

Beiträge zur ökologischen Chemie XVIII †
PHOTOUMLAGERUNG DER KOMPONENTEN DES TECHNISCHEN
CHLORDANS

L. Vollner, W. Klein, F. Korte
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn;
Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlenforschung mbH München.

(Received in Germany 9 June 1969; received in UK for publication 19 June 1969)

Nach Angaben einer Herstellerfirma hat technisches Chlordan die folgende Zusammensetzung:

γ -Chlordan	24 %	I
α -Chlordan	19 %	II
Heptachlor	10 %	IV
Nonachlor	7 %	VIII
Chlorden	2 %	VI

weitere Verbindungen in kleineren Mengen.

Chlordan ist ein Insektizid mit beachtlicher Bedeutung im landwirtschaftlichen Pflanzenschutz. Zur Aufklärung der chemischen Veränderung dieses persistenten Insektizids nach der Anwendung sind neben dem Metabolismus in Organismen ¹⁾ die Reaktionen in der Atmosphäre bzw. auf Pflanzen durch atmosphärische Einflüsse zu untersuchen, was zumindest teilweise für Dieldrin bereits erfolgt ist ^{2, 3)}.

Nachdem durch sensibilisierte UV-Bestrahlung Photoisomere der Chlordan-Komponenten ^{†)}, außer für γ -Chlordan und Nonachlor, in guter Ausbeute in präparativem Maßstab zugänglich sind und die Strukturen der erhaltenen Verbrückungsprodukte aufgeklärt sind ⁴⁾, wurde die photochemische Veränderung der gleichen Produkte bei UV-Bestrahlung in fester Phase in

†) Substanzen der Velsicol Corp., Benutzung der Nomenklatur nach AOAC.

Luft, sowie gelöst in wasserhaltigen Medien untersucht. Obwohl diese Reaktionsbedingungen sicherlich keine gute Simulation der Umwelt darstellen, sollten sie jedoch zu den Produkten führen, die in der Umwelt als Photoprodukte zu erwarten sind.

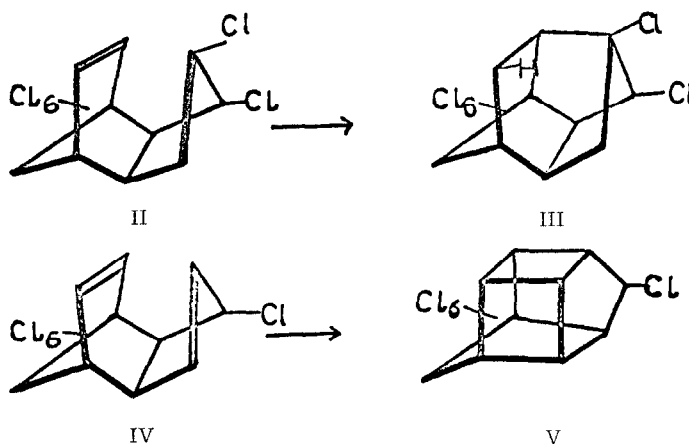
Die Festkörperbestrahlung in Luft erfolgte ohne Filter mit einem Strahler Vycor 2537 Å, 500 V, 220 mA (Gränzel). In Lösung ($H_2O : MeOH 1 : 1$ und $H_2O : Dioxan 2 : 3$) wurde mit Pyrex-Filter und einer Lampe HPK 125 (Philips) gearbeitet.

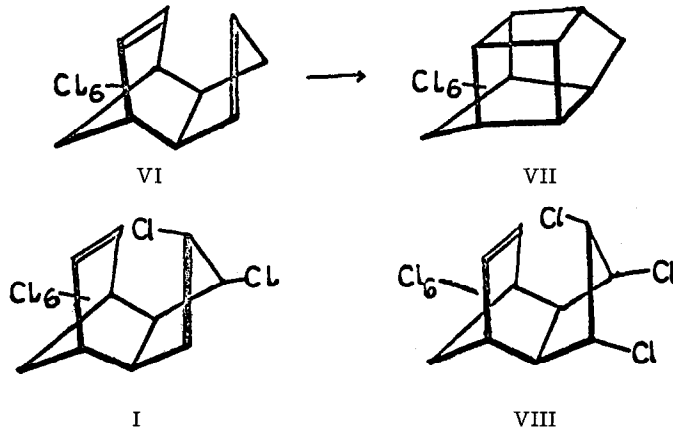
Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der bisher erhaltenen Ergebnisse:

Substanz	% Photoprodukte bei Bestrahlung					
	als Film		in $H_2O/MeOH$		in $H_2O/Dioxan$	
	verbrückt	andere	verbrückt	andere	verbrückt	andere
γ -Chlordan	5-10					
α -Chlordan	29	40	35	6	19	20
Heptachlor	48	43	38	52	7	81
Chlorden	15	60	11	8		
Nonachlor	(20)	24			(5)	9

% bezogen auf eingesetzte Komponente

Die Identifizierung der verbrückten Photoumlagerungsprodukte erfolgte durch DC- und GLC-Vergleich mit den aus der sensibilisierten Bestrahlung erhaltenen Substanzen ⁴⁾ sowie zum Teil durch Vergleich der IR-Spektren.





Für γ -Chlordan (I) konnte unter keiner der angewandten Versuchsbedingungen eine Photo-reaktion nachgewiesen werden, auch nicht bei Bestrahlung in Sauerstoffatmosphäre (lediglich 5-10 % Zersetzung). α -Chlordan (II) wurde bei Festkörperbestrahlung in 16 - 20 Stunden zu 65 - 69 % umgesetzt. In Wasser-Methanol betrug der Umsatz in 36 Stunden 38 - 41 %, in Wasser-Dioxan in 16-20 Stunden 38 - 40 %. Der Heptachlorumsatz betrug bei Festkörperbestrahlung in 16 - 20 Stunden 90 %, in Wasser-Methanol in 36 Stunden 90 %, in Wasser-Dioxan in 16 Stunden 88 %.

Chlorden (VI) zeigte bei der Bestrahlung im festen Zustand in 16 Stunden eine Veränderung zu 74 - 76 %, in Wasser-Methanol in 16 Stunden 28 - 30 %.

Nonachlor (VIII) wurde bei sensibilisierter Bestrahlung in Lösung nicht umgesetzt. In Luft führte auch die Festkörperbestrahlung zu keinem Photoprodukt, während in Sauerstoffatmosphäre innerhalb 20 Stunden mindestens 5 Substanzen in einer Gesamtausbeute von mehr als 40 % erhalten wurden, die in ihrer Struktur noch nicht eindeutig aufgeklärt sind. Über die Identifizierung der weiteren Bestrahlungsprodukte, die unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen erhalten wurden, werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Literatur:

1. Metabolismus. Zusammenfassung in: Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band I; W. Klein, F. Korte, Metabolismus von Chlorkohlenwasserstoffen, Springer-Verlag, Heidelberg, im Druck.
2. J. Roburn, Chem. + Ind. 1963, 1555; Robinson et al., Bull. Environm. Cont. Toxicol. 1, 127 (1966).
3. G. L. Hendersen, D. G. Crosby, J. Agr. Food Chem. 15, 888 (1967).
4. M. Fischler, Dissertation Bonn, 1969.
- 4 17. Mitteilung: I. Weisgerber, W. Klein, F. Korte, Liebigs Ann. d. Chemie, im Druck