

BEITRÄGE ZUR ÖKOLOGISCHEN CHEMIE—XXXI¹

PHOTOREAKTIONEN DER KOMPONENTEN DES TECHNISCHEN CHLORDANS

L. VOLLNER, H. PARLAR, W. KLEIN und F. KORTE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn und
Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlenforschung, Schloss Birlinghoven

(Received in Germany 7 September 1970; Received in the UK for publication 24 September 1970)

Zusammenfassung—Die reinen Komponenten des technischen Chlordans wurden als fester Film in Luft, in Lösungsmitteln, in Gegenwart von Wasser und Luft und in der Gasphase im Bereich von 240–578 m μ bestrahlt. Ausser den bekannten Verbrückungsprodukten²⁻⁷ konnten weitere Hauptprodukte der photochemischen Reaktionen, vorwiegend Substanzen aus Entchlorierung und deren Verbrückungsprodukte, isoliert und mit Hilfe spektroskopischer Methoden identifiziert werden.

Abstract—The pure components of the technical chlordane were irradiated as solid film in air, in solvents, in the presence of water and air and in the gaseous phase within the range of 240–578 m μ . Besides the known bridged compounds further main products of the photochemical reactions were isolated and identified by means of spectroscopic methods. These products are mainly dechlorination products and their bridged compounds.

EINLEITUNG

ZUR Aufklärung des Schicksals dieses persistenten Insektizids nach der Anwendung und zur Abschätzung des Einflusses auf die Umweltqualität ist neben der Kenntnis der chemischen Veränderung in Organismen⁸ die Kenntnis von Reaktionen in der Atmosphäre bzw. auf Pflanzen unter atmosphärischen Einflüssen wesentlich, was z.B. für Dieldrin bereits teilweise veröffentlicht ist.^{2, 7, 9}

Es ist bekannt, dass die sensibilisierte Bestrahlung der Chlordan-Komponenten in guter Ausbeute im präparativen Massstab, ausser für *trans*-Chlordan und Nonachlor, zu verbrückten Produkten^{3, 5, 6} führt.

Untersuchte Substanzen waren die Komponenten des technischen Chlordans, nämlich *cis*-Chlordan (I), *trans*-Chlordan (VII), Heptachlor (X), Dihydroheptachlor (XVIII), Nonachlor (XV) und Chlorden (XXIV).

Die photochemischen Reaktionen wurden in fester Phase, in wasserhaltigen Medien und für Heptachlor auch in der Gasphase durchgeführt. Die Gasphasenreaktion wurde in Stickstoff-, Sauerstoff- und in Luftatmosphäre durchgeführt.

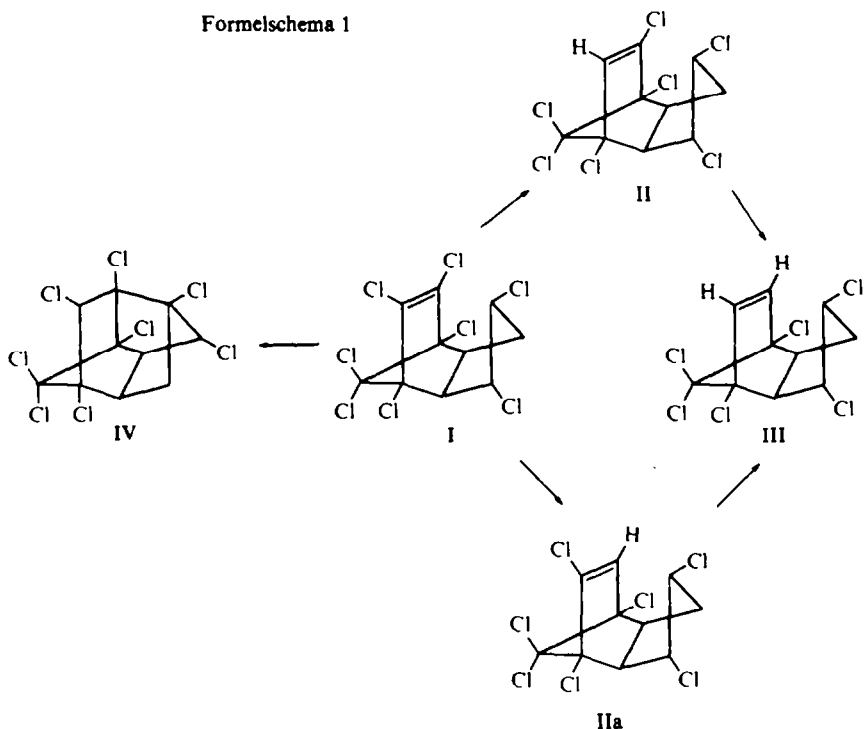
Bei den Lösungsmittelbestrahlungen wurden parallel Pyrex und Quarzfilter verwendet, um die Versuche bei verschiedenen Wellenlängen durchzuführen.

