $J_{2,4}$, $J_{2,5}$, $J_{4,7}$ und $J_{5,7}$ in Photodieldrin (IX) bestätigen. Das Quintett bei Photodieldrin kommt nach Parsons und Moore durch angenähert gleiche Kopplung mit vier anderen Protonen, zwei vicinalen ($J_{2,3}$, $J_{2,6}$) und zwei long range ($J_{2,7}$, $J_{2,8}$) zustande. In Analogie sollte das Quintett bei 6.94 ppm dem Brückenkopfproton 2 in Struktur VI zugeordnet werden. Die Entstehung eines Quintetts durch die Kopplungen $J_{2,3}$, $J_{2,6}$, $J_{2,7}$ und $J_{2,8}$ spricht für die gleiche Struktur des Kohlenstoffgerüsts wie bei Photodieldrin. Durch Einstrahlung bei 6.94 ppm wird die Kopplung mit den Protonen 3, 6, 7 und 8 aufgehoben.

$$J_{3,4} \sim 4.2 \text{ Hz}$$

$$J_{7,8} \sim 6.5 \text{ Hz}$$

Die Kopplungen $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$ sind gering und können bei der verwendeten Auflösung nicht festgestellt werden. Mit Ausnahme der Protonen 6 und 7 sind die Resonanzen im Vergleich mit den entsprechenden bei Photodieldrin nach tieferem Feld verschoben. Proton 6 erfährt eine um 0.78 ppm verstärkte Abschirmung durch die Anisotropie der Carbonylgruppe. Die paramagnetische Verschiebung der Protonen 3 und 8

beruht wohl hauptsächlich auf dem stärkeren induktiven Effekt des Chloratoms an C-4. Die alternative Chlorhydrinstruktur (Abb. 17) steht im Widerspruch zum NMR-Spektrum:

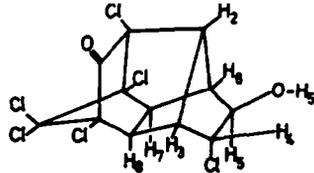


ABB. 17.

Nach dem Spektrum muss H_4 mit H_3 koppeln, welches dann bei 6.54 ppm liegen muss. Das bedeutet aber eine paramagnetische statt einer diamagnetischen Verschiebung durch die Anisotropie der Carbonylgruppe. Die starke diamagnetische Verschiebung des H_6 nach 7.70 ppm kann dann schlecht erklärt werden.

Verbindung VII. MS—Das Molekülion erzeugt eine sehr schwache Peakgruppe bei m/e 468. Peakgruppen bei 422, 387, 376, 357, 352, 341, 332, 305, 277 und 270 werden folgende Fragmentierungen zugeordnet: $[M-NO_2]$, $[M-(Cl + NO_2)]$, $[M-2NO_2]$, $[M-(HCl + NO_2 + HCO)]$, $[M-(2Cl + NO_2)]$, $[M-(Cl + 2NO_2)]$, $[C_3Cl_6NO_3]$, $[M-(Cl + HCl + 2NO_2)]$, $[M-(2Cl + 2NO_2 + HCO)]$ und $[M-(2Cl + HCl + 2NO_2)]$. Die Fragmentierungen mit HCO-Abspaltung (m/e 357 und 277) sprechen für die unveränderte Epoxydstruktur.

IR—Schwache Absorptionsbanden bei 3030 und 3070 cm^{-1} und eine starke bei 860 cm^{-1} bestätigen die Beibehaltung des Epoxydringes. Zwei Bandenpaare bei 1560 und 1365 bzw. 1540 und 1350 cm^{-1} mit gleichen Intensitätsverhältnissen bestätigen zwei ungleichwertige Nitrogruppen im Molekül.

NMR—Von 6 Protonen gemäss Strukturformel VII (Abb. 18) sind 4 im 90 MHz-Spektrum zu sehen.

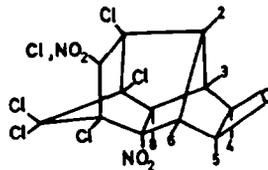


ABB. 18.

