

Technische Universität München

Wissenschaftszentrum für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Lebensmitteltechnologie

Charakterisierung des Insektizids Toxaphen mit Hilfe synthetisch hergestellter Komponenten

Heiko Behr

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. Polster
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. H. Parlar
2. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner
3. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c.(RO) A. Kettrup

Die Dissertation wurde am 18.06.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 29.10.2001 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung Analytische Chemie der Universität Gesamthochschule Kassel angefertigt.

Recht herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Martin Maurer für die Durchführung sämtlicher NMR-Messungen und die tatkräftige Unterstützung bei der Auswertung bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Ute Ramus und Frau Heike Sippel für die Anfertigung unzähliger GC/MS-Spektren, sowie bei Frau Dr. Gerlinde Frenzen für die durchgeführten Röntgenstrukturanalysen.

Für die stete Diskussionsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit danke ich Herrn Dr. Mehmet Coelhan, mit dem ich in den Jahren 1995 bis 1998 für Leitung der Abteilung verantwortlich war und der bis zur Schließung des Studienganges die Stellung wahrte.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie und meiner Freundin Susanne für die Unterstützung und Geduld.....

Hiermit versichere ich, daß die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHER TEIL	4
2.1 GRUNDLEGENDE ASPEKTE DES MULTIKOMPONENTEN-INSEKTIZIDS TOXAPHEN.....	4
2.1.1 Herstellung und Zusammensetzung.....	7
2.1.2 Chemische und physikalische Eigenschaften.....	12
2.1.3 Nomenklatur von chlorierten Bornanen, Camphenen und Dihydrocamphenen.....	13
2.2 GEWINNUNG VON EINZELSUBSTANZEN.....	17
2.2.1 Isolierung einzelner Komponenten aus dem Gemisch.....	17
2.2.2 Synthese von Einzelkomponenten.....	19
2.2.3 Direktsyntheseversuche.....	28
2.3 ÖKOCHEMISCHES VERHALTEN UND BEURTEILUNG VON TOXAPHEN.....	29
2.3.1 Dispersion, Persistenz und Akkumulation.....	30
2.3.2 Toxizität.....	33
2.3.3 Abbau von Toxaphen unter Umweltbedingungen.....	35
2.4 SPEKTROSKOPISCHES VERHALTEN.....	43
2.4.1 Kernresonanzspektroskopie.....	43
2.4.2 Massenspektrometrie.....	47
2.4.3 Röntgenstrukturanalyse.....	54
2.4.4 Infrarot-Spektroskopie.....	57
2.5 ANALYTIK VON TOXAPHEN.....	60
3. ZIELSETZUNG	64
4. EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE	67
4.1 VERWENDETE CHEMIKALIEN, GERÄTE UND ARBEITSBEDINGUNGEN.....	67
4.2 DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN.....	69
4.2.1 Synthese von 2-exo,10-Dichlorbornan.....	69
4.2.2 Synthese von 2-exo,10,10-Trichlorbornan.....	72
4.2.3 Synthese von 2,2-Dichlorbornan.....	75
4.3 PHOTOLYTISCHE CHLORIERUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN.....	79
4.3.1 Photolytische Chlorierung von 2-exo,10-Dichlor- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan und Charakterisierung der resultierenden Gemische.....	79

4.3.2	Photolytische Chlorierung von 2,2-Dichlorbornan und Charakterisierung der resultierenden Gemische.....	85
4.4	ISOLIERUNG VON EINZELSUBSTANZEN	89
4.4.1	Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10,10-Trichlorbornan 1:4.5	91
4.4.2	Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:5	93
4.4.3	Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:7	95
4.4.4	Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:11	97
4.4.5	Säulenchromatographische Trennung der Chlorierungsgemische 2,2-Dichlorbornan 1:4 und 1:11	99
4.5	RESULTAT DER CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNGEN	102
4.5.1	Photochemische Aufreinigung der Komp. 32 (Toxikant Ac).....	105
4.6	STRUKTURAUFKLÄRUNG DER ISOLIERTEN VERBINDUNGEN.....	107
4.6.1	Röntgenstrukturanalyse	107
4.6.2	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	111
4.6.2.1	Chlorierte Bornane.....	112
4.6.2.2	Chlorierte Dihydrocamphene.....	120
4.6.3	Massenspektrometrie	136
4.6.3.1	Negativ Chemische Ionisation (NCI)	136
4.6.3.2	Elektronenstoß Ionisation (EI).....	139
5.	ZUSAMMENFASSENDES ERGEBNIS UND DISKUSSION	150
6.	LITERATURVERZEICHNIS	158

ANHANG

1. Einleitung

Um dem weltweiten Anstieg des Bevölkerungswachstums und damit dem erhöhten Bedarf an Nahrungsmitteln gerecht zu werden, ist ein Eingreifen des Menschen in die stofflichen Vorgänge seiner Umgebung unumgänglich. So forderte die Erhöhung der Weltnahrungsmittelproduktion um 34% zwischen 1951 und 1966 eine Steigerung der Anwendung bei Phosphatdüngern um 75%, bei Nitratdüngern um 146% und bei Pestiziden um 300% (KORTE, 1987). Der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln dient dabei nicht dazu, die Erträge zu steigern, sondern vielmehr den vorhandenen Bestand vor Vernichtung durch z.B. Schädlinge zu sichern. Würde es vor allem in den Entwicklungsländern gelingen, Ernteverluste zu vermindern, so könnte dadurch Nahrung für viele Millionen Menschen geschaffen werden. Nach den Schätzungen der FAO, 1982 (Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom) wird die Weltbevölkerung von jener Zeit 4.3 Milliarden Menschen bis zum Jahre 2010 auf ca. 7 Milliarden ansteigen (aktueller Stand: 6.09 Milliarden; DSW,2000). Die stärkste Zunahme wird die Entwicklungsländer einschließlich China betreffen, in denen schon heute 72% der Weltbevölkerung leben. Für all diese Menschen, von denen auch gegenwärtig noch ein großer Teil unterernährt ist, muß ausreichend Nahrung produziert werden. Die dazu erforderliche, zusätzliche Produktion kann allerdings nur zu 26% durch eine Ausdehnung der Anbaufläche, zu 14% durch Intensivierung der Anbaufolge, jedoch zu 60% durch Erhöhung der Flächenerträge erreicht werden. Das letztere ist nicht nur über besseres Saatgut, ertragreichere Sorten und erhöhte organische und Mineraldüngung möglich, sondern vor allem durch eine Einschränkung der Ernte- und Nachernteverluste durch einen verbesserten Pflanzenschutz. Darunter darf allerdings nicht allein die Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel verstanden werden, insbesondere jener Präparate, wie beispielsweise die Klasse der chlorierten Kohlenwasserstoffinsektizide, deren Herstellung und Einsatz bezüglich ihrer Umweltrelevanz und dem gesundheitsschädlichen Potentials für höhere Organismen in der westlichen Welt verboten wurden, sondern hier steht der integrierte Pflanzenschutz vor einer besonderen Bewährungsprobe. Ökologische und ökonomische Überlegungen sprechen dafür, den Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel auf solche Fälle zu beschränken, in denen die damit bekämpften Schadursachen die wirtschaftlich tragbaren Schäden überschreiten würden. Hierzu sind exakte und sichere Prognoseverfahren notwendig, um den Einsatz chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen auf den tatsächlich gefährdeten Pflanzenbestand beschränken und Einwirkungen der Abbauprodukte in den Umweltkompartimenten Boden, Wasser und Luft abschätzen zu können. Desweiteren sollte die Entwicklung neuer Pflanzenschutzmittel im Vordergrund stehen.