Die Bestrahlungszeiten wurden ebenfalls variiert, die Temperatur wurde, um Wärmeeffekte auszuschliessen, ständig unter 20° gehalten. Die Konzentration der Lösung wurde so gehalten, dass eine möglichst hohe Ausbeute gewährleistet war.

ERGEBNISSE

cis-Chlordan. Bei der Bestrahlung in der Pyrexapparatur in Wasser Dioxan (Wellenlängenbereich 300–578 m μ) und in festem Zustand ohne Filter isomerisierte *cis*-Chlordan (I) zu dem verbrückten Produkt IV.

Formelschema 1



Das IR-Spektrum der Verbindung war identisch mit dem des Photo-*cis*-Chlordans. Bei der durch den Quarzfilter (240–578 m μ) erfolgten Bestrahlung wurde die verbrückte Verbindung (IV) nur in geringer Ausbeute gebildet.

Es entstehen unter diesen Bedingungen auch weitere Substanzen. Nach 19-stündiger Bestrahlung war hauptsächlich die Verbindung III nachweisbar.

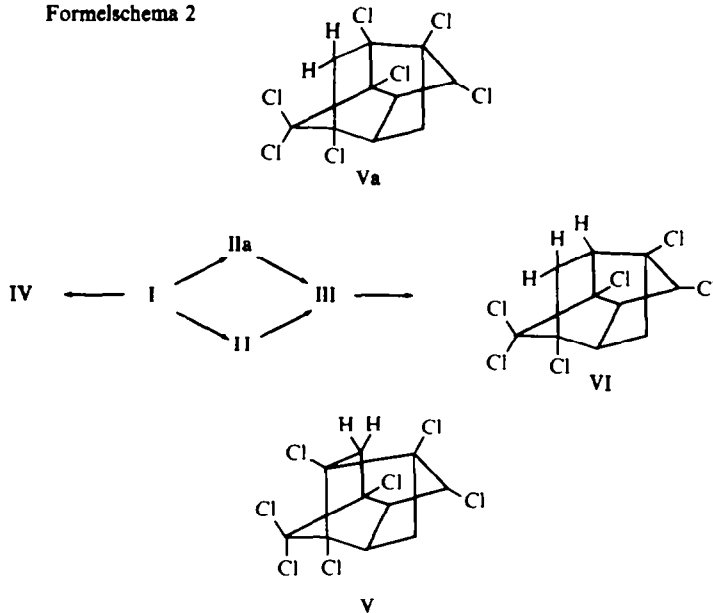
Die Verbindungen II, IIa wurden nur als Gemisch isoliert, deren IR-Spektrum bei 3085 cm⁻¹ C=C—H und bei 1590⁻¹ —C=C— Valenzschwingungen zeigt, das NMR-Spektrum Signale bei τ 3.7 (olefinisches Proton) τ 5.5 τ 5.85–6.6 (Multipletts). Ein Vergleich der NMR-Spektren von I und II zeigt, dass die Verbindung II das monoentchlorierte Derivat von I ist. Aus dem Massenspektrum ist ersichtlich, dass die Verbindungen 7 Chloratome besitzen und ein Molekulargewicht von 372 haben.

