

Konstitution und Wirkung von Insektiziden, 19. Mitteilung<sup>1)</sup>: **Penta- und Hexachlorcyclopentadien als philodien Komponenten.** R. RIEMSCHEIDER (Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin<sup>2)</sup>). Eingegangen am 30. Aug. 1963\* *Botyu-Kagaku*, 28, 83 (1963). (auf deutsch)

**13. Philodien として作用する Pentachlorcyclopentadien と Hexachlorcyclopentadien.** 殺虫剤の化学構造と殺虫作用. 第19報. R. RIEMSCHEIDER (ベルリン, 自由大学 生化学研究所) 38. 8. 30. 受理

種々な原料方法で得られた M 410 の製品の殺虫試験の結果(第1表)から次の様なことが明らかとなった。即ち Pentachlorcyclopentadien ( $C_5HCl_5$ ) および Hexachlorpentadien ( $C_5Cl_6$ ) は Cyclopentadien  $C_5H_6$  およびその置換体類に対して、単に Dien としてだけでなく *Philodien* としてもまた反応する。この様にして出来た 1.1.2.3.8.9-Hexachlor-4,7-methylen-4.7.8.9-tetrahydroinden(II), 1.2.3.8.9-Pentachlor-4,7-methylen-4.7.8.9-tetrahydroinden(IV) および *x*-Methyl-1.1.2.3.8.9-hexachlor-4,7-methylen-4.7.8.9-tetrahydroinden(XV) 等の付加物は Phenylazid と作用して Dihydrotriazol 誘導体を生じ、亜鉛末或は硝酸銀と酢酸と作用して脱塩素を起す。II および IV は封管中で  $180^\circ$  で  $C_5Cl_6$  と付加反応して既知の二重付加物  $C_{10}H_6Cl_{12}$ (XI) 或は  $C_{10}H_7Cl_{11}$ (XIII) を生ずる。これ等の物は  $C_5Cl_6$  と 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4,7-methylen-4.7.8.9-tetrahydroinden (I) 或はその Pentachlor 誘導体 (III) から得られている。従って間接的ではあるが II が I え、また IV が III え異性化することが証明されたことになる。この場合 II から I え、或は IV から III えの直接の異性化の作用エネルギーは 25~30 Cal./Mol. である。異性体対 I と II, III と IV および XIV と XV の反応関係は第2および第3表に比較提示されている。 $C_5Cl_6$  と  $C_5H_6$  との反応物 ( $C_{10}H_6Cl_6$ ) 中に II が含まれて居ることは  $C_{10}H_6Cl_6$  の塩素化合物類 (M 410 製品) の殺虫力に不利であって、その含有量は  $C_{10}H_6Cl_6$  生成の際の反応および加工条件が温和である程高い (例えば  $50\sim 80^\circ$  で反応すれば 20~25% になる)。

Ausgehend von Beobachtungen an Testversuchen mit M 410-Präparaten<sup>3)</sup> verschiedener Provenienz (Tab. 1) wird nachgewiesen, dass Penta- und Hexachlorcyclopentadien ( $C_5HCl_5$  und  $C_5Cl_6$ ) gegenüber Cyclopentadien ( $C_5H_6$ ) und -Substitutionsprodukten nicht nur als Dien, sondern auch als *Philodien* fungieren können. Die so gebildeten Addukte 1.1.2.3.8.9-Hexachlor-, 1.2.3.8.9-Pentachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydroinden (II, IV) sowie *x*-Methyl-1.1.2.3.8.9-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydroinden (XV) reagieren mit Phenylazid zu Dihydrotriazolderivaten, mit Zn-staub sowie mit  $AgNO_3/CH_3COOH$  unter Cl-Abspaltung. II und IV addieren bei  $180^\circ$  im Rohr  $C_5Cl_6$  unter Bildung der bekannten Doppeladdukte  $C_{10}H_6Cl_{12}$  (XI) bzw.  $C_{10}H_7Cl_{11}$  (XIII), die aus  $C_5Cl_6$  und 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydroinden (I) bzw. seinem Pentachlor-Analogen III erhältlich sind; damit ist indirekt die Isomerisierung von II zu I und von IV zu III bewiesen. Die

- 1) 17. Mitt.<sup>2)</sup>, R. Riemschneider und B. B. Graviz, *Botyu-Kagaku* 25, 123 (1960); 16. Mitt., *Z. angew. Entomol.* 48, 423 (1961); 15. Mitt., *Chem. Ber.* 92, 894 (1959); 14. Mitt., *Advances in Pest Control Research*, Vol. II, S. 307~350 (1958).
- 2) Vgl. auch 30. Mitt. der Reihe "Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen", l. c. [8].
- 3) *Anschrift für den Schriftverkehr*: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8 (Deutschland).
- 4) M 410, ein Insektizid der Dien-Gruppe, ist

im Prinzip identisch mit dem amerikanischen Chlordan. Über die unterschiedliche Entwicklung dieses Insektizids in USA und Deutschland hat Vf. in *Chim. et Ind. (Paris)* 64, 695 (1950) berichtet. Vgl. auch [2]. Als Insektizide der Dien-Gruppe bezeichnen wir solche, bei deren Herstellung die Dien-Synthese eine Rolle spielt; ausser den genannten Insektiziden gehören dazu: Heptachlor [10, 11], Aldrin, Isodrin, Dieldrin, Endrin [12, 13,] Thiodane [6] u. a.