Verfolgt man die Produktion und Anwendung von Pestiziden über die letzten Jahre, so erkennt man einen deutlichen Trend der von multiwirksamen unspezifischen Präparaten weg- und zu selektiv wirksamen Substanzen hinführt. Diese Entwicklung konnte erst durch die stark verbesserten Kenntnisse der Biochemie von Schädlingsorganismen und über die genauen Wirkungsmechanismen der angewandten Chemikalien und ihrer Metaboliten aus den Forschungsergebnissen der näheren Vergangenheit realisiert werden. Die primären Ziele in der Zukunft sind zum einen das Bestreben wesentlich weniger Pestizide in die Umwelt ausbringen zu müssen und zum anderen die Synthese von hochselektiven Substanzen, die in einem kurzen Zeitraum nach ihrer Wirkung vollständig zu nicht toxischen, möglichst naturidentischen Stoffen, abgebaut werden. Eine Verwirklichung dieser Ziele ist allerdings mit enorm hohen Kosten verbunden. Allein in den letzten 30 Jahren haben sich die Forschungs- und Entwicklungskosten für Pflanzenschutzmittel erheblich gesteigert. Die Synthese, das biologische Screening, die Entwicklung in Feldversuchen, die Formulierung etc., Unter-

suchungen der Toxikologie, des Metabolismus, des Rückstandsverhaltens und der Ökologie, Wirkstoff- und Metaboliten-Analytik, Patentsicherung und auch die Verfahrensentwicklung zur Produktion des Wirkstoffs, verschlingen gewaltige Geldsummen. Bei den forschungsintensiven Firmen, auf deren Arbeiten weltweit alle marktfähigen Innovationen beruhen, liegen diese Kosten bei 6-10% des Umsatzes. Hinzu kommen die erheblichen Investitionen für die Errichtung der Fabrikationsanlagen, die meist die Aufwendungen für die Forschungskosten des Wirkstoffs noch übersteigen (HEITEFUSS, 1987). Diese erheblichen Geldmittel, die heute bei der Entwicklung neuer Präparate im Spiele sind, zeigen wie risikoreich das Engagement auf diesem Gebiet geworden ist. Nur große, potente und forschungsintensive Firmen sind in der Lage, dieses Risiko zu tragen und so Lösungen für noch bestehende Probleme zu erarbeiten. Das gelingt jedoch nur, wenn diese Firmen dazu auch von der Ertragslage her fähig sind.

Bis zum Jahr 1970 wurden bei der Entwicklung und Produktion von Pflanzenschutzmitteln jedoch gänzlich andere Prioritäten gesetzt. Neben einer guten Wirkung und einem möglichst breiten Wirkungsspektrum, wurde vor allem auf eine kostengünstige Herstellung Wert gelegt, während das umweltrelevante Verhalten jedoch unberücksichtigt blieb. Zu diesen Präparaten zählen vor allem die insektizid wirksamen Vertreter der großen Klasse von chlorierten Kohlenwasserstoffen, die von 1940 bis Mitte der sechziger Jahre in den Markt eingeführt wurden. Die wichtigsten Verbindungen sind hierbei u.a. DDT (1940), Lindan (1945), Toxaphen (1945), Chlordan (1946), Heptachlor (1952), Aldrin (1959) und Dieldrin (1964). Alle diese Organochlor-Insektizide zeichnen sich gemeinsam durch eine sehr hohe und langandauernde Wirksamkeit aus und wurden großtechnisch in unüberschaubaren Mengen, aufgrund ihrer billigen und einfachen Herstellung, produziert. Dementsprechend weit gefächert war ihr Anwendungsgebiet und wegen des niedrigen Preises wurde auch nicht auf geringe Ausbringungsmengen geachtet. Erst der eigentlich primär gewünschte Effekt einer hervorragenden Dauerwirkung und damit verbundenen hohen Stabilität eines Wirkstoffes, rückte die Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe Ende der sechziger Jahre in den Mittelpunkt der Kritik. Man stellte fest, daß ihre Persistenz so hoch ist, daß dies, verbunden mit einer hohen Akkumulationsfähigkeit im Fettgewebe höherer Lebewesen, zu einer Anreicherung in der Nahrungskette führt, als deren Endglied der Mensch steht. Zahlreiche Vergiftungen bei Fischen, Vögeln und Säugern, bedingt durch die relativ hohe akute Toxizität, führten schließlich 1972 zu einem Verbot von DDT in den USA und den meisten westlichen Ländern. Da man allerdings nicht auf die äußerst effektive Wirkung der chlorierten Kohlenwasserstoffe verzichten wollte, wurde als Ersatz das in dieser Arbeit behandelte Breitbandinsektizid Toxaphen in großem Maßstab eingesetzt, obwohl auch dessen Umweltgefährlichkeit bekannt war. Ein Herstellungsverbot erfolgte in den USA erst 1982, während die Anwendung allerdings noch bis 1986 erlaubt war (US EPA, 1982a+b). Die meisten Industriestaaten folgten diesem Beispiel mit Beschränkungen und Verboten in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre, wohingegen der Einsatz und die Produktion in vielen Staaten der Dritten Welt uneingeschränkt bis heute fortgesetzt wird. Schätzungen zufolge wurden im Zeitraum von 1950 bis 1993 insgesamt 1,33 Mio t angewendet, womit Toxaphen weltweit zu einer der meist eingesetzten Agrochemikalie überhaupt avanciert (VOLDNER UND LI, 1993). Seine hohe Persistenz in der Umwelt verbunden mit einer enormen Mobilität, haben letztendlich zu einer globalen Verteilung von Toxaphen geführt.

Ein Grund für das späte Verbot liegt vor allem an der schwierigen analytischen Handhabbarkeit von Toxaphenrückständen in Umweltproben. Diese wird zum einen durch die enorme Komplexität des bei der Herstellung entstehenden technischen Gemisch verursacht, dessen Summe an Einzelkomponenten nach Literaturangaben zwischen 177 (HOLMSTEAD ET AL., 1974) und 670 (JANSSON ET AL., 1983) schwankt. Zum anderen dadurch, daß diese zusätz-

lich in der Umwelt biotischen und abiotischen Umwandlungen ausgesetzt sind, was zur Folge hat, daß das bei der gaschromatographischen Analyse erhaltene Peakmuster von Toxaphenrückständen selten mit dem von technischen Toxaphen vergleichbar ist. Die Darstellung einzelner Komponenten, die als Referenzstandards bei rückstandsanalytischen Untersuchungen eingesetzt werden können, sind daher von höchster Interesse. Den bislang größten Schritt in diese Richtung gelang BURHENNE, 1993 und HAINZL, 1994 mit ihren synthetisierten bzw. isolierten Toxaphenkomponenten. In Zusammenarbeit mit dem Bundesgesundheitsamt (BGA) wurde ein Standard-Mix aus fünf isolierten Toxaphenkomponenten zusammengestellt, der kommerziell bei der Firma Ehrenstorfer, BRD erhältlich ist. Trotzdem bedarf es einer noch höheren Anzahl, um eine absolut genaue Toxaphenanalytik durchführen und vor allem Aussagen über die wirkliche Komponentenanzahl und exakte Zusammensetzung des technischen Gemischs treffen zu können.

Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese und Isolierung möglichst vieler, insbesondere noch nicht bekannter, Toxaphenkomponenten. Im Vordergrund sollten dabei neue Synthesewege und die Entwicklung alternativer chromatographischer Trennverfahren stehen, um zusätzlich höhere Ausbeutemengen erlangen zu können.

2. Theoretischer Teil

2.1 Grundlegende Aspekte des Multikomponenten-Insektizids Toxaphen

Das zur Gruppe der Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide zählende Breitbandinsektizid Toxaphen ist ein äußerst komplexes Gemisch polychlorierter bicyclischer C_{10} -Terpene, die im Durchschnitt mit 6-10-Chloratome substituiert sind. Etwa $\frac{3}{4}$ der Inhaltsstoffe des Gemisches besitzen als Grundstruktur ein Bornan-Gerüst, während der restliche Bestandteil aus chlorierten Bornenen, Camphenen, Tricyclenen und Dihydrocamphenen besteht. Die gemittelte Summenformel wird mit $C_{10}H_{10}Cl_8$ ($M=414g/Mol$) angegeben (SALEH, 1983; PARLAR, 1985). Die genaue Anzahl der einzelnen Komponenten ist bis heute nicht geklärt. Während HOLMSTEAD ET AL., 1974 von 177 und SALEH, 1983 von nicht weniger als 202 Verbindungen ausgehen, sagten dagegen JANSSON ET AL., 1983 mindestens 670 Isomere voraus. Die wohl bislang genaueste Vorhersage mit einer theoretischen Berechnung, unter Berücksichtigung aller isolierten Komponenten, gelang HAINZL ET AL., 1994 mit 197 chlorierten Bornanen.

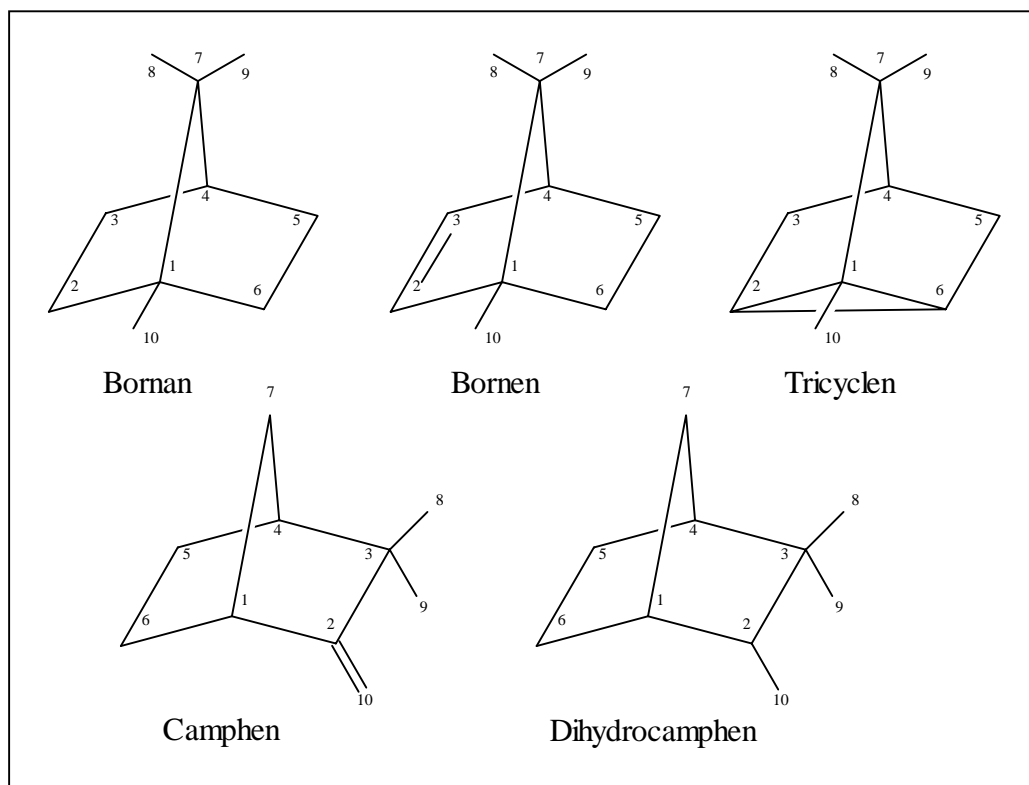


Abb. 1: Grundgerüste der Komponenten im technischen Toxaphen

Toxaphen wurde 1945 von der Hercules Powder Company in Wilmington/Delaware in den USA entwickelt und patentiert [US-PAT. 2546174]. Es ist ein nichtsystemisches, als Fraß- und Kontaktgift wirkendes Insektizid, wobei die erstere der beiden Wirkungen stark überwiegt. Zudem besitzt es noch schwach ausgeprägte rodentizide sowie akarazide Eigenschaften (WHO, 1984). Einsatz fand es für die Anwendung in mehr als 277 landwirtschaftlichen Erzeugnissen, vorwiegend im Baumwoll- und Gemüseanbau, zur Vernichtung von 167 verschiedenen Insektenarten. In allen Bereichen der Landwirtschaft wurden Ausbringungs-

mengen von 0,5-10kg/ha empfohlen bzw. toleriert (EL-SABAE ET AL.,1993). Unter verschiedenen Handelsnamen (siehe Tab. 1) und in zahlreichen Formulierungen u.a. auch als Kombinationspräparat wurde es in den folgenden Jahren verkauft. Laut US EPA, 1977 gab es insgesamt 817 registrierte Produkte, in denen Toxaphen als Wirkstoff enthalten war.

CAS-Name	:	Toxaphene
CAS-Nr.	:	8001-35-2
Synonyme	:	Camphechlor, Camphochlor, Chlorocamphene Chlorinated Camphene, Octachlorocamphene, Polychlorocamphene, Toxaphene
Handelsnamen	:	Agricide Maggot Killer, Alltox, Camphofene, Huileux, Chem-Phene, Chlor Chem T-590, Christoxo-90, Estonox, Fasco-Terpene, Geniphene Gy-Phene, Hercules 3956, M 5055, Melipax, Motox, Phenacide, Phenatox, Strobane-T, Toxadust, Toxakil, Toxon 63, Vertac 90%

Tab. 1: Identität von Toxaphen (IARC, 1979)

Toxaphen wurde weltweit, besonders in Kalifornien, Texas, Ägypten und Indien (EISLER UND JACKNOW, 1985), später auch in Ländern der dritten Welt mit ausgedehntem Baumwollanbau, in großem Maßstab eingesetzt und wird selbst noch heute in einigen Ländern Afrikas, Südamerikas, Asien und Osteuropas produziert und verwendet (SALEH, 1987).