Das IR-Spektrum von III zeigt eine schwache Bande bei 1585 cm⁻¹. Bei kleineren Wellenzahlen stimmt das Spektrum mit dem der Verbindung II fast überein. III hat ein Molekulargewicht von 338 und 6 Chloratome. Eine Verschiebung von 34 Masseneinheiten gegenüber II zeigt, dass es sich um ein zweifach entchloriertes *cis*-Chlordan handelt.

Ein Versuch in Ligroin als Lösungsmittel mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254$) und Durchleiten der Luft führte zu den in Formelschema 2 gezeigten Substanzen.

Die Analyse wurde mit Hilfe einer Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kombination und dem Vergleich der Massenspektren durchgeführt. *trans*-Chlordan. Die Photolyse von *trans*-Chlordan (VII) mit Pyrex-Filter verlief negative. Die sensibilisierte Bestrahlung führte ebenfalls zu keinen Photoprodukten.

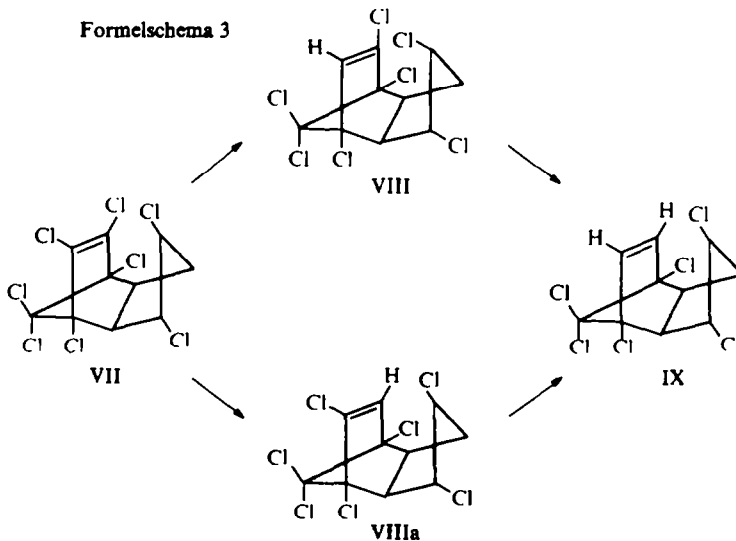
Formelschema 2



Bei weiteren Versuchen mit Quarzapparaturen konnten dagegen Umwandlungsprodukte isoliert und charakterisiert werden. Das Hauptprodukt (VIII oder VIIIa) hat im IR-Spektrum bei 3090 cm^{-1} —C=C—H und bei 1585 cm^{-1} —C=C— Valenzschwingungen. Das NMR-Spektrum zeigt ein olefinisches Proton. Das Gerüst blieb erhalten. Das Massenspektrum zeigt die Abspaltung von einem Chloratom (7 Chloratome, Molekulargewicht 372).

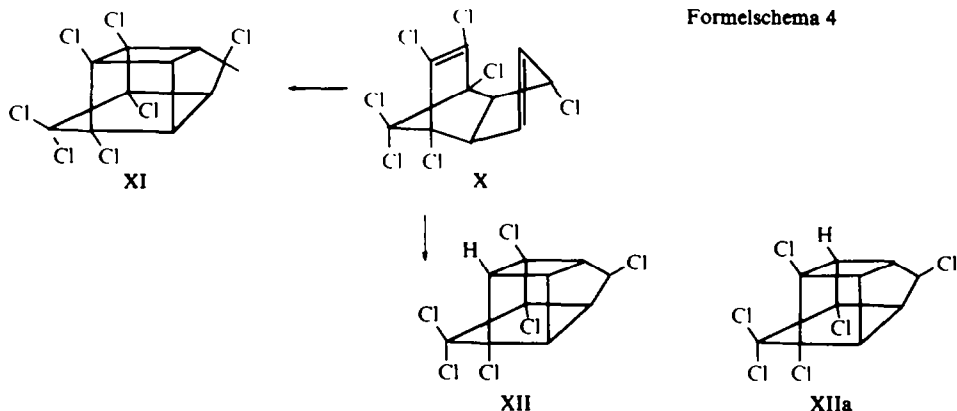
Das nach längerer Bestrahlung entstandene Photoprodukt (IX) zeigt im NMR zwei olefinische Protonen, und die zweifache Entchlorierung (Molekulargewicht 338) wird durch das Massenspektrum ersichtlich.