\*Am 5. Mai in Berlin zur Post gegeben

Aktivierungsenergie für die direkte Isomerisierung von II → I, IV → III liegt zwischen 25 und 30 Cal/Mol. Das reaktive Verhalten der Isomerenpaare I/II, III/IV und XIV/XV wird gegenübergestellt: Tab. 2 und 3. Der II-Gehalt in C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Umsetzungsprodukten (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-Cl<sub>6</sub>) kann sich nachteilig auf die insektizide Wirksamkeit von C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>-Chlorierungsprodukten (M 410-Präparaten) auswirken; er liegt um so höher, je milder die Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen bei der Herstellung von C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> sind (z. B. 20~25%, wenn bei 50~80° gearbeitet wird).

In der 1960 in einer Festschrift veröffentlichten 17. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> haben wir mit Hilfe dielektrischer Messungen bewiesen, dass die durch Addition von C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> an ungesättigte Verbindungen entstehenden Hexachlor-(2.2.1)-hepten-Derivate nebenstehenden Typs der *endo*-Reihe angehören. Besondere Sorgfalt hatten wir bei diesen Untersuchungen auf den Reinheitsgrad der synthetisierten Messsubstanzen gelegt. Bei der Bereitstellung der Ausgangsstoffe widmeten wir — anknüpfend an frühere Untersuchungen [1, 2] — unsere Aufmerk-

samkeit vor allem den beiden Grundreaktionen: der Umsetzung von C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> zu Hexachlor-*di*-cyclopentadien sowie von C<sub>6</sub>HCl<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> zu Pentachlor-*di*-cyclopentadien, formuliert in Tafel 1, Gleichung 1 bis 4. Eine erneute Untersuchung

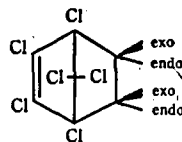
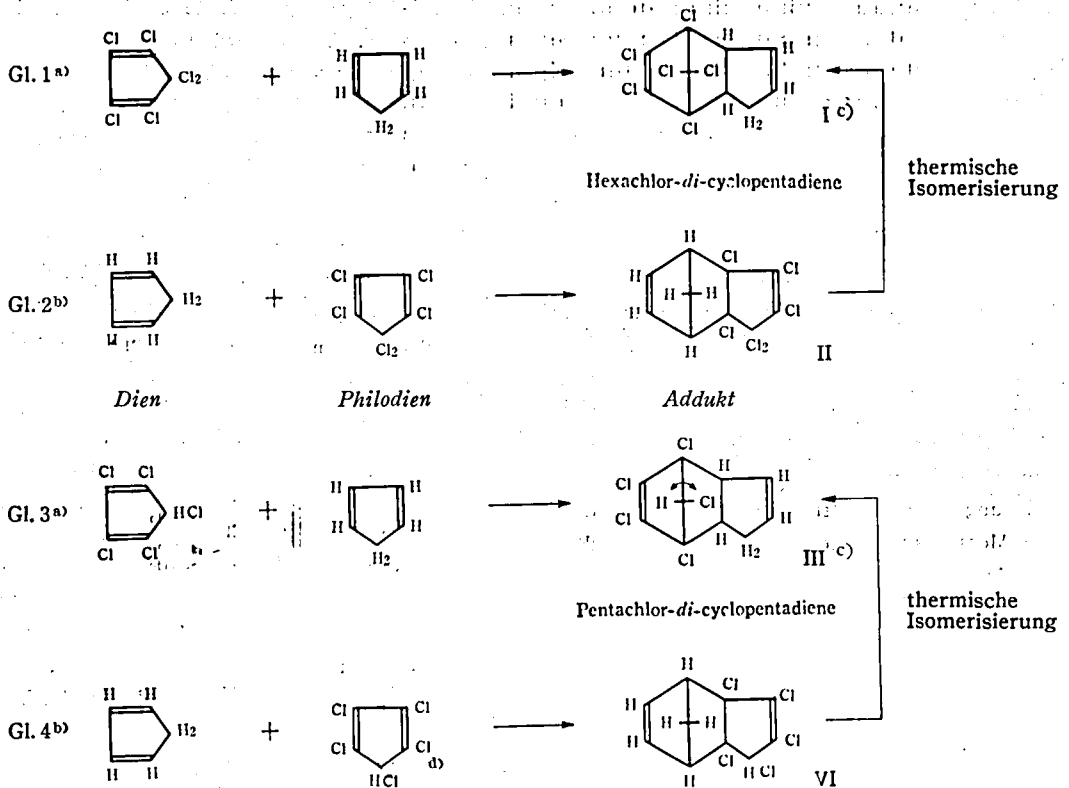


Tabelle 1: Die insektizide Wirksamkeit einiger C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>- bzw. C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>7</sub>-Chlorierungsprodukte in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial und seiner Vorbehandlung (Petrischalen-filmtest-Versuche)

