

BEITRÄGE ZUR ÖKOLOGISCHEN CHEMIE XXXII

Photochemische Reaktionen des Endosulfans in Lösung

G. Schumacher, W. Klein und F. Korte

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

und Institut für ökologische Chemie

der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung m. b. H. München

(Received in Germany 5 May 1971; received in UK for publication 17 May 1971)

Im Rahmen der Untersuchung des Schicksals halogenhaltiger Pestizide wurden Versuche über das Verhalten von Endosulfan bei UV-Bestrahlung durchgeführt.

Endosulfan wird in dem Handelspräparat Thiodan^R eingesetzt und liegt in zwei Isomeren vor, deren Strukturen bekannt sind^{1, 2, 3}). Bei der Synthese aus Endodiol und Thionylchlorid^{4, 5}) entsteht zu etwa 70 % das α - und zu 30 % das β -Isomere (I, II).

Die Bestrahlungen von α - und β -Endosulfan wurden mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe (125 Watt) und Pyrexfilter ($\lambda > 300$ nm) durchgeführt, d. h. mit Wellenlängen analog dem UV-Anteil im Sonnenlicht.

Das in n-Hexan als Lösungsmittel aus α -Endosulfan erhaltene Reaktionsprodukt III sowie die aus der Bestrahlung von β -Endosulfan in Dioxan/Wasser entstandenen Produkte I und IV wurden dünnschicht- und säulenchromatographisch getrennt.

Bei der Bestrahlung von β -Endosulfan in n-Hexan konnte keine Reaktion nachgewiesen werden.

Die Identität des aus der Bestrahlung in Dioxan/Wasser erhaltenen Reaktionsprodukts I mit dem α -Isomeren wurde durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren sichergestellt. Die Strukturen der Photoprodukte III und IV wurden aus dem Reaktionsverlauf und den Spektren abgeleitet. Die Stellung des Protons an der Dichlormethylenbrücke in IV bleibt einer weiteren Klärung vorbehalten.

The

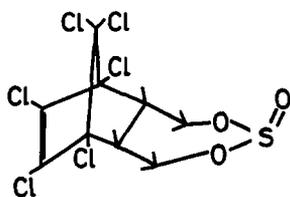
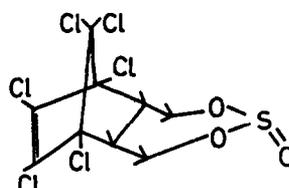
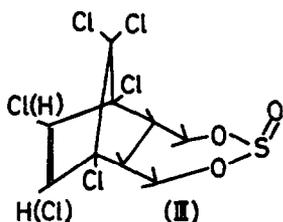
3 H

2 H

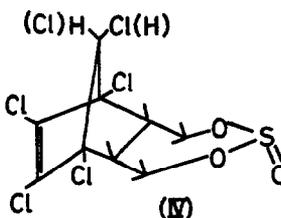
5.4

eth

the

(I) α -Endosulfan
(endo-syn-Struktur)(II) β -Endosulfan
(endo-anti-Struktur)

(III)



(IV)

1.

2.

3.

4. Identifizierung mittels NMR-, IR- und MassenspektrenSubstanz III

5.

Das NMR-Spektrum der Verbindung III unterscheidet sich von dem des α -Thiodans durch das Singulett bei $\tau = 3,8$. Der Vergleich der τ -Werte und Kopplungskonstanten des übrigen Spektrums zeigt völlige Identität mit dem des α -Thiodans.

6.

Das IR-Spektrum von III zeigt folgende Unterschiede zu dem des α -Thiodans:

7.

Bei 3080 cm^{-1} findet sich eine C=C-H-Valenzschwingung. Die C=C-Doppelbindungsbande bei 1600 cm^{-1} verschiebt sich nach kürzeren Wellenlängen ⁷⁾ (1580 cm^{-1}).

