

# BEITRÄGE ZUR ÖKOLOGISCHEN CHEMIE—LXI<sup>1</sup>

## PHOTOREAKTIONEN DES ALDRIN/DIELDRIN-METABOLITEN DIHYDROCHLORDENDICARBONSÄURE

### (4,5,6,7,8-HEXACHLORO-4,7-METHANO-3a,4,7,7a-TETRAHYDROINDAN- 1,3-DICARBONSÄURE)

S. GÄB, H. PARLAR und F. KORTE\*

Institut für ökologische Chemie der Technischen Universität München,  
805 Freising-Weihenstephan

und

Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und  
Umweltforschung mbH München, 8051 Attaching

(Received in Germany 7 July 1973; Received in the UK for publication 20 December 1973)

**Zusammenfassung**—Die Dicarbonsäure (1) bzw. ihr Dimethylester (2) wurden in Lösungsmitteln und in der Gasphase mit UV-Licht einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt, deren Emission oberhalb 230 nm beginnt. Bei den Bestrahlungsversuchen wurden Pyrex- und Quarzfilter verwendet. Aus Lösungen der Dicarbonsäure (1) in Aceton liessen sich nach Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht ( $\lambda > 300$  nm) und anschliessender Behandlung des Reaktionsgemisches mit Diazomethan die Verbindungen 5–11 isolieren. Der Dimethylester (2) lieferte vergleichbare Ergebnisse. Die Verbindungen 3 und 4 konnten bei der Bestrahlung des Dimethylesters (2) in n-Hexan bzw. Wasser/Methanol mit Wellenlängen unter 300 nm nachgewiesen werden. Gasförmig in Luft verteilt reagierte 2 im UV-Licht ( $\lambda < 300$  nm) zu zwei Photoisomerisierungsprodukten und einem Dechlorierungsprodukt. Eines der Photoisomerisierungsprodukte ist Substanz 5. Dieser Beitrag besteht im wesentlichen in der Strukturaufklärung der unter dem Einfluss von UV-Licht entstehenden Folgeprodukte. Die Spektren der Verbindungen 1–11 werden im nachfolgenden Text besprochen und daraus die in Abb 1 vorgeschlagenen Strukturen abgeleitet.

**Abstract**—Dicarboxylic acid (1) and its dimethylester (2) respectively were irradiated in solutions and in gaseous phase by UV-light of a high pressure mercury lamp with emission above 230 nm. Immersion wells of pyrex and quartz were used for the irradiation experiments. After an irradiation with UV-light having long wavelengths ( $\lambda > 300$  nm), followed by a diazomethane treatment of the reaction mixture, compounds 5–11 could be isolated from solutions of the dicarboxylic acid (1) in acetone. Dimethylester (2) revealed comparable results. Compounds 3 and 4 were obtained by irradiating the dimethylester (2) in n-hexane and water/methanol respectively with wave-lengths below 300 nm. The dimethylester (2) gaseously distributed in air, yielded two isomeric products and a dechlorination product by irradiation with UV-light ( $\lambda < 300$  nm). The bridged compound 5 is one of the isomeric photoproducts. This contribution mainly consists in the structural elucidation of products being formed under the influence of UV-light. The spectroscopical data of compounds 1–11 resulting in the proposed structures given in Fig 1 are discussed in the following text.

#### EINLEITUNG

Die Dihydrochlordendicarbonsäure (1) wurde als Hauptmetabolit von Aldrin in Boden, Mais, Kartoffeln, Zuckerrüben und Weizen gefunden<sup>2,3,4</sup> und als Warmblütermetabolit von Aldrin, Dihydroaldrin-4,5-transdiol und Dieldrin nachgewiesen.<sup>5,6</sup> Im Rahmen ökologisch-chemischer Untersuchungen mit dem Ziel, das Verhalten der Insektizide Aldrin und Dieldrin in der Umwelt zu beschreiben, sollte diese Arbeit einen Beitrag leisten, Folgepro-

dukte des Metaboliten 1 in der Umwelt zu identifizieren.

#### Versuchsbedingungen und Reaktionsverlauf

Bei der Bestrahlung einer 0.5%igen Lösung von 2 (Diester) in n-Hexan mit Wellenlängen unter 300 nm wurden die Dechlorierungsprodukte 3 und 4 erhalten. Die Photodechlorierung läuft über die Stufe der monodechlorierten Verbindung 3 bis zur zweifach dechlorierten Verbindung 4, bei der beide Chloratome an der C=C-Doppelbindung durch Wasserstoffatome ersetzt worden sind.<sup>7,8</sup> Nach einer Bestrahlungszeit von 25 Min lag die Verbindung

\*Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. H. Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