Lfd. Nr.	Testsubstanz	hergestellt durch standardisierte Chlorierung	Insektizide Wirksamkeit <i>Drosophila</i> Anwendung von 0.005mg/Schale Fortbewegungsunfähigkeit bzw. Tod	
			50%	100%
1	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> M 410	aus einem C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> -Präparat, das bei 130° aus C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> erhalten und beim Aufarbeiten bis 150° erhitzt worden ist.	nach 190 Min.	nach 270 Min.
2	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> M 410	von reinem 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (I)	200	260
3	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> "M 410"	aus einem C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> -Präparat, das bei 60° aus den Komponenten erhalten und beim Aufarbeiten nicht über 80° erhitzt worden ist.	230	290
4	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> "M 410"	wie lfd. Nr. 3, jedoch nicht über 45~50°	240	310
5	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>7</sub>	aus einem C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>7</sub> -Präparat, das bei 130° aus C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> erhalten und bis 150° erhitzt worden ist.	230	250
6	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>7</sub>	wie lfd. Nr. 5, jedoch bei 45~50°	260	295
7	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub>	von 1.1.2.3.8.9-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (II)	>300 <sup>a)</sup>	—
8	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>7</sub>	von 1.2.3.8.9-Pentachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (IV)	>300 <sup>a)</sup>	—

a) auch bei Anwendung von mehr Testsubstanz.



Tafel 1: Formulierungen der Dien-Synthese von  $C_5Cl_6 + C_5H_6$  (Gl. 1, 2) und  $C_5HCl_5 + C_5H_6$  (Gl. 3, 4)

- a) Hauptreaktion
- b) Nebenreaktion
- c) Stabile Endprodukte als Addukt mit Hexa- bzw. Pentachlorbicyclohepten-System.
- d) Einen ersten Beweis für das reaktive Verhalten von  $C_5HCl_5$  als *Philodien* haben wir 1947 mit der Isolierung seines Dimeren  $C_{10}H_2Cl_{10}$  erbringen können [2].

der genannten Reaktionen hatte sich auch auf Grund der Resultate von Testversuchen als notwendig erwiesen: Z. B. beobachteten wir, dass unter standardisierten Chlorierungsbedingungen aus  $C_5Cl_6 - C_5H_6$ -Addukten der Summenformel  $C_{10}H_6Cl_8$  (Hexachlor-*di*-cyclopentadien) wirksamere M 410-Präparate ( $C_{10}H_6Cl_6$ ) entstehen, wenn die Hexachlor-*di*-cyclopentadien-Präparate zwecks Entfernung von überschüssigem  $C_5Cl_6$  einige Zeit auf  $160^\circ$  erhitzt worden waren oder auch wenn reines 4. 5. 6. 7. 10. 10-Hexachlor-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-tetrahydro-inden (I) der standardisierten Einführung von Chlor unterworfen wurde. Entsprechendes gilt für Chlorierungsprodukte von

$C_5HCl_5 - C_5H_6$ -Addukten. Bei der Einführung von Chlor in  $C_{10}H_6Cl_8$  bzw.  $C_{10}H_7Cl_6$ , die unter extrem milden Bedingungen aus ihren Komponenten hergestellt und thermisch besonders schonend aufgearbeitet worden sind, resultieren weniger aktive M 410-Präparate bzw. M 410-Analoga: Vergleiche Tab. 1, lfd. Nr. 3, 4 mit 1, 2 sowie lfd. Nr. 6 mit 5.

Unter derartigen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen synthetisierte Hexachlor- bzw. Pentachlor-*di*-cyclopentadien-Präparate enthalten demnach Komponente (n), die bei der—immer unter gleichen Massnahmen erfolgenden—Einführung von Chlor kein M 410 bzw. keine M 410-Analoga

liefern; diese Komponente (n) lassen sich jedoch durch Hitzebehandlung der genannten Grundaddukte ausschalten, vermutlich durch Isomerisierung zu M 410<sup>9)</sup>-liefernden Vorstufen. Als Komponenten zogen wir die in Gl. 2 und 4 der Tafel 1 postulierten Addukte II bzw. IV in Betracht, deren Existenz in früheren Veröffentlichungen über die Umsetzung von  $C_6Cl_6$  mit  $C_6H_6$  usw. gemäss Tafel 1 zwar diskutiert [1, 5, 14], jedoch nicht erwiesen werden konnte; in Gl. 2 und 4 fungieren die Cl-substituierten Cyclopentadiene als *Philodiene*. Lange bekannt und hinsichtlich ihres chemischen und physikalischen Verhaltens näher untersucht sind nur die isomeren Addukte I und III; die letzteren zeichnen sich durch beachtliche Alkali- und Säurebeständigkeit aus, die Cl-substituierte Doppelbindung ihres Bicyclohepten-Systems gestattet keine Additionsreaktionen mehr [1]. Das Hexachlor-bicyclohepten-System von I und vielen I-Analogen (z. B. V, VIII, XI, XIII) wird weder beim längeren Kochen mit normaler alkohol. KOH noch von konz.  $HNO_3$  angegriffen [1, 4].