Nur wenige Jahre nach der erstmaligen Herstellung wurde es schon kommerziell in großem Umfang eingesetzt. Mitte der 50er Jahre wurde es zunächst wegen seiner hohen Fischtoxizität in den USA und Kanada als Piscizid eingesetzt, um in Fischteichen Nebenfische auszurotten, die den Besatz mit Zuchtfischen gefährdeten (HOOPER ET AL.,1955; WEBB, 1980). Der durchschlagende Erfolg führte dazu, daß es 1966 bei den kanadischen Fischausrottungsprogrammen zur Chemikalie der Wahl wurde (LENNON ET AL.;1970). Kurze Zeit später schied es allerdings, bedingt durch seine hohe Persistenz in Wasser, der akuten Toxizität gegenüber aquatischen Organismen und der enormen Bioakkumulation, für diesen Zweck aus. Seitdem lag und liegt auch heute noch das Hauptanwendungsprofil von Toxaphen im Agrarbereich, wo es aufgrund seiner starken Wirkung gegen den Baumwollwurm in erster Linie im Baumwollanbau eingesetzt wird (THOMSON, 1976; CAREY ET AL.;1978). Weitere Anwendungsgebiete lagen im Obst- und Gemüseanbau, als Ektoparasitenmittel in der landwirtschaftlichen Tierhaltung und als Rodentizid (HARTLEY, 1983). Auch in Deutschland wurde Toxaphen lange Zeit in der Forstwirtschaft eingesetzt, vor allem in der ehemaligen DDR (KOCH ET AL.,1978) zur Bekämpfung von Feld- und Wühlmäusen mit mäßigem Erfolg.

Man schätzt, daß im Zeitraum von 1945 bis 1974, ca. 450 000t Toxaphen hergestellt und eingesetzt wurden (KORTE ET AL.,1979). Allein Mitte der 70er Jahre wurden in den USA jährlich mehr als 30 000t angewandt (US EPA, 1977). Von 1973 bis 1980 sind nach EISLER UND JACKNOW, 1985 105 000t Toxaphen produziert wurden. Diese Mengen sind im Zusammenhang mit der Limitierung und anschließendem Verbot von DDT, Chlordan, Aldrin und Dieldrin Ende der 60er Jahre zu sehen, für die Toxaphen als Ersatzstoff, mit deutlichen Vorteilen gegenüber anderen Organochlor-Pestiziden, diente und somit zum Pestizid der Wahl avancierte (HOPKINS ET AL.,1975). Schätzungen zufolge wird angenommen, daß zwischen 1950 und 1993 insgesamt 1,33Mio t angewendet wurden, womit Toxaphen, zumindestens in

den USA, zum meist verwendeten Insektizid überhaupt bezeichnet werden kann (VOLDNER UND LI, 1993). Nach dem heutigen Stand der Kenntnisse wurde Toxaphen hauptsächlich in den USA hergestellt. Als zweitgrößte Produktionsstätte muß aber auf jeden Fall Fahlberg-List (Magdeburg) in der ehemaligen DDR genannt werden. Hier wurden im Zeitraum von 1955 bis 1990 annähernd 50 000t Melipax (Handelsname), was in etwa 10% der Weltproduktion ausmacht, hergestellt. Allein in den Jahren 1983 - 1990 wurden hier 10 300t produziert, von denen ca. 75% exportiert und 25% im eigenen Land eingesetzt wurden (HEINISCH ET AL.,1994). Selbst im Jahr 1990, einem Jahr nach der Wiedervereinigung, wurden hier noch 434t hergestellt und zu 80% exportiert (1989: 1220t; 50% für den Export).

Obwohl seine hohe Toxizität bekannt war, wurde die Herstellung bzw. Anwendung von Toxaphen im Vergleich zu anderen Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden erst mit zehnjähriger Verspätung verboten. Eine plausible Begründung für diese Vorgehensweise findet man nur darin, daß sich der Wirkstoff aufgrund seiner schwierig handhabbaren Analytik sehr unauffällig verhielt. Erst als Toxaphen ab 1974 verstärkt eingesetzt und die analytischen Methoden einen höheren Standard erreicht hatten, wurde man sich der Rückstandsproblematik dieser Substanzklasse bewußt. 1982 wurde daher die Herstellung von Toxaphen in den USA durch die Environmental Protection Agency (EPA) verboten (US EPA, 1982a) und gleichzeitig ein eingeschränktes Anwendungsverbot bis zum Jahre 1986 verhängt (US EPA, 1982b). Viele Industrieländer folgten diesem Beispiel mit Verboten und Beschränkungen. So wurde 1986 Toxaphen in der BRD per Pflanzenschutzanwendungsverordnung (BGBl. I, S.363; 1986) verboten und nach der Wiedervereinigung auch in der ehemaligen DDR. Nach wie vor wird Toxaphen jedoch in Staaten von Südamerika und Afrika und Ländern wie Rumänien, Ungarn, Polen und Indien produziert und angewendet (SALEH, 1991).

2.1.1 Herstellung und Zusammensetzung

Als Ausgangsstoff für die technische Herstellung von Toxaphen dient Camphen. Dieses wird in technischer Reinheit aus α -Pinen, dem Hauptbestandteil des Terpentinöls, durch katalysierte Isomerisierung gewonnen (Abb. 2) (HERCULES INC.,1975).