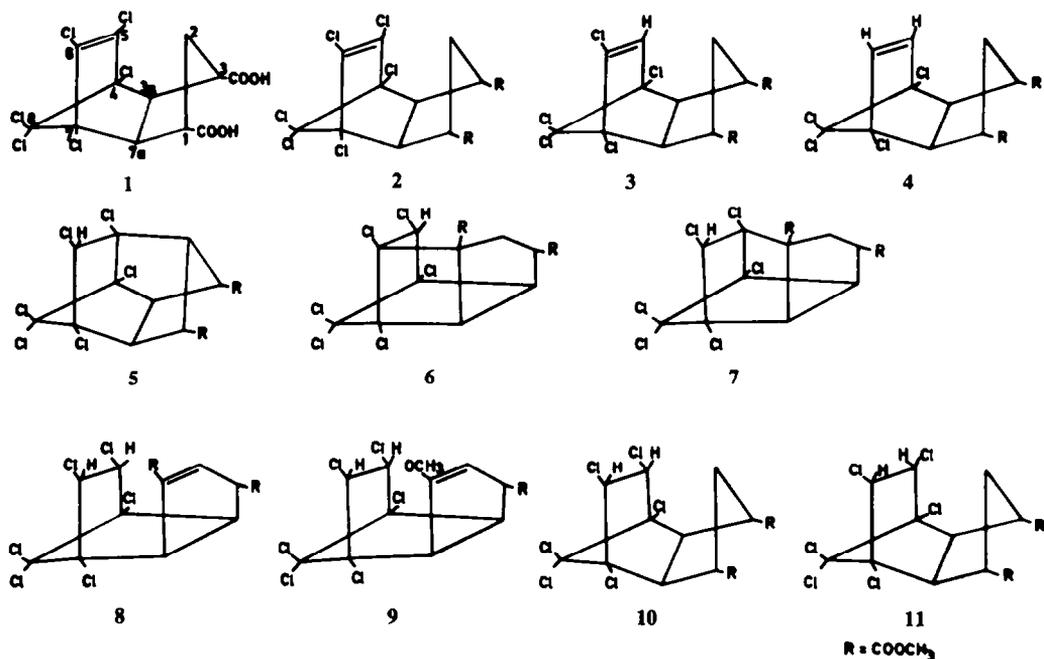


Abb 1.

3 in etwa 85%iger Ausbeute vor, nach ungefähr 150 Min hatte sich 3 fast vollständig in 4 umgewandelt.

Die Photoprodukte 3 und 4 entstanden auch bei der Bestrahlung in Wasser/Methanol mit Wellenlängen unter 300 nm. Die Photolyse der C—Cl-Bindung verläuft aber erheblich langsamer als in n-Hexan. Nach 20-stündiger Bestrahlung war 2 fast vollständig zur dichlorierten Verbindung 4 umgesetzt worden.

Die Untersuchungen in acetonischer Lösung wurden mit der Dicarbonsäure (1) bzw. ihrem Dimethylester (2) durchgeführt. Die Isolierung der Reaktionsprodukte aus den Bestrahlungsversuchen von 1 erfolgte nach Behandlung des Reaktionsgemisches mit Diazomethan. Bei der Bestrahlung 0,5%iger Lösungen mit langwelligem UV-Licht ( $\lambda > 300$  nm) konnten die Verbindungen 5–11 erhalten werden. Nach 2 Stunden lag das Zwischenprodukt 8 in etwa 30%iger Ausbeute vor. Die Bildung von 8 lässt sich als intramolekulare Wasserstoffverschiebung beschreiben, bei der zwei Wasserstoffatome des nicht chlorierten Fünfrings auf die chlorierte Doppelbindung übertragen werden. Eine vergleichbare Reaktion beobachteten G. W. Ivie *et al.* bei der Bestrahlung von Heptachlorepoxid.<sup>9</sup> Durch Bestrahlungsversuche in deuteriertem Aceton konnten wir zeigen, dass beiden Reaktionen ein intramolekularer Mechanismus zugrunde liegt.<sup>10</sup>

Aus Lösungen der reinen Zwischenverbindung 8 in Aceton wurden nach sensibilisierter Bestrahlung ( $\lambda > 300$  nm) die Verbindungen 5, 6, 7, 9 und 10 isoliert. Ein möglicher Entstehungsweg für die

Photoisomerisierungsprodukte 5, 6 und 7 ist die intramolekulare Photoaddition nach dem  $\pi\sigma$ - $2\sigma$  Typ.<sup>11</sup> Die 2,5-, 1,6- und 1,5-verbückten Produkte besitzen Halb-Käfig-Strukturen und können entweder aus 8 oder auf direktem Wege aus 1 bzw. 2 gebildet werden. Die Verbindungen 9 und 10 lassen sich eindeutig als Folgeprodukte von 8 nachweisen, wobei 10 ein Photohydrierungsprodukt von 8 ist. Während für die Entstehung der Verbückungsprodukte und der Zwischenverbindung ein intramolekularer Mechanismus diskutiert werden kann, darf man annehmen, daß die *trans*-hydrierte Verbindung 11 aus 1 bzw. 2 durch Reaktion mit Wasserstoffatomen des Lösungsmittels hervorgeht.

### Spektren

**Verbindung 1.** MS—Das Intensitätsverhältnis intensiver Peaks bei  $m/e$  426, 428, 430 und 432 entspricht einem Molekülion mit 6 Chloratomen. Weitere Peakgruppen bei  $m/e$  408, 391, 382 und 373 können folgenden Fragmentationen zugeordnet werden:  $(M-H_2O)^+$ ,  $(M-Cl)^+$ ,  $(M-CO_2)^+$  und  $(M-Cl-H_2O)^+$ . Das Retro-Diels-Alder-Bruchstück (R.D.A.B.) hat 6 Chloratome bei einer Masse von 270.

IR (KBr)—Die OH-Valenzschwingungsbande zwischen  $2500\text{ cm}^{-1}$  und  $3200\text{ cm}^{-1}$  und die C=O-Valenzschwingungsbande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  entstehen durch Absorption der Carboxylgruppen. Die Absorptionsbande der chlorierten Doppelbindung bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  ist für diese Verbindungsklasse charakteristisch.