Die nähere Untersuchung eines bei 50–80° hergestellten und unter Vermeidung stärkerer thermischer Beanspruchung aufgearbeiteten Umsetzungsproduktes von  $C_6HCl_5$  mit  $C_6H_6$  führte, nach Isolierung von III, durch Säulenchromatographie der III-Mutterlaugen zu  $C_{10}H_7Cl_5$ -Fraktionen, die — im Gegensatz zum Isomeren III [1, 2] — Phenylazid addierten und Reaktionsfähigkeit gegenüber Halogen-abspaltenden Reagenzien zeigten. Unter analogen Herstellungs- und Aufarbeitungsbedingungen erhielten wir auch aus  $C_6Cl_6$ - $C_6H_6$ -Addukten nach Abtrennung von I  $C_{10}H_6Cl_6$ -Fraktionen, die — im Gegensatz zum Isomeren I [1] — Phenylazid unter Bildung des Dihydrotriazolderivates VII anlagerten und aus denen mit geeigneten Mitteln Cl abgespalten werden konnte. Die isolierten Dihydrotriazole erwiesen sich schon bei qualitativer Prüfung als Cl-haltig, so dass als Nebenprodukt entstandenes Dicyclopentadien nicht als Ursache für das Auftreten eines Triazols anzusehen war. Die Summenformeln von VII und Analogen konnten durch Elementaranalyse bestätigt werden.

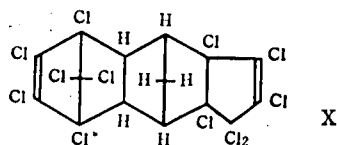
Die isolierten  $C_{10}H_6Cl_5$ - bzw.  $C_{10}H_7Cl_5$ -Fraktionen (II, IV) lagern sich beim Erhitzen auf 150° in die isomeren Addukte I und III um, identifiziert

als ClJ-Anlagerungsprodukte sowie durch ihre IR-Spektren. Die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung von II zu I ermittelten wir bei 120° zu 0,0002, bei 140° zu 0,0012. Nach Isolierung und Reinigung grösserer Mengen II und IV haben wir ihr reaktives Verhalten eingehend studiert und mit dem der Addukt-Isomeren I und III verglichen: Tab. 2 und 3. Die auf andere Weise synthetisierten Isomeren V und VI wurden in diesen Vergleich miteinbezogen. Über den Reinheitsgrad der isolierten II-Präparate lassen sich auf Grund spektroskopischer Daten und auf Grund von Testversuchen ihrer Chlorierungsprodukte Aussagen machen. Vgl. unten.

Mit  $AgNO_3/CH_3COOH$  werden aus II 2 Cl, aus IV 1 Cl abgespalten, während I, III, V und VI inert sind: Tab. 2 und 3, lfd. Nr. 3.

Die Salpetersäureoxydation — 48 stdg. Kochen — führt nur im Falle der vier zuletzt genannten Addukte zu definierten Dicarbonsäuren der C-Zahl 9 oder 10: VIII, IX, formuliert in Tab. 2 und 3, lfd. Nr. 4. Zur Hydrierung vergleiche lfd. Nr. 5.

Die Umsetzung der Addukte I bis IV mit  $C_6Cl_6$  im Rohr bei 180° verläuft unter Bildung der Doppeladdukte XI und XIII, Formeln in Tab. 2 und 3, lfd. Nr. 6, und zwar entstehen aus I und II sowie III und IV jeweils identische Addukte gesicherter Konstitution [1, 4]. Diese Versuche beweisen ebenfalls die Isomerisierung von II zu I und von IV zu III: XI kann nur aus I (XIII nur aus III) durch nochmalige  $C_6Cl_6$ -Addition entstehen. Mit dem Studium der Umsetzung von  $C_6Cl_6$  mit II<sup>6)</sup> unter milderer Bedingungen zwecks Isolierung von Dodecachlor-*tri*-cyclopentadien, einem Chlorderivat des 1. 4. 5. 8-Bis-methylen-1. 2. 3. 4. 5. 8. 9. 10-octahydro-(cyclopentadieno (1', 3')-1', 2': 2. 3-naphthalins (X) sind wir beschäftigt. Die erste Diskussion der Formel X ist 1951 erfolgt [1].



- 5) bzw. M 410 -Analoge-liefernden  
6) sowie mit der Untersuchung des reaktiven Verhaltens der Doppelbindung des Bicyclohepten-Systems von II

Tabelle 2: Über das reaktive Verhalten von 3 C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>-Isomeren