Formelschema 3



Heptachlor. Bei der Bestrahlung von Heptachlor (X) entstehen mehrere Umwandlungsprodukte die nach längerer Einwirkung von UV-Licht zur Bildung von nicht isolierbaren Harzen führen.

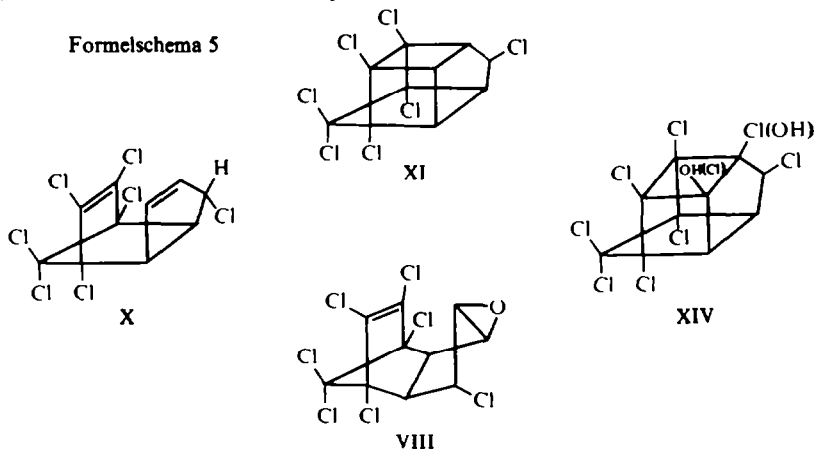
In fester Phase, als Film und in Wasser-Methanol entsteht als Hauptprodukt Photoheptachlor^{3,4} (XI).



In Wasser-Dioxan entsteht nach 16-stündiger Bestrahlung hauptsächlich die Verbindung XII, XIIa (Gemisch). Die monoentchlorierten Verbindungen konnten hier nicht isoliert werden, sollten aber eigentlich auch hier als Zwischenstufen auftreten.⁶

Das IR-Spektrum von XII bzw. XIIa zeigt starke —C—H Valenzschwingungen ($2890\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), keine Doppelbindungsbande. Durch das Massenspektrum wird ersichtlich, dass es sich hier um Verbrückungsprodukte handelt (6 Chloratome, Molekulargewicht 336).

Die Untersuchungen von Heptachlor (X) in der Gasphase (Formelschema 5) haben gezeigt, dass der UV-Anteil im Sonnenlicht in den unteren Schichten der Atmosphäre mit Wellenlängen von $290\text{ m}\mu$ zur Bildung des verbrückten Isomerisierungsprodukts (XI) von Heptachlor ausreicht. In höheren Atmosphärenschichten dagegen entstehen auch die Photoprodukte XIII und XIV.

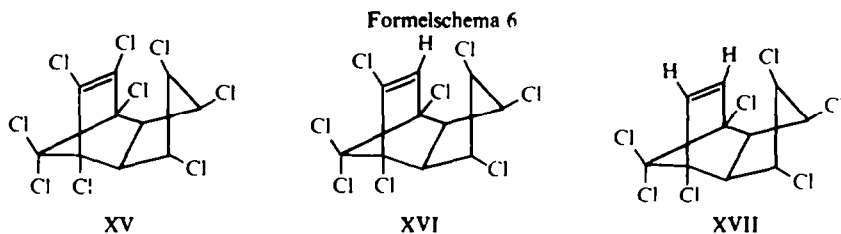


Die Entstehung des Heptachlorepoxids (XIII) und der Verbindung (XIV) aus Heptachlor zeigt, dass bei Heptachlor die nicht chlorierte Doppelbindung leicht angreifbar ist. Mit grosser Wahrscheinlichkeit entsteht XIV aus Heptachlorepoxid. Es ist denkbar, dass diese Reaktion über einen ionischen Reaktionsmechanismus verläuft.