NMR—Das 60 MHz-Spektrum in D<sub>6</sub>-Aceton

zeigt die Signale von 6 Gerüstprotonen. Die tertiären Brückenprotonen an  $C_{3a}$  und  $C_{7a}$  erscheinen im Spektrum als Quartett bei  $\tau = 6.17$  ppm. Das Multiplett zwischen  $\tau = 7.1$  ppm und  $\tau = 7.4$  ppm stammt von den tertiären Protonen an  $C_1$  und  $C_{3,12}$ . Doppelresonanzversuche haben gezeigt, dass die Protonen an  $C_1$  und  $C_{7a}$  bzw.  $C_3$  und  $C_{3a}$  vicinal koppeln und zu einem Dublett aufspalten. Durch long-range-Kopplung der Protonen an  $C_1$  und  $C_{3a}$  bzw.  $C_3$  und  $C_{7a}$  erfolgt die Aufspaltung zum Quartett. Die Kopplungskonstanten betragen  $J_{1,7a} = 4$  Hz und  $J_{1,3a} = 2$  Hz. Das Multiplett im Bereich zwischen  $\tau = 7.5$  ppm und  $\tau = 7.8$  ppm kann den sekundären Protonen an  $C_2$  (Methylengruppe) zugeordnet werden, die mit den Protonen an  $C_1$  und  $C_3$  gekoppelt sind.

**Verbindung 2.** MS—Das Molekülion mit 6 Chloratomen erzeugt eine deutliche Peakgruppe bei  $m/e$  454, 456, 458 und 460. Mit etwa fünffacher Intensität überlagern sich die Fragmentionen  $(M-OCH_3)^+$ ,  $(M-Cl)^+$  und  $(M-HCl)^+$  bei  $m/e$  423, 419 und 418. Durch Abspaltung einer Methylsterfunktion entsteht bei  $m/e$  395 ein Fragmention  $(M-COOCH_3)^+$ , das eine sehr geringe Intensität besitzt. Die Abspaltung von  $COOCH_3$  und  $OCH_3$  ist für die Estergruppierung charakteristisch. In vielen Fällen tritt auch ein Verlust von  $CH_3COOH$  aus dem Molekülion auf. Bei  $m/e$  387 und 384 erscheinen die Fragmentionen  $(M-HCl-OCH_3)^+$  und  $(M-HCl-Cl)^+$ . Zwei Peakgruppen bei  $m/e$  359 und 358 besitzen die grösste Intensität im oberen Massenbereich (250–454) und entsprechen den Fragmentionen  $(M-Cl-CH_2COOH)^+$  und  $(M-HCl-CH_2COOH)^+$ . Das Retro-Diels-Alder-Bruchstück (R.D.A.B.) erscheint bei  $m/e$  270 mit 6 Chloratomen.

IR (KBr)—C-H-Valenzschwingungsbanden liegen bei 3010 und 2945  $cm^{-1}$ . Durch Absorption der Carbonylgruppen entsteht eine starke Bande bei 1725  $cm^{-1}$ . Die C=C-Valenzschwingungsbande ist bei 1590  $cm^{-1}$ .

NMR—Die Integration des 60 MHz-Spektrums ( $CDCl_3$ ) ergibt 12 Protonen. Ein Vergleich mit dem Spektrum von 1 zeigt nahezu identische chemische Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der

Gerüstprotonen. Das Quartett der tert. Brückenprotonen wird teilweise vom Singulett der 6 Esterprotonen bei  $\tau = 6.28$  ppm überdeckt.

**Verbindungen 3 und 4.** Die Verbindungen 3 und 4 sind Dechlorierungsprodukte, bei denen ein bzw. zwei Chloratome an der C=C-Doppelbindung durch Wasserstoffatome ersetzt worden sind.

MS—Das Molekülion der Verbindung 3 erzeugt eine sehr schwache Peakgruppe bei  $m/e$  420, 422, 424 und 426. Auch der Molpeak der Verbindung 4 erscheint im Spektrum mit geringer Intensität. Für beide Verbindungen lassen sich Retro-Diels-Alder-Bruchstücke (R.D.A.B.) nachweisen. Die für die Strukturaufklärung wichtigsten Fragmentionen sind in Tabelle 1 zusammengefasst worden.

IR (KBr)—Das IR-Spektrum der Verbindung 3 weist eine schwache Bande bei 3070  $cm^{-1}$  auf, die einer C-H-Valenzschwingung im Strukturelement  $-C=C-H$  entspricht. Bei einer Wellenzahl von 2950  $cm^{-1}$  erscheint eine weitere C-H-Valenzschwingungsbande. Durch Anregung der C=O-Valenzschwingungen entstehen zwei starke Absorptionsbanden bei 1710  $cm^{-1}$  und 1735  $cm^{-1}$ . Die scharfe Absorption bei 1575  $cm^{-1}$  ist der C=C-Doppelbindung zuzuordnen. Verbindung 4 zeigt bei 3090  $cm^{-1}$ , 3020  $cm^{-1}$ , 3000  $cm^{-1}$  und 2950  $cm^{-1}$  C-H-Valenzschwingungsbanden. Die C=O-Gruppen absorbieren bei 1730  $cm^{-1}$ . Wegen der Symmetrie des Moleküls erscheint im Spektrum keine Absorptionsbande der C=C-Doppelbindung. Beim Vergleich der IR-Spektren von 2, 3 und 4 kann im Bereich der Gerüstschwingungen eine weitgehende Ähnlichkeit festgestellt werden.

NMR—Die 60 MHz-Spektren der Verbindungen 3 und 4 wurden in  $CDCl_3$  aufgenommen. Ein Vergleich der Spektren lässt fast identische chemische Verschiebungen und Aufspaltungsmuster erkennen (Tabelle 2).