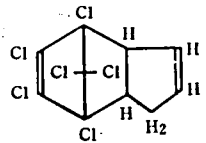
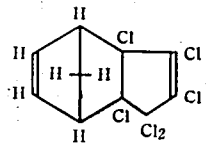
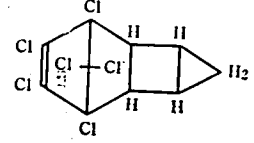
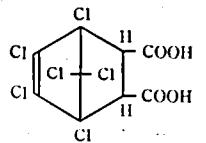
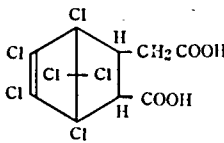
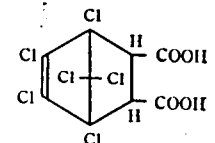
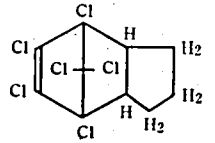
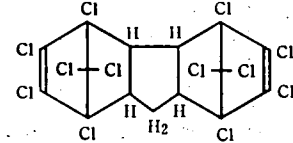
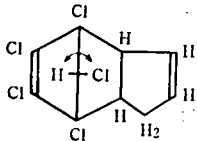
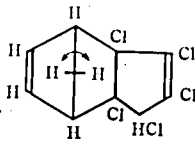
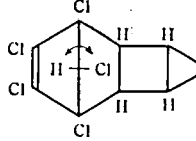
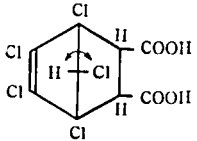
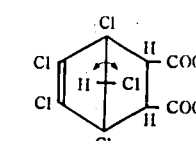
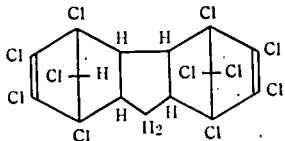
Lfd. Nr.	Behandlung mit	 I, Schmp, ab 155° [1]	 II, Schmp, ab 158°	 V, Schmp, 164° [7]	Literatur zur Methodik
1	Phenylazid	keine Reaktion	Bildung eines Dihydro-triazolderivates	keine Reaktion	[3]
2	aktiviertem Zn-staub	keine Reaktion	Cl-Abspaltung	keine Reaktion	[5]
3	AgNO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> COOH	keine Reaktion	Abspaltung von 2 Cl	keine Reaktion	[5, 4]
4	konz. HNO <sub>3</sub> isolierte Oxydationsprodukte	  VIII, Schmp. 232° IX, Schmp. 200°	keine definierten Säuren der C-Zahl 9 oder 10	 VIII, Schmp. 232°	[4]
5	H <sub>2</sub> an verschiedenen Katalysatoren H <sub>2</sub> -Verbrauch: isoliertes Produkt	2H  Schmp. ab 172°	>2H HCl nachgewiesen	keine H <sub>2</sub> -Aufnahme V unverändert zurückgewonnen	[5, 7, 8]
6	C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> im Rohr (180°)	Bildung des Doppeladduktes C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub>  XI, Schmp. 298~304°	keine Reaktion	[1, 2]	

Tabelle 3: Über das reaktive Verhalten von 3 C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>5</sub>-"Isomeren"

Lfd. Nr.	Behandlung mit	 III, Schmp. ab 145°	 IV, Schmp. ab 130°	 VI, Schmp. 123~130°
1	Phenylazid	keine Reaktion	Bildung eines Dihydrotriazolderivates	keine Reaktion
2	Zn-staub, aktiviert	keine Reaktion	Cl-Abspaltung <sup>L</sup>	keine Reaktion
3	AgNO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> COOH	keine Reaktion	Abspaltung von 1 Cl	keine Reaktion
4	konz. HNO <sub>3</sub> isoliertes Oxydationsprodukt	 XII, Schmp. 184°	keine definierten Säuren der C-Zahl 9 oder 10	
5	H <sub>2</sub> an verschiedenen Katalysatoren H <sub>2</sub> -Verbrauch	2H	> 2H	keine H <sub>2</sub> -Aufnahme
6	C <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> im Rohr (180°)	Bildung des Doppeladduktes C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>11</sub>  XIII, Schmp. 285°		keine Reaktion

Beschrieben worden ist bisher das Hexachlorderivat (Cl in Stellung 5. 6. 7. 8. 11. 11): Hexachlor-tri-cyclopentadien, das sich mit HNO<sub>3</sub> zur 4. 5. 6. 7. 10. 10 -Hexachlor-4. 7-methylen-2. 3. 4. 7. 8. 9-hexahydro-inden-dicarbonsäure (1. 3), Schmp. 268 ~270° oxydieren lässt [15].

Die Stabilität der synthetisierten Addukte nimmt beim Erhitzen in propylalkoholischer KOH wie folgt ab: XIII, III > IV. XI, I > II. Interessant ist auch das Verhalten von I und II in fl. NH<sub>3</sub>: Eine ca. 2 Jahre lang aufbewahrte Acetonlösung von II in fl. NH<sub>3</sub> (angesetzt im Januar 1961) zeigte Cl-Abspaltung, während die entsprechende I-Lösung völlig stabil blieb [16].

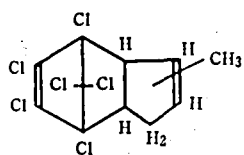
Die mit Chlorierungsprodukten von I bis IV angestellten Petrischalenfilmtest-Versuche bestätigen die eingangs mitgeteilten Beobachtungen: Nur bei der Chlorierung von I und III, Addukten mit intaktem Hexa-bzw. Pentachlor-bicyclohepten-System, entstehen insektizid stark wirksame

Präparate: Tab. 1, lfd. Nr. 2 und 5 (1~6). Die Tatsache, dass II-Chlorierungsprodukte im Vergleich dazu wesentlich inaktiver und damit praktisch M 410-frei sind, z. B. Tab. 1, lfd. Nr. 7, spricht für den hohen Reinheitsgrad der isolierten II-Addukte; I-haltige II-Präparate würden stärkere insektizide Wirksamkeit aufweisen.