Die Substanz XIV hat im IR-Spektrum bei 3300 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} —OH Valenzschwingungen, keine —C=C— Valenzschwingung, Molekulargewicht 420. Das Verhältnis der Intensitäten ($M:M + 2:M + 4$) zeigt, dass das Molekül 8 Chloratome enthält. Aus dem IR-Spektrum und dem MS-Vergleich ähnlicher Substanzen ist sichergestellt, dass XIV verbrückt ist. (Retro-Diels-Alder-Bruchstücke, besonders der Peak bei 270, sind sehr schwach). Wasserabspaltung (367) lässt auf die Existenz einer —OH Gruppe schliessen. Eindeutige Festlegung der Struktur ist wegen fehlendem NMR-Spektrum nicht möglich.

Nonachlor. Bei Bestrahlung von Nonachlor (XV) mit Pyrexfilter erfolgt keine Umsetzung. Die Bestrahlung mit Quarzfilter führt in 90%iger Ausbeute zu einem Produkt (XVI).

Verbindung XVI konnte durch weitere Bestrahlung in Dioxan/Wasser weiter zu XVII umgesetzt werden.

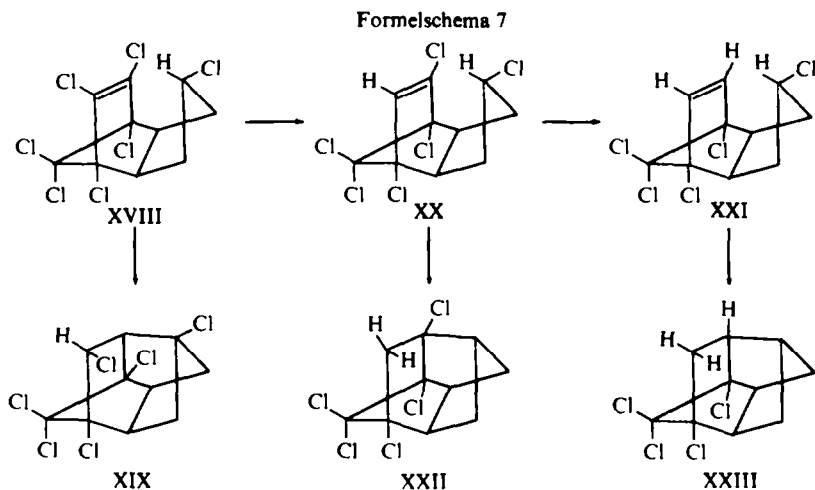


Im NMR-Spektrum bleibt das Multiplett (τ 5.8 – τ 6.6) erhalten. Bei τ 3.6 erscheint ein Singulett (olefinisches Proton). Das IR-Spektrum zeigt bei 3090 cm^{-1} C—H, bei 1590 cm^{-1} —C=C— Valenzschwingungen. XVI hat ein Molekulargewicht von 406 und 8 Chloratome.

Das NMR-Spektrum von XVII ist dem von XVI sehr ähnlich. Das Singulett liegt diesmal bei τ 3.65. Im IR-Spektrum ist keine —C=C— Valenzschwingung nachweisbar wegen der Symmetrie des Moleküls. XVII hat ein Molekulargewicht von 372 und 7 Chloratome.

β -Dihydroheptachlor. Die Bestrahlung von β -Dihydroheptachlor durch Pyrexfilter in Aceton ergab nur das verbrückte Isomere. In Quarzapparaturen dagegen konnten weitere vier Produkte isoliert und charakterisiert werden.

Das Photoprodukt XX des β -Dihydroheptachlor (XVIII) hat ein Molekulargewicht von 338. Die Intensitätsverteilung der Peaks $M:M + 2:M + 4$ deutet darauf hin, dass die Verbindung 6 Chloratome enthält. Die Verschiebung von 34 Masseneinheiten im Massenspektrum zeigt, dass es sich um ein monoentchloriertes Derivat handelt. Die Retro-Diels-Alder-Bruchstücke sind mit grosser Intensität vorhanden (236, 100). Das IR-Spektrum dieser Substanz weist eine schwache Bande bei 3090 cm^{-1} auf, die der —C—H Valenzschwingung im System —C=C—H entspricht. Die Banden 2985 cm^{-1} bis 2850 sind —C—H Valenzschwingungen der Methylengruppe. Die scharfe Absorption bei 1580 cm^{-1} ist der C=C— Doppelbindung zuzuordnen.