Die Verbindungen 5, 6 und 7 sind Photoisomerisierungsprodukte mit 2,5-, 1,6- und 1,5-Verbrückung. 6 und 7 repräsentieren einen für diese Stoffklasse neuartigen Verbrückungstyp. Zur besseren Übersicht wurde die Nummerierung des  $C_{10}$ -Grundgerüsts der verbrückten Verbindungen in

Tabelle 1

| Molekül- und<br>Fragmentionen | Verbindung 3 |                        |                        | Verbindung 4 |                        |                        |
|-------------------------------|--------------|------------------------|------------------------|--------------|------------------------|------------------------|
|                               | $m/e$        | Zahl der<br>Chloratome | relative<br>Intensität | $m/e$        | Zahl der<br>Chloratome | relative<br>Intensität |
| $M^+$                         | 420          | 5                      | 0.2                    | 386          | 4                      | 0.3                    |
| $(M-OCH_3)^+$                 | 389          | 5                      | 17                     | 355          | 4                      | 19                     |
| $(M-Cl)^+$                    | 385          | 4                      | 14                     | 351          | 3                      | 27                     |
| $(M-COOCH_3)^+$               | 361          | 5                      | 3                      | 327          | 4                      | 1                      |
| $(M-CH_2=CH-COOCH_3)^+$       | 334          | 5                      | 24                     | 300          | 4                      | 5                      |
| $(M-Cl-HCl-CH_2COOH)^+$       | 289          | 3                      | 32                     | 255          | 2                      | 43                     |
| R.D.A.B. <sup>+</sup>         | 236          | 5                      | 14                     | 202          | 4                      | 18                     |
| $COOCH_3^+$                   | 59           | —                      | 100                    | 59           | —                      | 100                    |

Tabelle 2

| Verbindung | olefinische Protonen | tert. Brückenprotonen | tert. Protonen          | sek. Protonen der Methylengruppe | Esterprotonen      |
|------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 3          | 1H, $\tau = 3.8$ ;   | 2H, $\tau = 6.3$ ;    | 2H, $\tau = 7.1-7.5$ ;  | 2H, $\tau = 7.6-7.9$ ;           | 6H, $\tau = 6.3$ ; |
|            | s                    | dd                    | m                       | m                                | s                  |
|            | 2H, $\tau = 3.8$ ;   | 2H, $\tau = 6.3$ ;    | 2H, $\tau = 7.2-7.55$ ; | 2H, $\tau = 7.65-8.0$ ;          | 6H, $\tau = 6.3$ ; |
|            | s                    | dd                    | m                       | m                                | s                  |

Tabelle 3

| Molekül- und Fragmentionen                        | m/e | Zahl der Chloratome | relative Intensität |     |     |
|---|-----|---------------------|---------------------|-----|-----|
|   |     |                     | 5                   | 6   | 7   |
| M <sup>+</sup>                                    | 454 | 6                   | 3                   | 0.5 | 0.9 |
| (M-OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>                | 423 | 6                   | 12                  | 5   | 7   |
| (M-Cl) <sup>+</sup>                               | 419 | 5                   | 20                  | 10  | 5   |
| (M-CH <sub>2</sub> COOH) <sup>+</sup>             | 394 | 6                   | 14                  | 5   | 14  |
| (M-Cl-CH <sub>2</sub> COOH) <sup>+</sup>          | 359 | 5                   | 19                  | 44  | 12  |
| (M-Cl-2CH <sub>2</sub> COOH) <sup>+</sup>         | 299 | 5                   | 15                  | 32  | 13  |
| (M-C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> | 183 | -                   | 9                   | 16  | 22  |
| COOCH <sub>3</sub>                                | 59  | -                   | 100                 | 100 | 100 |

gleicher Weise durchgeführt wie bei Verbindung 1. Diese Vereinfachung erweist sich bei der Diskussion der NMR-Spektren als sehr nützlich.

**Verbindung 5. MS**—Das Intensitätsverhältnis bei *m/e* 454, 456, 458 und 460 entspricht einem Molekülion mit 6 Chloratomen. Die im oberen Massenbereich auftretenden Peakgruppen entstehen durch Abspaltung von Cl, HCl, OCH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>COOH aus dem Molekülion. Die wichtigsten Fragmentationen sind in Tabelle 3 zusammengefasst worden.

Die Massenspektren der Verbindungen 5, 6 und 7 zeigen fast ohne Ausnahme die gleichen Fragmentationen, nur die unterschiedliche Intensitätsverteilung weist darauf hin, dass es sich um Isomere handelt. Die Entstehung eines Retro-Diels-Alder-Bruchstücks ist bei den verbrückten Verbindungen nicht möglich.

**IR (KBr)**—Im Spektrum der Verbindung 5 treten bei 3060 cm<sup>-1</sup>, 2990 cm<sup>-1</sup> und 2935 cm<sup>-1</sup> schwache C-H-Valenzschwingungsbanden auf. Die starke Absorption der C=O-Valenzschwingung liegt bei 1720 cm<sup>-1</sup>. Eine C=C-Doppelbandsbande fehlt.

**NMR**—Das 60 MHz-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> enthält die Signale von 6 Gerüst- und 6 Esterprotonen. Das Proton an C<sub>6</sub> erscheint im Spektrum als Singulett bei  $\tau = 5.12$  ppm. Das Singulett der 6 Esterprotonen liegt bei  $\tau = 6.39$  ppm. Da sich die Gerüstprotonen an C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>3a</sub> und C<sub>7a</sub> nur wenig in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden, kommt es im Bereich zwischen  $\tau = 6.4$  ppm und  $\tau = 6.8$  ppm zu Linienüberlappungen, die eine eindeutige Zuordnung erschweren. Man darf annehmen, dass sich der Schwerpunkt des Quartetts der Protonen an C<sub>3a</sub> und C<sub>7a</sub> bei  $\tau = 6.45$  ppm befindet,

während das Multiplett zwischen  $\tau = 6.5$  ppm und  $\tau = 6.8$  ppm den Methinprotonen an C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> zugeordnet werden kann.