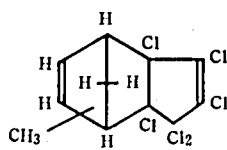
Bei der Herstellung von M 410 und analogen Verbindungen mit Insektizidcharakter ist auf Grund dieser Ergebnisse darauf zu achten, dass die der Chlorierung unterworfenen Grundaddukte thermisch so vorbehandelt sind, dass maximal Komponenten mit Cl-substituiertem Bicyclohepten-System vorliegen. Dieser Hinweis dürfte allerdings mehr den Laborchemiker als den Techniker angehen; in der Industrie werden die zur Chlorierung eingesetzten Grundaddukte automatisch thermisch stark beansprucht. Unsere früheren Untersuchungen über den Einfluss von Molverhältnis, Lösungsmittel, Temperatur und anderen

Faktoren auf die Ausbeute an Grundaddukt behalten ihre Gültigkeit, da wir die Reaktionsprodukte von jeher hinreichend erhitzt haben, auch wenn nicht in jeder Versuchsbeschreibung darauf hingewiesen worden war. Der II-Gehalt von  $C_6Cl_6$ - $C_5H_6$ -Umsetzungsprodukten liegt nach quantitativen Bestimmungen mit Hilfe der  $AgNO_3/CH_3COOH$ -Methode bei 20~25%, wenn man bei Temperaturen von 50~80° gearbeitet und auch beim Reinigen nicht höher erhitzt hat.

Im Anschluss an diese Untersuchungen prüften wir die Frage, ob  $C_6Cl_6$  auch gegenüber substituierten Cyclopentadienen als *Philodien* fungieren kann. Als Beispiel wählten wir die früher beschriebenen [1], rel. gut kristallisierenden Addukte aus  $C_6Cl_6$  und Methyl- bzw. Dimethylcyclopentadien. Aus den Mutterlaugen des zuerst genannten Addukts konnten wir nach Abtrennung der Hauptmenge von  $\alpha$ -Methyl-4.5.8.9.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (XIV) mittels Chromatographie Fraktionen erhalten, die — entsprechend der Konstitution XV — ein II-analoges Verhalten zeigten: Im Gegensatz zu XIV — Bildung des Dihydrotriazolderivates, Cl-Abspaltung unter dem Einfluss von  $AgNO_3/CH_3COOH$  und anderen Reagenzien. XIV nimmt bei der katalyt. Hydrierung 2 H auf, während XV unter HCl-Abspaltung mehr H verbraucht.



XIV



XV

Die früher von uns getroffene Feststellung, dass  $C_5H_6$  und Substitutionsprodukte gegenüber  $C_6Cl_6$  immer als *Philodiene* reagieren, bezieht sich nur auf die in jenen Arbeiten beschriebenen Addukte der I-Reihe, kann jedoch, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, nicht verallgemeinert werden. Die Addukte aus  $C_6Cl_6$  und Cyclopentadien-Substitutionsprodukten, die Vf. mit B. E. Grabitz in Tab. 1 [1] einer zusammenfassenden Darstellung aus dem Jahre 1959 beschrieben hat, enthalten nur Komponenten der I-Reihe: Mit  $AgNO_3/CH_3COOH$  oder aktiv. Zn-staub konnte aus keinem dieser Addukte Halogen abgespalten werden.

Zur weiteren Stütze der Konstitution von II sowie auch zur Bestimmung seiner Konfiguration haben wir Dipolmomentmessungen mit II und geeigneten Derivaten, vor allem einem  $Cl_7$ -Derivat angestellt. Über diese Versuche wird gemeinsam mit F. D. Grabitz berichtet werden.

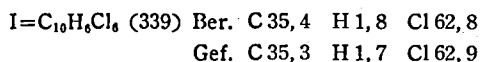
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie sowie den Farbwerken HOECHST sei für die Förderung dieser im August 1962 experimentell abgeschlossenen Untersuchungen bestens gedankt. Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind zuerst am 10. 9. 62 in S. Paolo vorgetragen worden.

### Experimenteller Teil

Die in Tab. 1 zusammengestellten Werte (Mittel aus je 15 Testversuchen) sind mit Hilfe der Petrischalenfilmtest-Methode bestimmt worden, die Vf. in früheren Veröffentlichungen behandelt hat: *Pharmaz.* 3, 508 (1948); *Z. angew. Entomol.* 31, 431 (1948); 38, 105 (1955) u. a.

Zur Methodik der in Tab. 2 und 3 angegebenen Versuche sei im wesentlichen auf die in der letzten Spalte der Tabellen aufgeführten Zitate verwiesen. Die Originalarbeiten enthalten auch Einzelheiten über die Eigenschaften und Charakterisierung der Oxydations- und Hydrierungsprodukte.

4. 5. 6. 7. 10. 10-Hexachlor-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-tetrahydro-inden (I), hergestellt aus  $C_6Cl_6$  und  $C_5H_6$  gemäss *Mh. Chem.* 83, 810 (1952). Das auch der Entfernung von restlichem  $C_6Cl_6$  dienende Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 160° ist für die Isomerisierung von II zu I vorteilhaft. Reines, aus 90% igem Äthanol umkristallisiertes I schmilzt ab 155° und liefert bei der Addition von Chlorjod ein scharf schmelzendes Derivat vom Schmp. 132°: *Mh. Chem.* 91, 32 (1960) und [7].



Ein ca. 85% I und ca. 15% II enthaltendes Hexachlor-*di*-cyclopentadien-Präparat lässt sich nach der vom Vf. in der *Österreich. Apotheker-Ztg.* 6, 250 (1952) angegebenen Vorschrift erhalten. Das dort beschriebene Produkt war ausdrücklich als Hexachlor-*di*-cyclopentadien der Summenformel  $C_{10}H_6Cl_6$  (und nicht als I) bezeichnet worden.