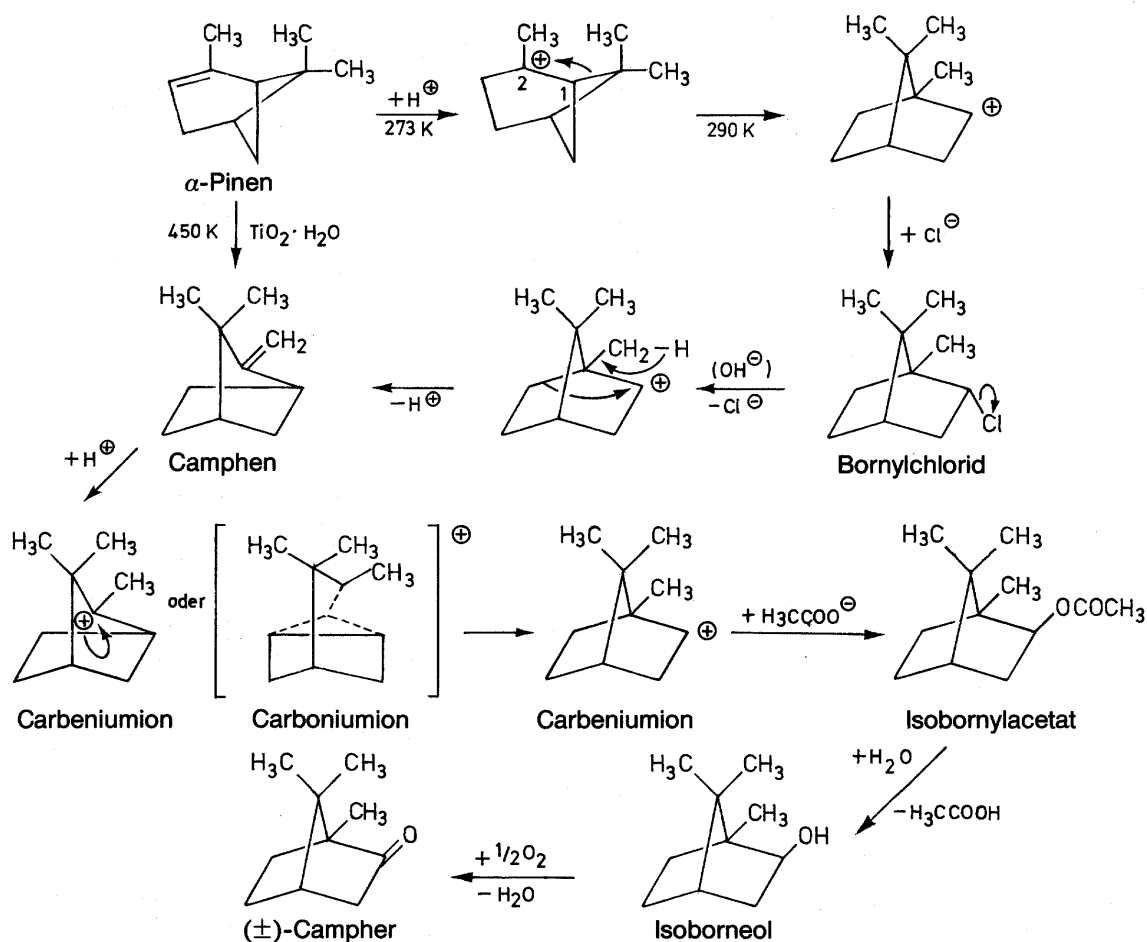


Abb. 2: Camphenherstellung aus α -Pinen durch katalysierte Isomerisierungsreaktion. Die dabei auftretenden Wagner-Meerwein-Umlagerungen von bicyclischen Terpenen lassen sich schrittweise über die Bildung von Bornylchlorid erreichen (BEYER, WALTER, 1988)

Nach achtstündigen Einleiten von elementarem Chlorgas in eine 20%ige Lösung von technischen Camphen in Tetrachlorkohlenstoff unter UV-Bestrahlung entsteht dann ohne weitere Aufreinigung das verkaufsfertige Produkt mit einem Chlorgehalt von 67-69%. Geht man bei der Chlorierung direkt von α -Pinen aus, so erhält man das dem Toxaphen sehr ähnliche Strobilan mit einem etwas geringeren Chlorgehalt von 65% (US EPA, 1977).

Die hohe Anzahl unterschiedlicher Komponenten im Gemisch erklärt sich aus der Toxaphensynthese. Schon der primäre Reaktionsschritt, die ionische Addition von Chlor an die Doppelbindung von Camphen verläuft uneinheitlich. Der bis heute gültige Entstehungsmechanismus für niedrigchlorierte Terpenderivate bei der Chlorierung von Camphen im Dunkeln (Abb.3) wurde von den Forschergruppen TISHCHENKO, 1953 ; JENNINGS ET AL.,1965 und RICHEY ET AL.,1965 postuliert:

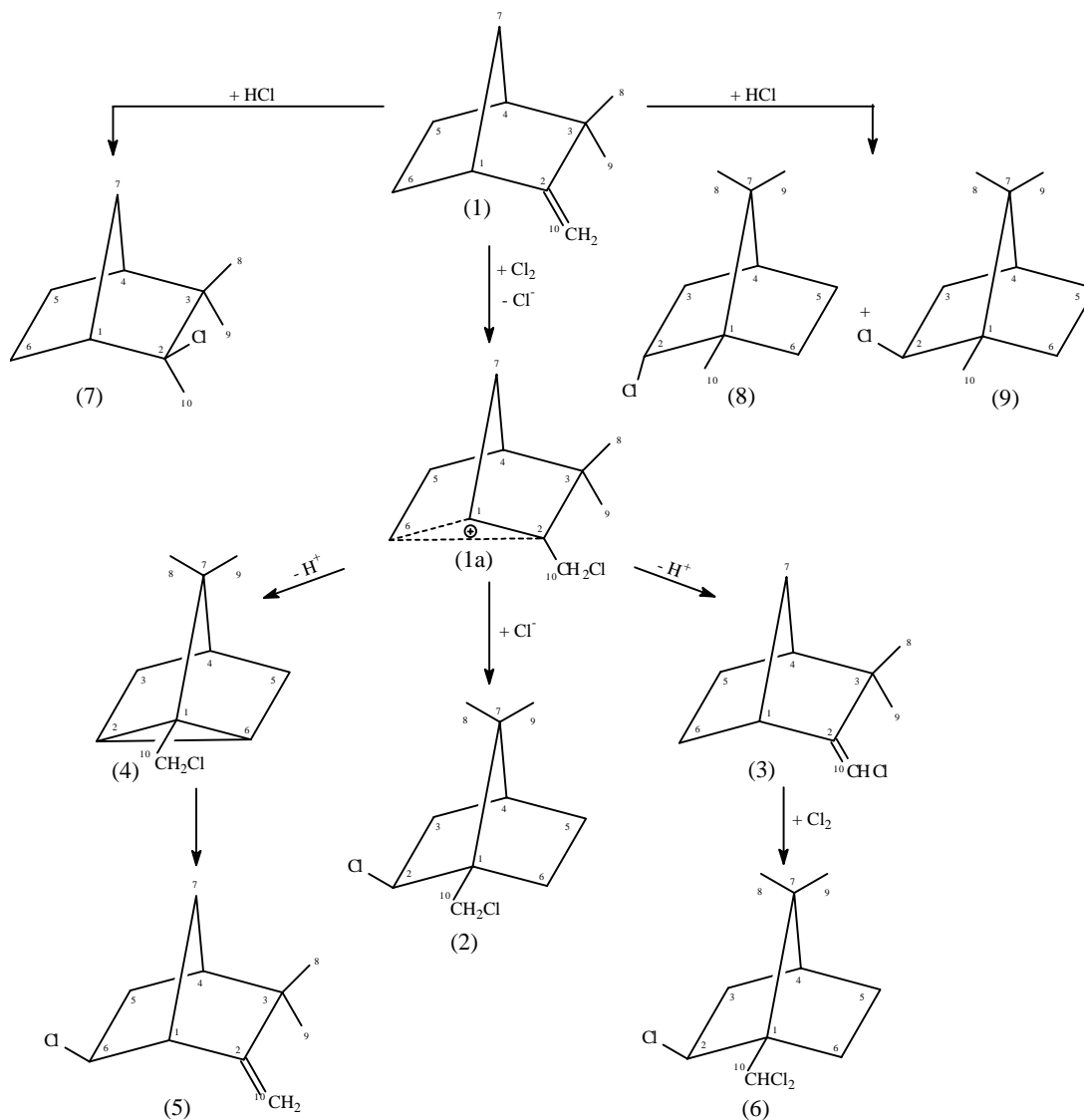


Abb. 3: Entstehungsmechanismus der Primärprodukte bei der Chlorierung von Camphen

Hierbei wird zunächst ein Chlorkation an die Doppelbindung des Camphens (1) addiert, woraufhin sich ein positiv geladener Übergangszustand (1a) bildet. Dieser kann zum einen bei gleichzeitiger Anlagerung eines Chloranions nach dem Mechanismus der Wagner-Meerwein-Umlagerung zum Bornanring isomerisieren und zur Bildung von 2-exo,10-Dichlorbornan (2) führen (Abb. 4).