**Verbindung 6. MS**—Der Molpeak bei *m/e* 454 mit 6 Chloratomen erscheint im Spektrum mit geringer Intensität. Die wichtigsten Fragmentierungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst worden.

**IR (KBr)**—Schwache C-H-Valenzschwingungsbanden befinden sich bei 3020 cm<sup>-1</sup>, 2990 cm<sup>-1</sup> und 2940 cm<sup>-1</sup>. Die Absorptionsbande der Carbonylgruppe liegt bei 1720 cm<sup>-1</sup>, während die Absorption einer C=C-Schwingung fehlt.

**NMR**—Das 60 MHz-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> enthält die Signale von 6 Gerüst- und 6 Esterprotonen. Das Singulett bei  $\tau = 5.30$  ppm kann dem Proton an C<sub>3</sub> zugeordnet werden. Die Protonen an C<sub>3a</sub> und C<sub>7a</sub> bilden ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 3.5 Hz. Die chemische Verschiebung des Protons an C<sub>7a</sub> ist  $\tau = 5.97$  ppm und die des Protons an C<sub>3a</sub>  $\tau = 6.47$  ppm. Durch das Fehlen einer Kopplung zwischen den Protonen an C<sub>3a</sub> und C<sub>3</sub> darf man annehmen, dass sie annähernd im rechten Winkel zueinander stehen. Aus der Kopplung des Protons an C<sub>3</sub> mit den Methylenprotonen an C<sub>2</sub> resultiert ein ABX-System mit den Kopplungskonstanten  $J_{2,2'} = 16$  Hz,  $J_{2,3} = 6.0$  Hz und  $J_{2,3'} = 9.5$  Hz. Die Resonanzen der Protonen an C<sub>2</sub> (AB-Teil) treten im Bereich von  $\tau = 7.05$  ppm bis  $\tau = 7.95$  ppm mit einem Schwerpunkt bei  $\tau = 7.55$  ppm auf. Die Linien des Protons an C<sub>3</sub> (X-Teil) haben einen Schwerpunkt bei  $\tau = 6.87$  ppm. Die Methylestergruppen sind nicht äquivalent und ergeben je ein Singulett bei  $\tau = 6.15$  ppm und  $\tau = 6.23$  ppm.

**Verbindung 7. MS**—Wie bei Verbindung 6 er-

scheint der Molpeak bei  $m/e$  454 mit geringer Intensität. Tabelle 3 zeigt die wichtigsten Fragmentationen.

IR (KBr)—C-H-Valenzschwingungsbanden treten bei  $3005\text{ cm}^{-1}$ ,  $2940\text{ cm}^{-1}$  und  $2910\text{ cm}^{-1}$  auf. Eine sehr starke Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  entsteht durch Anregung der C=O-Valenzschwingung beider Methylestergruppen. Die Absorption einer C=C-Schwingung fehlt.

NMR—Das 60 MHz-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt die Signale von 6 Gerüst- und 6 Esterprotonen. Das Proton an  $\text{C}_6$  erscheint als Singulett bei  $\tau = 5.42$  ppm. Die Protonen an  $\text{C}_7$  und  $\text{C}_{3a}$ , deren Resonanzen bei  $\tau = 6.18$  ppm und  $\tau = 6.45$  ppm auftreten, bilden ein AB-System mit  $J_{3a,7} = 7.5$  Hz. Infolge eines Diederwinkels von annähernd  $90^\circ$  kann zwischen den Protonen an  $\text{C}_{3a}$  und  $\text{C}_3$  keine Kopplung beobachtet werden. Durch Kopplung der Methylenprotonen an  $\text{C}_2$  mit dem tertiären Proton an  $\text{C}_3$  ergibt sich ein ABX-System mit den Kopplungskonstanten  $J_{2,3} = 6.5$  Hz und  $J_{2,3} = 7.5$  Hz. Die Resonanzstelle der Protonen an  $\text{C}_2$  liegt bei  $\tau = 7.50$  ppm, während die Linien des Protons an  $\text{C}_3$  bei  $\tau = 6.93$  ppm erscheinen.

Der Strukturvorschlag für die Verbindungen 5, 6 und 7 stützt sich im wesentlichen auf die Befunde der NMR-Spektroskopie. Die Struktur von 5 wird unter anderem durch das Fehlen typischer Resonanzen einer Methylengruppe bestätigt. Im Gegensatz dazu zeigen die NMR-Spektren von 6 und 7 im Bereich zwischen  $\tau = 7.1$  und  $\tau = 7.9$  ppm Signale, die eindeutig einer Methylengruppe entsprechen. Die Zuordnung der Strukturen beruht auf der recht guten Übereinstimmung der experimentell ermittelten Kopplungskonstanten mit denen, die für die Modelle von 6 und 7 berechnet wurden. Darüber hinaus findet in Verbindung 6 die paramagnetische Verschiebung des Protons an  $\text{C}_{7a}$ , das an einen Cyclobutanring gebunden ist, eine Erklärung.

Verbindung 8. MS—Das Massenspektrum zeigt keinen Molpeak. Peakgruppen bei 423, 419, 395, 387, 383, 359 und 230 können folgenden Fragmentationen zugeordnet werden:  $(\text{M}-\text{OCH}_3)^+$ ,  $(\text{M}-\text{Cl})^+$ ,  $(\text{M}-\text{COOCH}_3)^+$ ,  $(\text{M}-\text{HCl}-\text{OCH}_3)^+$ ,  $(\text{M}-\text{HCl}-\text{Cl})^+$ ,  $(\text{M}-\text{HCl}-\text{COOCH}_3)^+$ ,  $(\text{M}-\text{HCl}-2\text{Cl}-2\text{COOCH}_3)^+$ . Das Fragmentation bei  $m/e$  182 spricht für die Abspaltung des nicht chlorierten Fünfrings, dessen elementare Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$  ist.