4. 5. 6. 7. 10-Pentachlor-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-

tetrahydro-inden (III), hergestellt aus  $C_5HCl_5$  und  $C_5H_6$  gemäss *Mitt. Physiol. chem. Inst.* R 11 und R 13, Oct. und Dez. 1947 sowie [5]. Reines III schmilzt nach Umkristallisieren ab  $145^\circ$ .

III =  $C_{10}H_7Cl_5$  (305) Ber. C 39,5 H 2,3 Cl 58,2  
Gef. C 39,5 H 2,2 Cl 58,3.

x-Methyl-4.5.6.7.10.10-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (XIV), synthetisiert aus  $C_5Cl_6$  und x-Methylcyclopentadien, auf  $150^\circ$  nacherhitzt und bei 0,35 mm zwischen  $118^\circ$  und  $125^\circ$  destilliert. Vgl. *Mh. Chem.* 91, 33 (1960). XIV schmilzt ab  $42^\circ$ .

XIV =  $C_{11}H_8Cl_6$  (353) Ber. Cl 60,3 Gef. 60,2

1.1.2.3.8.9-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (II), isoliert nach Abtrennung des Hauptanteils von I aus den alkoholischen Mutterlaugen von  $C_5Cl_6$ - $C_5H_6$ -Addukten, die bei  $50\sim 80^\circ$  hergestellt worden sind, durch Säulenchromatographie an Kieselsäure ähnlich wie Vf. es zur Trennung von Hepta-Isomeren beschrieben hat: *Liebigs Ann. Chem.* 580, 191 (1953). Das reine II-Präparat beginnt bei  $158^\circ$  zu schmelzen.

II =  $C_{10}H_6Cl_6$  (339) Ber. C 35,4 H 1,8 Cl 62,8  
Gef. C 35,5 H 1,9 Cl 62,6

33,9mg II spalten mit  $AgNO_3/CH_3COOH$  7,2mg Cl ab, d. h. 2 Cl aus der  $CCl_2$ -Gruppe des Cyclopentenringes.

VII =  $C_{16}H_{11}N_3Cl_6$  (458) N Ber. 9,2 Gef. 9,1

1.2.3.8.9-Pentachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (IV), isoliert nach Abtrennung der Hauptmenge von III aus den alkohol. Mutterlaugen von  $C_5HCl_5$ - $C_5H_6$ -Addukten, die bei Herstellung und Aufarbeitung nicht über  $80^\circ$  erhitzt worden sind, analog vorstehendem Versuch.

IV =  $C_{10}H_7Cl_5$  (305) Ber. C 39,5 H 2,3 Cl 58,2  
Gef. C 39,6 H 2,4 Cl 58,1

30,5 mg IV spalten mit  $AgNO_3/CH_3COOH$  3,8 mg Cl ab, d. h. 1 Cl aus der  $CHCl$ -Gruppe.

$C_{16}H_{12}N_3Cl_5$  (323,5) N Ber. 12,9 Gef. 12,4

x-Methyl-1.1.2.3.8.9-hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (XV) analog vorigen.

XV =  $C_{11}H_8Cl_6$  (353) Cl Ber. 60,3 Gef. 60,5

35,3mg XV spalten mit  $AgNO_3/CH_3COOH$  7,4mg Cl ab. Die  $CH_3$ -Gruppe befindet sich nicht in 10-Stellung.

1.2.3.4.5.6.7.8.14.14.15.15-Dodecachlor-1.4; 5.8-bis-methylen-1.4.5.8.10.11.12.13-octahydro-

fluoren (XI) synthetisiert aus I bzw. II im Rohr bei  $180^\circ$  gemäss *Mh. Chem.* 83, 812 (1952).

XI vom Schmp.  $298\sim 304^\circ$  aus I

=  $C_{15}H_6Cl_{12}$  (612) Ber. C 29,5 H 1,0 Cl 69,6  
Gef. C 29,9 H 1,1 Cl 69,8

XI vom Schmp.  $297\sim 304$  aus II

=  $C_{15}H_6Cl_{12}$  (612) Gef. C 29,6 H 1,2 Cl 69,7

Das Endecachlor-Analoge von XI (XIII) wurde aus  $C_5Cl_6$  und III bzw. IV im Rohr bei  $180^\circ$  analog *Mh. Chem.*, 83, 812 (1952) synthetisiert. Vgl. auch [4].

XIII vom Schmp.  $285^\circ$  aus III

=  $C_{15}H_7Cl_{11}$  (577,5) Ber. Cl 67,2  
Gef. Cl 67,0

XIII vom Schmp.  $285^\circ$  aus IV

=  $C_{15}H_7Cl_{11}$  Gef. Cl 67,0

Zur Gewinnung von V vgl. l. c. [7].

Über die IR-Spektren der hier und früher beschriebenen  $C_5Cl_6$ -Addukte ist in *Mitt. XXXI* der Reihe "Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen" berichtet worden. IR-spektroskopische Untersuchungen, die andere Autoren zur Auffindung von II geführt haben, stehen in Übereinstimmung zu unseren Ergebnissen [17].