Die entsprechende Bande liegt für β -Dihydroheptachlor bei 1600 cm^{-1} . Das NMR-Spektrum zeigt bei 3.8 ein Singulett (olefinisches Proton). Die drei Multipletts bei $\tau\ 5.5$ $\tau\ 6.4$ $\tau\ 8.0$, die auch bei β -Dihydroheptachlor auftreten, sind erhalten.

Das doppelentchlorierte Produkt (XXI) des β -Dihydroheptachlors hat ein Molekulargewicht von 304. Die Verschiebung von 34 Masseneinheiten gegenüber XX beweist, dass es sich um ein um zwei Chloratome ärmeres Derivat des β -Dihydroheptachlors handelt. Die Retro-Diels-Alder-Bruchstücke sind mit grossen Intensitäten vorhanden (202, 100). Das IR-Spektrum dieser Substanz hat von 2950 cm^{-1} bis 2840 cm^{-1} —C—H Valenzschwingungen. Wegen der Symmetrie des Moleküls ist die Bande bei 1580 cm^{-1} nicht mehr zu beobachten. Das NMR-Spektrum zeigt bei 3.95 ein Singulett. Es handelt sich um zwei olefinische Protonen. Die drei Multipletts ändern sich kaum, d.h. das Gerüst bleibt erhalten.

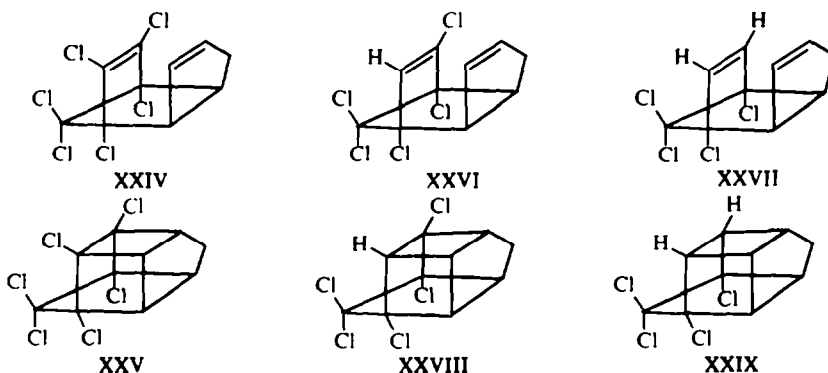
Das Produkt XXII hat ein Molekulargewicht von 338 und 6 Chloratome. Das IR-Spektrum hat zwischen 2800 bis 3000 cm^{-1} —C—H Valenzschwingungen. Die Bande bei 3050 cm^{-1} verschwindet. Eine Doppelbindungsbande bei 1580 cm^{-1} ist nicht mehr zu beobachten. Im NMR-Spektrum sind keine olefinischen Produkte vorhanden. Das Signal bei $3.8\ \tau$ verschwindet. Die Multipletts bei $5.9\ \tau$, $7.9\ \tau$, $8.8\ \tau$ zeigen, dass im Molekül nur Methylenprotonen vorhanden sind.

Das verbrückte Isomere von XXI, nämlich XXIII, hat ein Molekulargewicht von 304. $M:M + 2:M + 4$ Peaks deuten darauf hin, dass die Verbindung 5 Chloratome enthält. Die Retro-Diels-Alder-Bruchstücke kommen mit geringen Intensitäten vor. Das IR-Spektrum dieser Substanz hat bei 2950 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} —C—H Valenzschwingungen.

Chlorden. Die Bestrahlung von Chlorden XXIV durch Pyrexfilter führt zu Photochlorden (XXV). Mit Quarzfilter dagegen entstanden weitere Produkte.