IR (KBr)—Schwache C-H-Valenzschwingungsbanden treten im Spektrum bei  $2980\text{ cm}^{-1}$ ,  $2935\text{ cm}^{-1}$  und  $2875\text{ cm}^{-1}$  auf. Zwei starke Absorptionsbanden von gleicher Intensität bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  und  $1705\text{ cm}^{-1}$  entstehen durch C=O-Valenzschwingung. Die leichte Aufspaltung der Carbonyl-Absorption weist auf zwei nicht äquivalente Methylestergruppen im Molekül hin. Die C=C-Doppelbindung absorbiert bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

NMR—Das 60 MHz-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt die Signale von 6 Gerüst- und 6 Esterprotonen. Das Signal des olefinischen Protons an  $\text{C}_2$  bei  $\tau =$

$3.03$  ppm scheint ein Dublett zu sein; bei höherer Auflösung können jedoch vier Linien gesehen werden. Die sehr kleine Aufspaltung entsteht durch long-range-Kopplung mit einem der beiden Brückenprotonen. Die Kopplungskonstanten betragen:  $J_{vic} = 2.2$  Hz und  $J_{tr} = 0.9$  Hz. Die beiden cis-ständigen Protonen an  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_6$  sind chemisch nicht äquivalent und bilden ein AB-System, dessen Schwerpunkt sich bei  $\tau = 5.55$  ppm befindet. Ein weiteres AB-System bilden die tertiären Brückenprotonen an  $\text{C}_{3a}$  und  $\text{C}_{7a}$ , deren Resonanzen bei  $\tau = 5.70$  ppm und  $\tau = 5.82$  ppm liegen. Die Linien des Protons an  $\text{C}_3$  bei  $\tau = 6.2$  ppm werden zum Teil von den beiden Singulets der Methylesterprotonen überdeckt.

Verbindung 9. MS—Das Intensitätsverhältnis deutlicher Peaks bei  $m/e$  426, 428, 430 und 432 entspricht einem Molekülion mit 6 Chloratomen. Mit einer etwa 100 mal schwächeren Intensität erscheint die Peakgruppe des Fragmentions  $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$  bei  $m/e$  411. Weitere deutliche Peakgruppen bei 391, 367, 355, 331, 297 und 261 entsprechen folgenden Fragmentationen:  $(\text{M}-\text{Cl})^+$ ,  $(\text{M}-\text{COOCH}_3)^+$ ,  $(\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl})^+$ ,  $(\text{M}-\text{HCl}-\text{COOCH}_3)^+$ ,  $(\text{M}-2\text{Cl}-\text{COOCH}_3)^+$ ,  $(\text{M}-2\text{Cl}-\text{HCl}-\text{COOCH}_3)^+$ . Ähnlich wie bei Verbindung 8 kann im Spektrum von 9 ein Fragment bei  $m/e$  155 nachgewiesen werden, das für eine Abspaltung des nicht chlorierten Fünfrings ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ ) spricht.

IR (KBr)—Das Spektrum zeigt bei  $2985\text{ cm}^{-1}$ ,  $2945\text{ cm}^{-1}$  und  $2930\text{ cm}^{-1}$  schwache C-H-Valenzschwingungsbanden. Die starke Carbonyl-Absorption einer Methylestergruppe liegt bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ , während die C=C-Doppelbindung bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  absorbiert. Beim Vergleich mit dem IR-Spektrum der Verbindung 8 lässt sich eine Verschiebung der C=C-Doppelbindungsbande nach höheren Wellenzahlen feststellen, die aus der unterschiedlichen Substitution der Doppelbindungen in 8 und 9 resultiert.

NMR—Das 60 MHz-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt die Signale von 6 Gerüst-, 3 Methylester- und 3 Methylätherprotonen. Das scheinbare Dublett des olefinischen Protons an  $\text{C}_2$  kann bei besserer Auflösung als Quartett gesehen werden. Die kleine Aufspaltung entsteht durch long-range-Kopplung. Die Lage des olefinischen Protons bei  $\tau = 5.24$  ppm wird durch die an der Doppelbindung befindliche  $\text{OCH}_3$ -Gruppe hervorgerufen. Bei  $\tau = 5.57$  ppm erscheint das Signal der beiden cis-ständigen Protonen an  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_6$ . Die Protonen der Methylester- und Methyläthergruppe ergeben je ein Singulett bei  $\tau = 6.30$  ppm und  $\tau = 6.33$  ppm. Die Kopplung der Brückenprotonen an  $\text{C}_{3a}$  und  $\text{C}_{7a}$  führt im Bereich von  $\tau = 6.0$  ppm bis  $\tau = 6.4$  ppm zu einem AB-System, das durch kleine Kopplungen mit anderen Ringprotonen weiter aufgespalten ist. Die Resonanzstelle des Protons an  $\text{C}_3$  liegt bei  $\tau = 6.67$  ppm.

Die Verbindungen 10 und 11 konnten eindeutig

Tabelle 4

| Fragmentionen  | <i>m/e</i> | Zahl der Chloratome | relative Intensität |     |
|--|------------|---------------------|---------------------|-----|
|  |            |                     | 10                  | 11  |
| (M-OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>                         | 425        | 6                   | 11                  | 6   |
| (M-Cl) <sup>+</sup>  | 421        | 5                   | 36                  | 48  |
| (M-HCl-OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>                     | 389        | 5                   | 21                  | 3   |
| (M-HCl-COOCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>                   | 361        | 5                   | 14                  | 2   |
| (M-2HCl-COOCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>                  | 325        | 4                   | 14                  | 5   |
| (M-3HCl-COOCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>                  | 289        | 3                   | 40                  | 13  |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 183        | -                   | 5                   | 28  |
| C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 125        | -                   | 19                  | 23  |
| COOCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                            | 59         | -                   | 100                 | 100 |

als Photohydrierungsprodukte mit *cis*- und *trans*-Hydrierung der chlorierten Doppelbindung identifiziert werden.