#### Literatur

- [1] Riemschneider, R., *Z. Naturforsch.* 6b, 395 (1951); *Mh. Chem.* 83, 802 (1952); *Mh. Chem.* 91, 22 (1960).
- [2] Riemschneider, R. und Kühnl, A., *Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln* R 11, Okt. 1947; *Ref. C. A.* 49, 8216. Nochmals veröffentlicht in: *Mh. Chem.* 86, 879 (1955).
- [3] Alder, K. und Stein, G., *Liebigs Ann. Chem.* 485, 211 (1931).
- [4] Riemschneider, R., *Chem. Ber.* 89, 2697 (1956); *Proceedings X. Internat. Congr. Entomol. (Montreal)* 2, 229 (1956) und *Mitt. X*, l. c. [5].
- [5] Riemschneider, R., *Mitt. X der Reihe "Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen"* 1953.
- [6] *US Patent 2799685*; *Z. Naturforsch.* 17 b, 585 (1962).
- [7] Riemschneider, R. und Lange, H., *Z. Naturforsch.* 14b, 820 1959; *Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln* R 18, Juni 1948. Nochmals veröffentlicht in *Z. angew. Entomol.* 48, 305 (1961).
- [8] Riemschneider, R., *Z. Naturforsch.* 17 b,



- 723 (1962).
- [9] Prill, E. A., *J. Amer. chem. Soc.* 69, 62 (1947).
- [10] Rohwer, S. A., *Rundschreiben vom 7. 2. 1949 über Heptachlor.*
- [11] *Brit. Patent 699372*; C. A. 1955, 2513.
- [12] *US Patent 2635977*; C. A. 1954, 2769; *Brit. Patent 714688*; C. A. 1956, 401.
- [13] *US Patent 2676132*; C. A. 1954, 8474; *US Patent 2717851*; C. A. 1956, 2914.
- [14] Riemschneider, R., *Chim. et Ind. (Paris)* 64, 695 (1950).
- [15] Riemschneider, R. und Kirstein, D., *Mh. Chem.* 91, 1033 (1960).
- [16] Riemschneider, R., *Z. Naturforsch.* 16b, 1 (1961).
- [17] Livar, M., Kluchó, P. und Paldan, M., *Terathedron* 3, 142 (1963).

The Log Dosage-Probit Mortality Curve in Genetic Researches of Insect Resistance to Insecticides. Masuhisa TSUKAMOTO (Department of Genetics, Osaka University Medical School, Osaka, Japan). Received Oct. 31, 1963. *Botyu-Kagaku*, 28, 91, 1963.

14. 殺虫剤抵抗性の遺伝と薬量-死亡率曲線 塚本増久(大阪大学医学部遺伝学教室)38. 10. 31 受理

一般にミュータントを利用して詳細な遺伝学的分析をおこなうことができない種々の昆虫において殺虫剤抵抗性の遺伝をしらべる場合には、交配実験によつて生じた子孫の抵抗性レベルを測定し、その薬量死亡率関係から遺伝様式を推定しなければならないが、そのデータの解釈のしかたは従来必ずしも充分であるとはいえなかつた。すなわち、これらの子孫は種々の抵抗性レベルの異なつた個体が分離してくるはずであるので一種の混合集団であるとみなすことができる。このような観点から、種々の遺伝様式をモデルとして用いてその薬量死亡率プロビット曲線の形状を追求した。その結果、抵抗性遺伝子の数のみならず、抵抗性レベルに關しての遺伝子の性質や遺伝子相互間の交互作用などによつてもプロビット曲線の形は著しく影響をうけることが示された。このことから、逆にF<sub>2</sub>世代におけるプロビット曲線の形だけから簡単に遺伝様式を知ることが容易ではないことがいえる。また野外の多くの昆虫集団の場合も、遺伝学的には不均質な混合集団であると考えられるので、その抵抗性レベルを表現するにはプロビット曲線全体を用いるのが望ましく、本来均質集団にしか適用できない回帰直線を安易に使用すべきではないことを強調したい。

The insecticide resistance is an invisible genetic character and is recognizable only after toxicological tests were performed with an appropriate dose of an insecticide which can separate resistant phenotypes from susceptible ones. In order to investigate the mode of inheritance of insecticide resistance in insects, therefore, somewhat indirect and inferential methods have usually been employed because susceptible individuals cannot produce their progeny after insecticidal treatment. The most familiar method is an interpretation of toxicological data, such as the dosage-mortality relation, obtained with progeny of crossing experiments between genetically unmarked strains of which insecticide susceptibilities are much different. When the difference between the degree of resistance of parental strains or between the resistant segregant and the susceptible segregant is large enough to be distinguished each genotype

or phenotype for the resistance character among the F<sub>2</sub> progeny of the crosses between susceptible (S) and resistant (R) strains or backcross progeny of the F<sub>1</sub> hybrids to either parent strains, one might easily find out an appropriate diagnostic dose or doses. Log dosage-probit mortality regression lines (hereafter, briefly ld-p lines as proposed by Hoskins and Gordon<sup>4)</sup>) for each genotype are usually more or less overlapping to each other in their ranges of dosage. When the ld-p line for the F<sub>2</sub> progeny of the S×R crosses was interpreted as if it were a straight line with a more gentle slope and no clear cut diagnostic dose was available, most of the toxicologists have used to infer that the resistance character was inherited as if a complicated multifactorial genetic system. Results based on increasing doses or scalar doses sometimes mislead investigators to an incorrect conclusion on the mode of inheritance, although