

BEITRÄGE ZUR ÖKOLOGISCHEN CHEMIE—XXXIII¹

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON 1,1-DICHLOR-2(p,p'- DICHLORPHENYL)ÄTHYLEN (DDE)

I. KERNER, W. KLEIN und F. KORTE

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 8 September 1971; Received in the UK for publication 14 September 1971)

Zusammenfassung—Bei der Bestrahlung von DDE (I) in n-Hexan mit UV-Licht verschiedener Wellenlängen entstehen neben den bekannten Photoprodukten II und III ein Photoisomerisationsprodukt (IV) und zwei weitere Substanzen aus der Reaktion mit dem Lösungsmittel (V und VI). In Dioxan-Wasser und als Festkörper entstehen II, III und IV bei der Bestrahlung in Aceton, bei Zugabe katalytischer Mengen von Bleiacetat zu der Dioxan-Wasser-Mischung entstehen zusätzlich zwei nicht identifizierte Photoprodukte.

Bei UV-Bestrahlung von DDE in der Gasphase konnten nur die Verbindungen III und IV nachgewiesen werden.

EINLEITUNG

DDE ist als thermisches Zersetzungsprodukt,² als Primärmetabolit vieler Organismen³ und als Photoprodukt⁴ der ubiquitär verbreiteten Umweltchemikalie DDT bekannt.⁵ DDT wurde fast drei Jahrzehnte intensiv im Pflanzenschutz und in der Seuchenbekämpfung eingesetzt und ist auch heute noch für einige Anwendungsbereiche durch keinen anderen Wirkstoff zu ersetzen. Wegen der Persistenz von DDT, aber besonders seines Metaboliten DDE, kann nur eine langsam sinkende Konzentration dieser Substanzen in der Umwelt erwartet werden. 1966 betrug in den USA die mittlere Aufnahme pro Person und Tag an DDT, DDE und weiteren Analogen 70µg.⁶

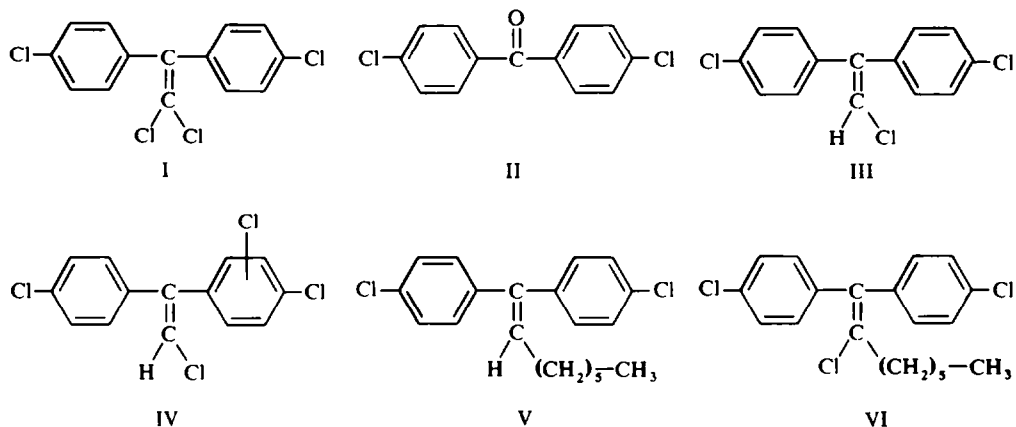
DDE ist in der Biosphäre persistenter als das angewandte Insektizid DDT. Darüber hinaus hat dieses Abbauprodukt in der belebten Umwelt zu unerwünschten Effekten, besonders auf einige Vogelarten, geführt.⁵

Da DDE-Rückstände bei der Bestrahlung mit UV-Licht (Sonnenlicht) zu anderen Produkten umgewandelt werden, ist zur toxikologischen Bewertung des Vorkommens die Kenntnis aller möglichen Photoprodukte erforderlich.

ERGEBNISSE

DDE (I) wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, als Festkörper und in der Gasphase mit Philips-Lampen HPK 125 W/L bestrahlt. Die in n-Hexan als Lösungsmittel erhaltenen Reaktionsprodukte (II, III, IV, V, VI) konnten mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert werden. Die Identität der Verbindung II mit dem bekannten Photoprodukt DDCO⁴ und der Verbindung III mit dem bekannten monoentchlorigten Photoprodukt⁷ wurde durch Vergleich der IR-, NMR- und Massenspektren nachgewiesen. Für die Verbindungen IV, V und VI wurden anhand der IR-, NMR- und Massenspektren die Strukturen aufgeklärt.

Bei der Bestrahlung des DDE in Hexan wurden Pyrex- und Quarzfilter verwendet. Mit Pyrexfiltern konnten nach 20 Minuten bereits die Substanzen II bis VI in einer Gesamtausbeute von etwa 1,5% nachgewiesen werden.