**Verbindung 10.** MS—Das Massenspektrum der *cis*-hydrierten Verbindung **10** zeigt keinen Molpeak. Mit Hilfe einer Elementaranalyse (gef.: C, 36.77; H, 3.22; Cl, 46.02%) lässt sich ein Molekulargewicht von 456 mit 6 Chloratomen berechnen. Die wichtigsten Fragmentionen sind in Tabelle 4 zusammengefasst worden.

IR (KBr)—Bei 2985 cm<sup>-1</sup>, 2935 cm<sup>-1</sup>, 2905 cm<sup>-1</sup> und 2835 cm<sup>-1</sup> treten im Spektrum von **10** C-H-Valenzschwingungsbanden auf. Die Bande der C=O-Valenzschwingung liegt bei 1720 cm<sup>-1</sup>, während die Absorption einer C=C-Doppelbindung fehlt.

NMR—Die Integration des 60 MHz-Spektrums in CDCl<sub>3</sub> ergibt 8 Gerüst- und 6 Esterprotonen. Durch das Vorhandensein einer Symmetrieebene, senkrecht zur Verbindungssachse der C-Atome **5** und **6**, erscheinen die beiden Protonen an C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> als Singulett bei τ = 5.37 ppm. Die chemische Verschiebung dieser Protonen ist vergleichbar mit den Resonanzstellen der Protonen an C<sub>5</sub> bzw. C<sub>6</sub> der Verbrückungsprodukte **5**, **6** und **7**. So ergibt sich die Annahme, dass in **10** die beiden *cis*-ständigen Protonen der Methylengruppe direkt gegenüberstehen. Das Quartett der Brückenprotonen an C<sub>3a</sub> und C<sub>7a</sub>, deren Resonanzen sich bei τ = 6.19 ppm und τ = 6.22 ppm befinden, entsteht durch Kopplung mit den tertiären Protonen an C<sub>1</sub> und C<sub>3</sub>. Die Kopplungskonstanten betragen J<sub>1c</sub> = 2.5 Hz und J<sub>1a</sub> = 1.5 Hz. Das Singulett der 6 Esterprotonen liegt bei τ = 6.30 ppm. Die Protonen an C<sub>1</sub> und C<sub>3</sub> zeigen sich als Multiplett zwischen τ = 6.9 ppm und τ = 7.2 ppm, während sich das Multiplett der Methylenprotonen an C<sub>2</sub> von τ = 7.3 ppm bis τ = 8.0 ppm erstreckt.

**Verbindung 11.** MS—Auch das Massenspektrum der *trans*-hydrierten Verbindung zeigt keinen Molpeak. Das Ergebnis der Elementaranalyse (gef.: C, 36.75; H, 3.16; Cl, 46.09%) spricht für ein Molekulargewicht von 456 mit 6 Chloratomen. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Fragmentionen zusammengefasst worden.

Die Fragmentierungsmechanismen der isomeren Verbindungen **10** und **11** scheinen sehr ähnlich zu sein, was durch die Bildung identischer Fragmentionen deutlich gemacht wird. Beide Verbindungen liefern jedoch aufgrund einer unterschiedlichen Intensitätsverteilung eindeutig unterscheidbare Spektren. Im Falle der *cis*-hydrierten Verbindung **10** tritt eine bevorzugte Abspaltung von HCl auf. Der Grund dafür dürfte die günstige *trans*-Lage sein, in der die abzuspaltenden Substituenten (H, Cl) an C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> zueinander stehen.

IR (KBr)—Absorptionsbanden bei 3030 cm<sup>-1</sup>, 2990 cm<sup>-1</sup> und 2945 cm<sup>-1</sup> werden durch C-H-Valenzschwingungen hervorgerufen. Das Auftreten zweier Carbonyl-Absorptionen bei 1710 cm<sup>-1</sup> und 1730 cm<sup>-1</sup> ist eine Folge der Nichtäquivalenz der beiden Methylestergruppen. Die Bande einer C=C-Doppelbindung fehlt.

NMR—Das 60 MHz-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zeigt die Signale von 8 Gerüst- und 6 Esterprotonen. Die beiden *trans*-ständigen Wasserstoffatome an C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>, deren Resonanzstellen bei τ = 4.50 ppm und τ = 5.35 ppm zu finden sind, bilden ein AB-System mit J<sub>5,6</sub> = 9 Hz. Die chemische Verschiebung des Protons an C<sub>6</sub> ist nahezu identisch mit der Lage der Protonen an C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> in Verbindung **10**, das bedeutet, dass dieses Proton der Methylengruppe (C<sub>2</sub>) gegenübersteht. Das Fehlen einer Symmetrieebene äussert sich auch hier in den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Methylestergruppen, die je ein Singulett bei τ = 6.20 ppm und τ = 6.24 ppm ergeben. Die Signale der Brückenprotonen an C<sub>3a</sub> und C<sub>7a</sub>, die im Bereich zwischen τ = 6.18 ppm und τ = 6.32 ppm liegen, werden zum Teil von den Signalen der Esterprotonen überdeckt. Die Multipletts von τ = 6.65 ppm bis τ = 7.9 ppm können den Protonen an C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> zugeordnet werden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die UV-Bestrahlungen wurden mit Quecksilberhochdrucklampen (HPK 125) durchgeführt. Es wurden Pyrexgefässe mit einem Bestrahlungsvolumen von 100 bis 180 ml verwendet. Wassergekühlte Tauchfilter aus Pyrex und Quarzglas ermöglichten eine Variation der eingestrahnten Wellenlängenbereiche. Bei den Bestrahlungs-