Die Substanzen XXVI und XXVII wurden präparativ nur als Gemisch isoliert. Mit GLC-MS wurden die separaten Massenspektren dieser Substanzen erhalten (302 mit 5 Chloratomen, 268 mit 4 Chloratomen). Das IR-Spektrum des Gemisches zeigt bei 3100 cm^{-1} und 3080 cm^{-1} —C=C—H Valenzschwingungen. Unterhalb

Formelschema 8



3000 cm^{-1} treten C—H Valenzschwingungen, bei 1500 cm^{-1} eine starke C=C Valenzschwingung auf. Das Gemisch zeigt im NMR-Spektrum zwei Singulets (3.96 τ und 4.06 τ). Diese sind auf die Protonen, die durch Entchlorierung entstanden sind, zurückzuführen. Die drei Multipletts, die auch beim Chlorden vorkommen, bleiben erhalten. Die Substanzen XXVIII, XXIX konnten mit Hilfe von GLS-MS getrennt werden. Die Strukturvorschläge beruhen auf den Massenspektren:

Die Substanz XXVIII hat ein Molekulargewicht von 302 und 5 Chloratome. Der Vergleich mit dem Massenspektrum von XXVI zeigt, dass die Intensitäten der (M—Cl) kleiner, die der Retro-Diels-Alders-Bruchstücke dagegen grösser geworden sind. Die Verbindung XXIX hat ein Molekulargewicht von 268 und 4 Chloratome. Aus dem Vergleich der Massenspektren von XXIX und XXVII ist es wahrscheinlich, dass es sich bei XXIV um ein zweifach entchloriertes und verbrücktes Photoprodukt des Chlordens handelt.

DISKUSSION

Alle Komponenten des technischen Chlordans werden durch UV-Bestrahlung, abhängig von der benutzten Wellenlänge und den Reaktionsbedingungen, zu verschiedenen Photoprodukten umgesetzt.

Die Reaktionen im Laboratorium verlaufen sehr schnell (einige Stunden), was in der Natur wahrscheinlich nicht der Fall ist. Der Wechsel der Lichtintensität mit Tages- und Jahreszeit und die atmosphärischen und klimatischen Bedingungen spielen sicherlich eine grosse Rolle. Die Festkörperbestrahlungen verlaufen grundsätzlich anders als die Bestrahlung in Lösung. Bei der Festkörperbestrahlung sind die Moleküle fixiert, sie können nur intramolekulare Reaktionen eingehen. Ein Austausch der Atome der verschiedenen Moleküle ist nicht möglich, während in der Lösung Wechselwirkungen zwischen Molekülen, bzw. zwischen Molekülen der Substanz und des Lösungsmittels auftreten können.

Während im Bereich längerer Wellenlängen ($\lambda > 300\text{ m}\mu$) fast ausschliesslich Verbrückungsreaktionen auftreten,¹⁰ erfolgen unterhalb von $300\text{ m}\mu$ vorwiegend Chlorabspaltungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

UV-Lampen. Die Festkörperbestrahlung erfolgte ohne Filter mit einer Hg-Niederdrucklampe Vycor 2527 A, 500 V, 220 mA der Firma Gränzel, Karlsruhe. In Lösung wurde mit einer Hochdrucklampe HPK 125 (Philips) mit dem spektralen Bereich 2480–5789 Å gearbeitet. Es wurden *Bestrahlungsgefässe* aus Pyrex mit Pyrex- und Quarzfingern verwendet.

Gas- und Dünnschichtchromatographie. Für gaschromatographische Analysen wurde ein Aerograph 200 (Varian-MAT) verwendet. Als Detektor diente ein Tritium-EC. Die Länge der Glassäule betrug 1.5 m, der Durchmesser 3 mm, Füllmaterial SE 30% auf Chromosorb W bez. Q. Temperaturen: Injektor 210°, Säule 190°, Detektor 210°, Trägergas 60–80 ml N₂/min. Die Dünnschichtplatten wurden eine Stunde lang bei 110° aktiviert.

Die präparativen Trennungen erfolgten mit Hilfe der Säulen- und präparativen Schichtchromatographie. Als Adsorptionsmittel diente Kieselgel (Merck, Korngröße 0.2–0.5) und G für die Dünnschichtchromatographie. Eluiert wurde mit Ligroin (60–95°) und Ligroin/Benzol 5:1.