Zum anderen können Deprotonierungen am Übergangszustand auftreten, die dann entweder zum cis- und trans-10-Chlorcamphen (3) oder zum 10-Chlortricyclen (4) führen. Das Zweitere isomerisiert bei Raumtemperatur äußerst langsam, bei erhöhter Temperatur oder unter Einsatz von elektrophilen Katalysatoren jedoch schneller, zum 6-exo-Chlorcamphen (5). Ebenso kann das cis- und trans-10-Chlorcamphen noch unter einer weiteren Chloraddition weiterreagieren. Es bildet sich wiederum nach einer Wagner-Meerwein-Umlagerung 2-exo,10,10-Trichlorbornan (6), welches nach (2) das Hauptprodukt bei der Chlorierung von Camphen im Dunkeln bildet (MICHNA, 1977). Man kann sich allerdings nicht absolut sicher sein, ob dieser Reaktionsmechanismus auf die technische Toxaphenherstellung übertragbar ist, da bei dieser nicht im Dunkeln, sondern von Anfang an unter UV-Bestrahlung chloriert wird. Folglich werden bei der kommerziellen Herstellung zusätzlich radikalische Substitutionen zur Addition auf-

treten, die im Dunkeln nahezu unterdrückt werden. Eine radikalische Substitution eines Wasserstoffatoms gegen ein Chloratom am Camphen kann bereits eintreten bevor die Wagner-Meerwein-Umlagerung stattgefunden hat und diese anschließend aus sterischen Gründen verhindern. Dies ermöglicht die Bildung von hochchlorierten Dihydrocamphenen, deren Existenz im Toxaphen-Gemisch von LANDRUM ET AL.,1976 bestätigt wurde. Eine weitere Entstehungsmöglichkeit von Dihydrocamphenen ist die Reaktion von Camphen mit dem bei der radikalischen Substitution gebildeten Chlorwasserstoff zu Camphenhydrochlorid (7) (JENNINGS ET AL.,1965). Hierbei entstehen allerdings auch 2-endo- bzw. 2-exo-Chlorbornan (8, 9) (PARLAR, 1985).

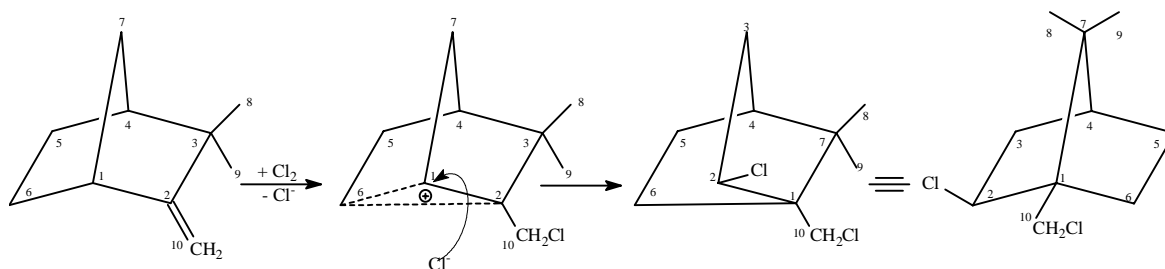


Abb. 4: Wagner-Meerwein-Umlagerung bei der Chlorierung von Camphen: Die Bindung zwischen C-1 und C-6 des Camphens löst sich unter Neubildung der Bindung zwischen C-2 und C-6 bei gleichzeitiger Anlagerung eines Chloranions an C-1, was zur Bildung von 2-exo,10-Dichlorbornan führt.

Ausgehend von den beiden wesentlichen Hauptkomponenten 2-exo,10-Dichlorbornan und 2-exo,10,10-Trichlorbornan verläuft die weitere Chlorierung sehr unspezifisch. Photoinduzierte radikalische Substitutionen von Chlor gegen Wasserstoff führen zu einem sehr komplexen Gemisch, dessen Zusammensetzung zum einen von dem eingesetzten Ausgangsstoff (Camphen oder α -Pinen) und zum anderen von dem speziell gewählten Herstellungsverfahren abhängig ist. Geht man von α -Pinen als Ausgangsstoff für die technische Synthese aus, so entsteht nach der ersten Chlorierungsstufe analog zum 2-exo,10-Dichlorbornan primär das symmetrische 2-endo,6-endo-Dichlorbornan (KWART, 1953) (siehe Abb. 5), dessen Struktur allerdings nicht gefestigt ist. Laut NMR-Daten könnte auch eine 2-exo,6-exo-Chlorsubstitution in Betracht gezogen werden. Eine Weiterchlorierung führt offensichtlich zu einem anderen Gemisch, als wenn man von Camphen ausgeht (FÜRST ET AL.,1989).

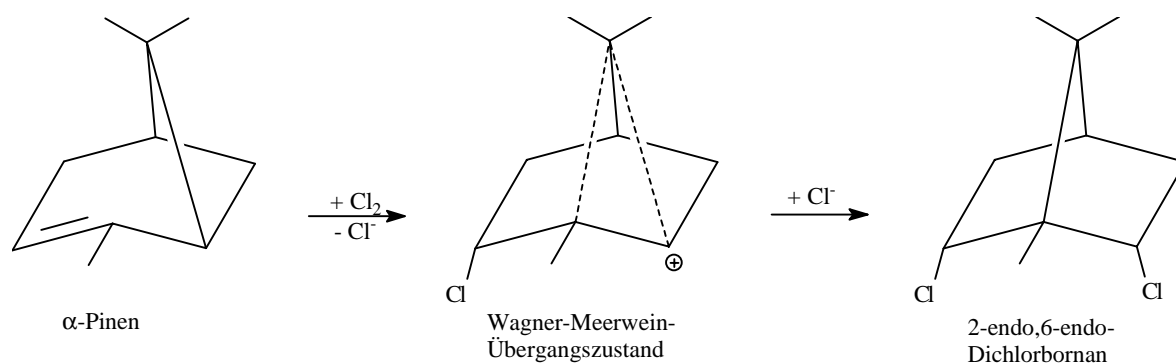


Abb. 5: Wagner-Meerwein-Umlagerung bei der ionischen Addition von Chlor an α -Pinen

Versuche, das komplexe Toxaphengemisch in alle seine Bestandteile zu separieren und Angaben bezüglich der Anzahl an Einzelkomponenten, ergaben bislang unbefriedigende Ergeb-

nisse. Selbst mit Hilfe der hochauflösenden Gaschromatographie (HRGC) können nicht alle Toxaphenkomponenten vollständig voneinander getrennt werden. Koelutionen führen in den Chromatogrammen zu einer sichtbaren „Bauchbildung“, bedingt durch die große Anzahl an Substanzen die zur gleichen Zeit den Detektor erreichen. Eine genaue Bestimmung der Anzahl an Einzelkomponenten ist somit schwer möglich.