Tabelle 5

| Verbindung | $R_f$ -Wert | rel. Retentionszeit |
|------------|-------------|---------------------|
| 2          | 0·81        | 1·00                |
| 3          | 0·67        | 0·89                |
| 4          | 0·51        | 0·77                |
| 5          | 0·61        | 1·85                |
| 6          | 0·71        | 1·15                |
| 7          | 0·48        | 1·67                |
| 8          | 0·37        | 2·19                |
| 9          | 0·43        | 1·73                |
| 10         | 0·31        | 2·61                |
| 11         | 0·52        | 2·38                |

versuchen in Lösung dienten Aceton, n-Hexan und Wasser/Methanol als Lösungsmittel. Der Reaktionsverlauf wurde dünn- und gaschromatographisch verfolgt, wobei die Proben aus den Bestrahlungsversuchen von 1 mit ätherischer Diazomethanolösung verestert wurden. Für die Bestrahlungsversuche in der Gasphase wurde eine thermostatisierte Strömungsapparatur verwendet. Als Reaktionsraum dienten 8 hintereinandergeschaltete Rundkolben mit einem Gesamtbestrahlungsvolumen von 160 l. In einem vorgeschalteten Gefäß wurde das durchströmende Trägergas (Luft, 70 l/Std.) mit 2 beladen, und nach Verlassen des Reaktionsraumes konnten die Ausgangsverbindung und deren Folgeprodukte aus dem Trägergas ausgefrenen werden.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel H beschichtete Glasplatten verwendet, die eine Stunde bei 110°C aktiviert wurden. Als Laufmittel eigneten sich die Lösungsmittelgemische Petroläther/Essigester/Methanol 40:3:1 und Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff 1:1. Nach dem Entwickeln wurden die Platten mit einem für chlorierte Verbindungen spezifischen Nachweisreagenz besprüht, wobei die Substanzen als farbige Flecke erschienen. Das von V. M. Adamovic angegebene Sprühreagenz hat folgende Zusammensetzung: 100 ml Äthanol, 0·5 g Di phenylamin und 0·5 g Paraffinöl.<sup>13</sup> Die präparativen Trennungen erfolgten mit Hilfe der Säulenchromatographie. Als Adsorptionsmittel diente Kieselgel (Merck, Korngröße 0·2–0·06 mm), eluiert wurde mit den oben genannten Laufmittelsystemen. Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde ein Hewlett-Packard, Modell 5750 verwendet (Detektor:

WLD; Trägergas: Helium; Metallsäule: Länge 180 cm, Durchmesser 1/8 Zoll; Säulenfüllung: 10% UCCW 982 auf Chromosorb W; Säulentemperatur: 200–250°C). Die Bestimmung der  $R_f$ -Werte (s. Tabelle 5) erfolgte nach 3-maligem Entwickeln (13·5 cm Laufstrecke) mit einer Mischung von Petroläther/Essigester/Methanol 40:3:1. Die relativen Retentionszeiten wurden mit einer UCCW 982-Säule bei einer Säulentemperatur von 240°C bestimmt.

Die Massenspektren wurden mit einem LKB 9000 aufgenommen und von einem Computersystem (IBM 1130) in Strichspektren umgewandelt. Von den reinen Photoprodukten wurden Direktinlassspektren angefertigt. Bei Substanzgemischen gelangten die einzelnen Komponenten nach gaschromatographischer Trennung in das Einlasssystem des Massenspektrometers. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV. Die IR-Messungen wurden mit einem Gerät des Typs 237 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit einem Varian A 60-Gerät gegen TMS als internen Standard.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>LX. Mitteilung, A. H. Parlar und F. Korte, *Chemosphere* Vol. 2, No. 4 (1973)
- <sup>2</sup>W. Klein, *Environmental Quality and Safety*, Band I, S. 164 (1972), G. Thieme, Stuttgart
- <sup>3</sup>Jahresbericht 1970 des Instituts für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München, GSF-Bericht Ö 29
- <sup>4</sup>J. Kohli, *J. Agr. Food Chem.* im Druck
- <sup>5</sup>F. Korte, in *Proc. of the 2nd IUPAC Int. Congr. of Pesticide Chem.*, Gordon and Breach, New York (1972)
- <sup>6</sup>I. Oda und W. Müller, *Environmental Quality and Safety*, Band I, S. 248 (1972), G. Thieme, Stuttgart
- <sup>7</sup>H. G. Nagl, W. Klein und F. Korte, *Tetrahedron* 26, 5319 (1970)
- <sup>8</sup>L. Vollner, H. Parlar, W. Klein und F. Korte, *Ibid.* 27, 501 (1971)
- <sup>9</sup>G. W. Ivie, I. R. Knox, S. Khalifa, I. Yamamoto and J. E. Casida, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* Vol. 7, No. 6 (1972)
- <sup>10</sup>E. Lahaniatis, S. Gäb und F. Korte, unveröffentlichte Versuche
- <sup>11</sup>M. Fischler, Dissertation Universität Bonn (1968)
- <sup>12</sup>K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, *Chem. Ber.* 99, 1, 423 (1966)
- <sup>13</sup>V. M. Adamovic, *Kem. Ind. Zagreb* 15 (9), 533 (1966)