Nach 15 Stunden Bestrahlungsdauer waren 75% des DDE photochemisch umgesetzt. Die Ausbeute an einzelnen Reaktionsprodukten betrug: II 6%, III 35%, IV 20%, V 6%, VI 8%.

Nach achttägiger Bestrahlungsdauer war DDE nicht mehr nachweisbar. Das Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung: II 5%, III 45%, IV 35%, V 5%, VI 10%.

Bei längerer Bestrahlungsdauer blieben die Konzentrationen der identifizierten Photoprodukte zueinander relativ konstant. Es entstanden jedoch zunehmende Mengen einer grossen Anzahl von Reaktionsprodukten (möglicherweise Bruchstücken), die gaschromatographisch lediglich nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden konnten (Retentionszeiten für alle kleiner als DDE).

Bei Verwendung von Quarzfiltern konnten dieselben Photoprodukte nachgewiesen werden, die photochemische Umsetzung verlief jedoch bedeutend schneller. Bereits nach 11-stündiger Bestrahlungsdauer war DDE nicht mehr nachweisbar. Hauptprodukt war Verbindung III mit 92%iger Ausbeute. Die Konzentration an II betrug 2%, IV 4%, V und VI zusammen ungefähr 1%. Nach 70-stündiger Bestrahlungsdauer waren alle isolierbaren Photoprodukte zersetzt.

Bei der Bestrahlung in Aceton als Lösungsmittel, mit Pyrexfilter, konnte erst nach 72-stündiger Bestrahlungsdauer gaschromatographisch eine Reaktion nachgewiesen werden. Die drei gefundenen Photoprodukte II, III und IV waren in einer Gesamtausbeute von nur 3% entstanden. Die Bestrahlung im Lösungsmittelgemisch Aceton-Wasser verlief entsprechend langsam.

Bei der Bestrahlung von DDE in einer Mischung aus Dioxan/Wasser entstanden die Photoprodukte II, III und IV, die Umsetzung verlief jedoch langsamer als in n-Hexan. Die Zugabe katalytischer Mengen von Bleiacetat ergab zwei nicht identifizierte Photoprodukte in einer Gesamtausbeute von 5%, die mit den verfügbaren Techniken nicht rein isoliert werden konnten. Ausser Bleiacetat wurden Eisenchlorid und Kupfersulfat zu der Dioxan/Wasser-Mischung zugesetzt, die Bestrahlung verlief jedoch wie die der reinen Wasser/Dioxan-Mischung.

Bei der Festkörperbestrahlung von DDE durch Pyrexfilter konnten nach 1-tägiger Bestrahlungsdauer die Photoprodukte II, III und IV identifiziert werden. Die Ausbeute der drei Photoprodukte betrug zusammen 20%. Nach 3-tägiger Bestrahlungsdauer waren 60% des eingesetzten DDE umgesetzt. Die Konzentration von II betrug 20%, von III 25% und von IV 15%. Nach 10 Tagen waren nur noch 12% DDE nachweisbar, die Ausbeute an Produkt II betrug 40%, an III 45% und an IV weniger als 1%.

Bei einem weiteren Versuch in fester Phase wurde DDE mit Chlorophyll vermischt bestrahlt. Hauptprodukt bei dieser Reaktion war nach 3-tägiger Bestrahlungsdauer IV mit 90%iger Ausbeute. II hatte nur eine Konzentration von 1% und III von 5%.

Um die Frage klären zu können, wie sich DDE in der Atmosphäre verhält, wurde ein mit gasförmigem DDE gesättigter Luftstrom bestrahlt (Aufenthaltsdauer im Bestrahlungsraum *ca* 30 Minuten). Unter den Bedingungen dieser Gasphasenbestrahlung wurden 20% des DDE zu Photoprodukten III und IV umgesetzt, wobei III eine Konzentration von 8% und IV von 12% hatte.

DISKUSSION DER SPEKTREN

Das Massenspektrum des Photoprodukts IV zeigt das Molgewicht 316 an. Nach dem Intensitätsverhältnis von M , $M + 2$ und $M + 4$ enthält das Produkt vier Chloratome. Da DDE auch vier Chloratome hat und ein Molgewicht von 316, muss es sich also bei dem Photoprodukt um ein DDE-Isomeres handeln.

Das IR-Spektrum dieses Photoproduktes zeigt bei 3040 cm^{-1} eine Bande, die für ein einzelnes olefinisches Proton charakteristisch ist. Die für aromatische Ringe charakteristische Bande befindet sich bei 1600 cm^{-1} , eine Bande bei 1580 cm^{-1} zeigt eine zum Arylring vorliegende Konjugation an. Die Bande der C—Cl-Valenzschwingung ist bei 780 cm^{-1} zu finden. Eine Aussage über die Substitutionsverhältnisse an den Benzolringen war mit Hilfe der IR-Spektren nicht möglich, da die Substanz zwei substituierte Arylgruppen enthält, was zu nicht interpretierbaren Überlagerungen führt.