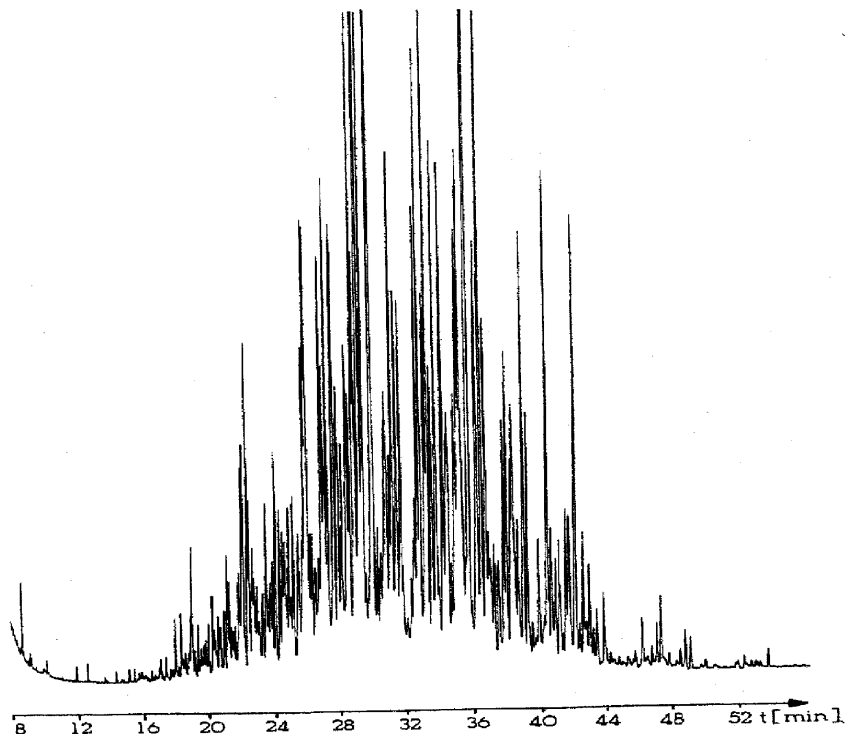
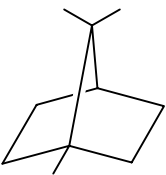
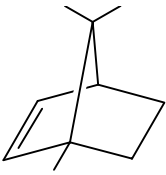
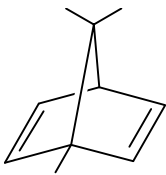


Abb. 6: GC-FID-Chromatogramm von technischen Toxaphen (60m DB-1, 50cm/s H₂) (WALTER ET AL., 1991)

Erste Aussagen über die Zusammensetzung des Toxaphengemisches und über die Anzahl der Einzelkomponenten führen in das Jahr 1974 zurück. Hier konnten HOLMSTEAD ET AL. nach vorangegangener Fraktionierung an Kieselgel durch GC-MS mit chemischer Ionisation 177 verschiedene Komponenten nachweisen, bei denen es sich um 135 gesättigte (Bornane) und 42 einfach ungesättigte Verbindungen (Bornene) handelte. 1983 konnte SALEH mittels hochauflösender Kapillar-Gaschromatographie mit MS-Detektion 202 unterschiedliche Substanzen erkennen, davon 76% polychlorierte Bornane C₁₀H_{18-n}Cl_n, 18% polychlorierte einfach gesättigte Verbindungen (Bornene) C₁₀H_{16-n}Cl_n und 2% polychlorierte zweifach ungesättigte Verbindungen (Bornadiene) C₁₀H_{14-n}Cl_n. Die restlichen 4% setzen sich aus hochchlorierten (1%) sowie unchlorierten Kohlenwasserstoffen (3%) zusammen. In Tabelle 2 sind diese Ergebnisse nocheinmal zusammengefaßt. Neben der Anzahl der jeweils homologen Isomere ist zusätzlich auch deren prozentualer Anteil im Gemisch angegeben. Desweiteren ist erkennbar, daß sowohl sehr niedrig (Cl<5) als auch sehr hoch (Cl>10) chlorierte Isomere mengenmäßig eine untergeordnete Rolle spielen, während Hepta- und Octachlorbornane mit über 50% den größten Anteil des Toxaphengemisches bilden.

						
Cl-Atome pro Molekül	Anzahl der Isomere	Anteil im Toxaphen	Anzahl der Isomere	Anteil im Toxaphen	Anzahl der Isomere	Anteil im Toxaphen
2	4	2.33 %	2	0.16 %	1	0.02 %
3	2	0.18 %				
4	3	0.15 %	1	0.02 %	3	0.27 %
5	7	1.19 %	11	1.99 %	12	0.50 %
6	11	3.53 %	18	8.88 %	3	1.68 %
7	20	23.22 %	7	2.40 %		
8	23	32.97 %	3	4.68 %		
9	14	7.82 %				
10	11	2.47 %				
11	4	0.59 %				
Andere chlorierte Kohlenwasserstoffe			: 19	1.04 %		
Nicht chlorierte Kohlenwasserstoffe			: 15	3.41 %		

Tab. 2: Zusammensetzung von technischen Toxaphen (SALEH, 1983)

Folgendes sollte allerdings beim Betrachten dieser Tabelle beachtet werden: Zum einen sind die prozentualen Angaben unter Vorbehalt zu sehen, da die Responsefaktoren der einzelnen Verbindungen nicht bekannt sind und somit eine Substanz mit einem niedrigen Response bei dem verwendeten Detektor nur scheinbar in einer geringeren Konzentration vorhanden ist (HAINZL, 1994). Zum anderen sind Bornane massenspektroskopisch sowohl im Fragmentierungsschema von Elektron-Impact-Spektren (EI), als auch in Chemical-Ionisation-Spektren (CI) kaum von Dihydrocamphenen zu unterscheiden, da die gleichen Molekülmassen in identischen Molekülionen-Clustern resultieren. Selbiges gilt für die Unterscheidung von Bornenen/Camphenen/Tricyclenen und Bornadienen/Camphedienen/Quadracyclanen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß diese zum Teil im Toxaphengemisch vorkommenden Verbindungen bei ihrer Messung zu Bornanen, Bornenen bzw. Bornadienen gezählt wurden (BURHENNE, 1993).