Für analytische Zwecke wurden die Platten mit einem Reagenz der Zusammensetzung 0.5 g Diphenylamin, 0.5 g Paraffinöl in 100 ml Äthanol besprüht und anschließend 2–3 min. mit UV-Licht bestrahlt. Diese Indikationsmethode⁷ ist empfindlicher als Rhodamin B (nach 2).

Spektren. Die Messung der IR-Spektren wurde mit einem automatisch registrierenden Gitterspektrophotometer der Firma Perkin-Elmer ausgeführt. Modell. Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian A 60-Gerät gegen TMS als internem Standard, die Massenspektren mit einem Atlas CH 4 bzw. LKB 9000 aufgenommen.

TABELLE 1. REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN

Substanz	Phase	Bestrahlungsdauer Stdn	Filter	Photoprodukte (Ausbeute ca %)
<i>cis</i> -Chlordan	Aceton	20	Pyrex	IV (80%)
<i>cis</i> -Chlordan	Dioxan/ Wasser	3	Quarz	II, IIa (65%), III (15%), IV (10%)
<i>cis</i> -Chlordan	Dioxan/ Wasser	19	Quarz	III (96%), IV (2%)
<i>cis</i> -Chlordan	Ligroin	20	Quarz ($\lambda = 254$)	II, IIa (30%), III (20%), IV (4%) V, Va (26%), VI (10%)
<i>trans</i> -Chlordan	Dioxan/ Wasser	6	Quarz	VIII, VIIIa (62%)
<i>trans</i> -Chlordan	Dioxan/ Wasser	45	Quarz	IX (85%)
Heptachlor	Methanol/ Wasser	4	Quarz	XI (25%)
Heptachlor	Methanol/ Wasser	16	Quarz	XII bzw XIIa (60%)
Heptachlor	Gas (N ₂)	10 Tage	Pyrex	XI (12%)
Heptachlor	Gas (O ₂)	7 Wochen	Quarz	XI (10%), XIII (6%), XIV (7.5%)
Heptachlor	Gas (Luft)	2 Tage	Pyrex	XI (2.5%)
Nonachlor	Dioxan/ Wasser	15	Quarz	XVI (90%)
XVI	Dioxan/ Wasser	22	Quarz	XVII (85%)
β -Dihychlorrohepta	Ligroin	80	Quarz	XIX (8%), XX (60%), XXI (25%)
β -Dihychlorrohepta	Aceton	20	Pyrex	XIX (8%)
XX	Aceton	12	Quarz	XXII (40%)
XXI	Aceton	126	Quarz	XXIII (80%)
Chlorden	Aceton	60	Quarz	XXV (30%)
Chlorden	Aceton	70	Quarz	XXVII, XXVI (55%), XXV (20%), XXVIII (12%), XXIX (11%)

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ XXX. Mitteilg. N. Poonawalla und F. Korte, *J. Agr. Food Chem.* eingereicht.
- ² G. L. Henderson and D. G. Crosby, *J. Agr. Food Chem.* **15**, 888 (1967)
- ³ H. M. Fischler, Dissertation Bonn (1969)
- ⁴ L. Vollner, W. Klein und F. Korte, *Tetrahedron Letters* No. 34, 2967 (1969)
- ⁵ W. R. Benson, P. Lombardo, R. Barron, E. Lustig, D. Mastbrook and R. Ross, *158th Meeting, ACS*, New York, Sept. (1969)
- ⁶ R. R. McGuire, M. J. Zabik, R. D. Schuetz and R. D. Flotard, *J. Agr. Food Chem.* **18**, 319 (1970)
- ⁷ H. G. Nagl, Diplomarbeit Bonn (1969)
- ⁸ Metabolismus, Zusammenfassung in: Wegler, *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Band 1. W. Klein und F. Korte, Springer Verlag, Heidelberg
- ⁹ R. Roburn, *Chem. & Ind.* 1555 (1963); J. Robinson, A. Richardson, B. Bush and K. E. Elgar. *Bull. Environm. Cont. Toxicol.* **1**, 127 (1966)
- ¹⁰ P. Lombardo and E. E. Gilbert, *Chem. Soc.* **63**, 2910 (1965)