Die beiden anderen dürften vom Lösungsmittelpeak (d_6 -DMS) bei ~ 7.45 ppm oder vom Wasserpeak bei ~ 6.6 ppm überlagert werden. Die Signale bei 5.78 und 6.14 ppm mit einer Kopplung von ~ 3.5 Hz werden wohl von den Epoxydprotonen, die Signale bei ~ 6.44 ppm von den Protonen 6 und 8 erzeugt. Die Resonanzen von 2 und 3 sind vermutlich vom Lösungsmittelpeak verdeckt. Tabelle 4 zeigt die UV-Absorption der Verbindungen II bis VI in Methanol.

TABELLE 4.

Verbindung	λ_{\max} (m μ)	λ_{\min}	λ_{sh}	ϵ
I	215	—	—	5800
II	221	—	—	5900
III	215	—	—	8450
			283	85
IV	211	—	—	5750
			228	3000
V	220	—	—	7700
		209	—	6950
VI	287.5	—	—	100
		248	—	46
			294	95

$$\lambda_{sh} = \lambda_{\text{Schulter}}$$

EXPERIMENTELLES

Die Bestrahlungen wurden mit Quecksilbermitteldrucklampen (HPK 125) durchgeführt. Wassergekühlte Tauchfilter aus Pyrexglas absorbierten Wellenlängen unter ca 300 nm. Als Lösungsmittel diente Tetra-chlorkohlenstoff bzw. Freon C-51-12 von Dupont de Nemours.

Bei den Bestrahlungen in Gegenwart von Stickstoffdioxid wurden die Stickstoffoxydkonzentrationen so niedrig gehalten, dass die NO₂-Photolyse nicht infolge der Abschirmung durch N₂O₄ unterdrückt wurde.

Während der Bestrahlung in Gegenwart von Ozon wurde ein O₂-O₃-Gemisch mit etwa 6% O₃ in die Lösung geleitet. Die Bestrahlung in der Gasphase wurde in einem thermostatisierten Strömungssystem bei 60°C durchgeführt.

Die Produkte wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit folgenden Eluierungsmitteln getrennt: Trichloräthylen, Chloroform, Methylenchlorid, Petroläther/Äther 30/1, Petroläther/Aceton 10/3, Petroläther/Äthyllessigester 10/2. Die Bildung der Produkte während der Bestrahlung wurde durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie an Kieselgel verfolgt. Als Sprühreagenz diente eine Lösung von 1 g Diphenylamin in 100 ml Äthanol.

Danksagung—Frl. L. Winterfeld danken wir für die Messungen mit dem 90-MHz-Spektrometer, Herrn W. Tomberg für die Ausführung der Massenspektren.

LITERATURVERZEICHNIS

47. Mitteilung, H. G. Nagl und F. Korte, *Chemosphere* **1**, 143 (1972)
- A. K. Klein, J. D. Link, N. F. Ives, *Journal of the A.O.A.C.* **51**, 4, 895 f. (1968)
- J. N. Damico, Jo-Yun T. Chen, C. E. Costello and E. O. Haenni, *Ibid.* **51**, 1, 48 f. (1968)
- J. Roburn, *Chem. and Ind.* **38**, 1555 (1963)
- H. M. Fischler, Dissertation Bonn (1969)
- G. L. Henderson and D. G. Crosby, *J. Agr. Food Chem.* **15**, 888 (1967)
- H. G. Nagl, W. Klein und F. Korte, *Tetrahedron* **26**, 5319 (1970)
- L. Vollner, H. Parlar, W. Klein und F. Korte, *Ibid.* **27**, 501 (1971)
- H. Parlar und F. Korte, *Ibid.* im Druck
- G. Schumacher, W. Klein und F. Korte, *Tetrahedron Letters* **24**, 2229 (1971); G. Schumacher, Dissertation Bonn (1972)
- P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution* p. 272. New York (1961)
- A. J. Haagen-Smit and M. M. Fox, *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1484 (1956)

- ¹³ E. A. Schuck and G. J. Doyle, *Photooxidation of Hydrocarbons in Mixtures Containing Oxides of Nitrogen and Sulfur Dioxide*. Rept. No. 29, Air Pollution, San Marino, California (1959)
- ¹⁴ P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution* p. 187. New York (1961)
- ¹⁵ J. T. Cundall, *Trans. Chem. Soc.* **67**, 794 (1895)
- ¹⁶ H. H. Holmes, F. J. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 630 (1934)
- ¹⁷ F. Fischer, H. Tropsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50**, 765 (1917)
- ¹⁸ A. M. Parsons and D. J. Moore, *J. Chem. Soc. C.*, 2026 (1966)