Das 60-MHz-NMR-Spektrum zeigt bei $\tau = 3,65$ ein einzelnes Proton an. Diese Bande ist charakteristisch für ein Proton an einer Doppelbindung, wenn sich am selben Kohlenstoff eine elektronenanziehende Gruppe, in diesem Falle Chlor, befindet. Über die Substitution an den beiden aromatischen Ringen konnte aufgrund dieses Spektrums nichts ausgesagt werden. Es soll von dieser Photoverbindung eine 220-MHz-NMR-Aufnahme gemacht werden, weil nur diese Aufnahme endgültig die Substitutionsverhältnisse am Benzolring klären kann.

Aufgrund der vorliegenden Spektren wird die Strukturformel IV vorgeschlagen, wobei die Frage, ob das zweite Chloratom sich am aromatischen Ring in *ortho*- oder *meta*-Stellung befindet, nicht geklärt wurde.

Das Massenspektrum des Photoproduktes V zeigt das Molgewicht 332 an. Die Verbindung enthält zwei Chloratome. Eine wiederholte Fragmentation, die aufgrund der Abspaltung von CH_2 -Bruchstücken entsteht, zeigt eine aliphatische Gruppierung im Molekül an.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt starke Banden zwischen 2980 und 2850 cm^{-1} , die charakteristisch für Valenzschwingungen von Einfachbindungen zum Wasserstoff sind. Eine scharfe Bande bei 860 cm^{-1} beweist, dass die beiden Benzolkerne para disubstituiert sind.

Das NMR-Spektrum zeigt neben aromatischen Protonen und einem einzelnen olefinischen bei $\tau = 4,2$ aliphatische Protonen um $\tau = 9$ an, die miteinander koppeln. Aufgrund der ausgewerteten Spektren konnte diesem Photoprodukt eindeutig die Formel V zugeordnet werden.

Das Massenspektrum des Photoprodukts V zeigt das Molgewicht 366 an. Die Intensitätsverhältnisse der Peaks M , $M + 2$ und $M + 4$ beweisen, dass das Molekül drei Chloratome enthält. Im Massenspektrum ist wieder die charakteristische Fragmentierung der Bruchstücke enthalten, die sich um CH_2 -Einheiten unterscheiden.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist dem IR-Spektrum der Verbindung V sehr ähnlich. Eine scharfe Bande bei 780 cm^{-1} zeigt die $\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ -Gruppe an. Diese Bande ist im IR-Spektrum der Verbindung V nicht zu finden.

Im NMR-Spektrum des Photoproduktes sind ausser den aromatischen Protonen nur reine aliphatische Protonen um $\tau = 9$ zu finden. Im Einklang mit diesen Spektren kann die Formel (VI) dieser Photoverbindung mit Sicherheit zugeordnet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Bestrahlungen wurden mit einer Philips-HPK-125-Hochdrucklampe mit dem spektralen Bereich 2480–5789 Å ausgeführt. Es wurden Bestrahlungsgefässe aus Glas mit Pyrex- und Quarzringern verwendet.

Für analytische Zwecke wurde ein Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard Modell 5750 mit ^{63}Ni ECD und WLD verwendet. Die Länge der analytischen Säule betrug 6 ft, Durchmesser 1/4 Zoll, Füllmaterial 10% UCCW 982 auf Chrom. W, AWD MCS 100–120 mesh, Trägergas He. Die präparativen Trennungen wurden gaschromatographisch mit demselben Gerät durchgeführt, jedoch mit 1/2 Zoll, 4 ft. Säule, 20% UCCW auf Chrom. W, AWD MCS, 80 mesh.

Die Messungen der IR-Spektren wurden mit einem automatisch registrierenden Gitterspektralphotometer der Firma Perkin-Elmer ausgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian A 60, gegen TMS als interner Standard, die Massenspektren mit einer GLC/MS-Kombination (LKB 9000).

LITERATUR

- ¹ XXXII. Mitteilung: G. Schumacher, W. Klein, F. Korte, Photochemische Reaktionen des Endosulfans in Lösung, *Tetrahedron Letters* No. 24, 2229 (1971)
- ² Fleck, Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 2095 (1944)
- ³ W. Klein in: R. Wegeler, *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Springer Verlag, Berlin (1970)
- ⁴ A. R. Mosier, W. D. Guenzi, L. L. Miller, *Science* **164**, 1083 (1969)
- ⁵ F. Korte, F. Coulston, *Berichte* Heft 2 vom 18.12.1969, herausgegeben vom Forum für Wissenschaft, Wirtschaft und Politik e.V., Bonn
- ⁶ H. Egan, *Aspekte der chemischen und toxikologischen Beschaffenheit der Umwelt*. Documentation, Thieme Verlag, Stuttgart (1969)
- ⁷ J. R. Plimmer, U. I. Klingebiel, B. E. Hummer, *Science* **167**, 67 (1970)