8.B

Aus dem Massenspektrum ergibt sich ein Molekulargewicht von 370. Die Intensitätsverhältnisse der Peaks $M:M+2:M+4 = 63:100:64$ beweisen, daß im Molekül 5 Chloratome enthalten sind. Die weiteren wichtigsten Fragmentierungen sind wie folgt:

Bei m/e 335: $M - \text{Cl}$ (mit 4 Chlor)

Bei m/e 322: $M - \text{SO}$ (mit 5 Chlor)

Bei m/e 303: (mit 5 Chlor)

Bei m/e 287: $M - \text{SO}$ (mit 4 Chlor)

Substanz IV

Das NMR-Spektrum der Verbindung IV weist gegenüber dem des β -Thiodans ein Singulett bei $\tau = 5,05$ auf. Das Gerüst ändert sich kaum. Die geminale Kopplungskonstante zwischen den Methylprotonen beträgt 16,8 Hz, die vicinale Kopplungskonstante bleibt sehr klein, wie es auch beim β -Thiodan der Fall ist. Dieses Singulett wird aus der Integrationskurve erkannt.

Das IR-Spektrum von IV unterscheidet sich von dem des β -Thiodans durch eine zusätzliche C-H-Valenzschwingungsbande bei 3007 cm^{-1} . Die übrigen Banden sind wie folgt: Bei 2940 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} finden sich C-H-Valenzschwingungen, bei 1597 cm^{-1} eine C-C-Valenzschwingung, bei 1454 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} -CH₂-Deformationsschwingungen. Im Fingerprint-Bereich sind die Spektren von IV und β -Thiodan kaum unterschiedlich.

Aus dem Massenspektrum ergibt sich ein Molekulargewicht von 370. Die Intensitätsverteilung der Peaks M, M+2 und M+4 ist 63:100:64, die Verbindung enthält also 5 Chloratome.

Beschreibung der Versuche

Bestrahlung von I in n-Hexan:

1 g α -Thiodan in 200 ml n-Hexan wurden 233 h bestrahlt. Nach der Hälfte der Reaktionszeit trat keine merkliche Veränderung der gaschromatographisch untersuchten Proben mehr ein.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand auf einer Säule mit 300 g Kieselgel mit Cyclohexan getrennt.

Bestrahlung von II in Dioxan/Wasser:

1 g β -Thiodan wurde in Dioxan/Wasser (10:7; 300 ml:210 ml) 100 h bestrahlt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand auf einer Säule mit 300 g Kieselgel mit CCl₄/MeOH (200:1) getrennt.

Dünnschichtchromatographie:

Kieselgel auf 5 x 20 cm-Platten, bei 110° aktiviert. Zur Trennung von III wurde als Laufmittel Cyclohexan verwendet (4 x Entwickeln), für die Trennung von I und IV eignete sich als Laufmittelsystem eine Mischung von CCl₄/MeOH (200:1). Anfärbung: Lösung von 0,5 g Diphenylamin in 100 ml EtOH, mit UV-Lampe belichtet⁸⁾.

Säulenchromatographie:

Adsorptionsmittel: Kieselgel (0.05 - 0.2 bzw. 0.08). Eluiert wurde mit den für die Dünnschichtchromatographie benutzten Laufmittelsystemen. Die Fraktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Einheitlichkeit untersucht.

Literaturverzeichnis

- 1) L. Vollner, H. Parlar, W. Klein und F. Korte
XXXI. Mittlg. Photoreaktionen der Komponenten des technischen Chlordans
Tetrahedron 27, 501-509 (1971)
- 2) R. Riemschneider und V. Wuscherpfennig
Z. f. Naturforschung 17b, 516 (1962)
- 3) R. Riemschneider und J. C. Hilscher
Z. F. Naturforschung 17b, 523 (1962)
- 4) S. E. Forman, A. J. Durbetaki, M. V. Cohen und R. A. Olofson
J. Org. Chem. 30, 169 (1965)
- 5) H. Frensch und H. Goebel, DBP 960 989 (1957)
- 6) H. Frensch und H. Goebel, DBP 1 015797 (1957)
- 7) H. G. Nagl, Dipl. Arbeit Univ. Bonn 1970
- 8) H. Parlar, Dipl. Arbeit Univ. Bonn 1970
- 9) V. M. Adamovic, Kem. Ind. Zagreb 15 (9) 533 (1966)