Eine weitere Voraussage über Komponentenanzahl im Toxaphengemisch, die man immer wieder in der Literatur findet, stammt von JANSSON ET AL., 1983. Sie stellten mindestens 670 Isomere fest. Leider verweist diese Publikation auf das Manuskript eines internen Reports des Swedish Environmental Protection Board, das bis heute nicht veröffentlicht wurde. Die bislang letzte und auch genaueste Prognose stammt von HAINZL ET AL., 1994. Mit einer theoretischen Berechnung unter Berücksichtigung aller bislang isolierten Toxaphenkomponenten und deren Strukturmerkmalen, die einige Chlorsubstitutionen ausschließen, errechnete er eine Anzahl von 197 möglichen chlorierten Bornanen. Nach Vernachlässigung der niedrig chlorierten Bornane bis einschließlich der Pentachlorbornane, die nach SALEH, 1983 nur einen geringen Anteil von ca. 3.8% ausmachen, erniedrigt sich die Anzahl auf 138: 44 Hexachlor-, 40 Heptachlor-, 32 Octachlor-, 15 Nonachlor-, 8 Decachlor- und 2 Undecachlorbornane. Vergleicht man dieses Ergebnis mit denen von HOLMSTEAD, 1974 (135 Hexachlor- bis Decachlorbornane), so findet man eine gute Übereinstimmung.

2.1.2 Chemische und physikalische Eigenschaften

Toxaphen ist ein hochviskoser, wachsartiger gelblich-brauner Stoff mit einem süßlichen an etherische Öle erinnernden Geruch. Ein definierter Schmelzpunkt existiert aufgrund der komplexen Zusammensetzung nicht. Daher werden in der Literatur Schmelzbereiche von 65-95° C angegeben (siehe Tab. 3). Bei Temperaturen ab 155° C tritt eine Zersetzung unter Chlorwasserstoffabspaltung ein. Hierbei dehydrohalogenieren hauptsächlich die niedrig chlorierten Komponenten. Alle bislang isolierten hochchlorierten Bornane besitzen dagegen einen definierten Schmelzpunkt, der zum Teil über 200° C liegt (HAINZL, 1994). Toxaphen verhält sich stabil gegenüber starken Säuren, schwachen Basen, sowie bei UV-Bestrahlung oberhalb von 260nm. In Gegenwart starker Basen, wie KOH oder n-Propylamin, findet bei Bornanen allerdings ebenfalls eine Chlorwasserstoffabspaltung statt, die zur Bildung von Bornenen als auch von Bornadienen führt (TURNER ET AL.,1977). Gleiche Reaktionen beobachtet man bei der Bestrahlung von UV-Licht unterhalb von 260nm (IARC, 1979; MERCK INDEX, 1989). Toxaphen löst sich gut in allen organischen Lösungsmitteln, wobei die Löslichkeit von aliphatischen zu aromatischen zunimmt. Die Wasserlöslichkeit wird von 0.4 bis 3mg/l angegeben und ist verglichen mit anderen Organochlor-Insektiziden (DDT: 0.2µg; O'BRIEN, 1967 // Chlordan: 56µg; SANBORN ET AL.,1976) recht hoch. Technisches Toxaphen läßt sich aus Methanol in einen öligen und einen kristallinen Anteil mit unterschiedlichen toxikologischen Eigenschaften umkristallisieren (PARLAR, 1978). Im öligen Anteil findet man bezüglich der Zusammensetzung mehr niedrig chlorierte und ungesättigte Verbindungen, während im kristallinen Anteil mit über 95% chlorierte Bornane vorliegen.

Schmelzbereich	65 – 70° C	MATSUMURA, 1985
	65 – 90° C	IUPAC, 1979; IARC, 1979
	65 – 95° C	MAIER-BODE, 1965
Zersetzungstemperatur	ab 155° C	METCALF, 1955 MERCK INDEX, 1989
Dichte [d ²⁵]	1.65g/cm ³	IUPAC, 1979
Dampfdruck	3x10 ⁻⁷ mmHg [20° C]	BIDDLEMAN ET AL., 1987
	6.7x10 ⁻⁶ mmHg [20° C]	MURPHY ET AL.,1987
	1x10 ⁻⁶ mmHg [20° C]	IUPAC, 1979
Wasserlöslichkeit	398 µg/l	ISNARD ET AL., 1989
	400 µg/l	SANBORN ET AL., 1976
	550 µg/l	MURPHY ET AL., 1987
	1000 µg/l	IUPAC, 1979
n-Octanol/H ₂ O-Koeff. (log)	3.30	PARIS ET AL., 1977
	5.50	ISNARD ET AL., 1989
	6.44	MAGNUSON ET AL., 1979
Henry-Konstante	0.61 Pa x m ³ /mol	MURPHY ET AL.,1987
	0.17 Pa x m ³ /mol	BIDDLEMAN ET AL., 1987

Tab. 3: Physikalische Eigenschaften von technischen Toxaphen

2.1.3 Nomenklatur von chlorierten Bornanen, Camphenen und Dihydrocamphenen

Bislang gibt es in der Literatur keine einheitliche Nomenklatur für chlorierte Substanzen mit Bornan- oder Camphengerüst. Immer wenn Forschergruppen chlorierte Komponenten aus dem Insektizid Toxaphen isolierten oder auf synthetischen Weg herstellten, bedienten sie sich unterschiedlicher Bezeichnungen. Die Hauptschwierigkeiten bei der Nomenklatur und der Strukturformeldarstellung liegen zum einen an der unterschiedlichen Numerierung der C-Atome im Ringsystem und zum anderen an der Tatsache, daß alle bislang identifizierten Toxaphenkomponenten als Enantiomere vorliegen und es somit für jede eine Bild/Spiegelbild-Form gibt.

So wurde beispielsweise eine der ersten aus dem Toxaphengemisch isolierten Verbindungen, das als 2,2,5-endo,6-exo,8,9,10-Heptachlorbornan identifizierte Toxikant B, in den ersten beiden Publikationen mit unterschiedlichen Strukturformeln dargestellt (Abb.7)

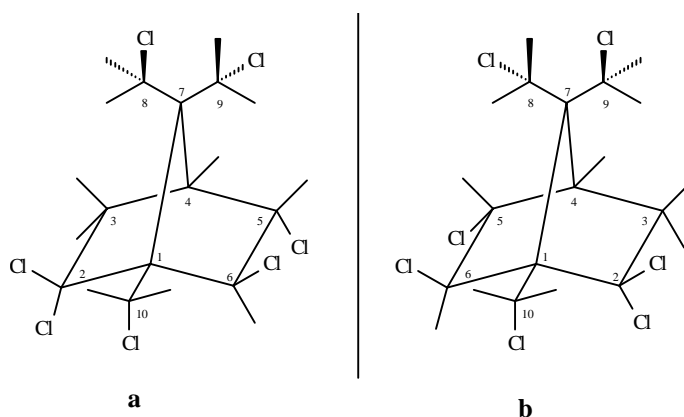


Abb. 7: Strukturen von Toxikant B: a (HOLMSTEAD ET AL.,1974); b (PALMER ET AL.,1975)

In den darauffolgenden Jahren wurden diese beiden Strukturformeln wahllos von unterschiedlichen Autoren für Toxikant B verwendet. Die beiden Strukturen sind Enantiomere, aber trotzdem unterscheidet sich ihre Nomenklatur: Im Fall von a) wird das C-Atom, welches über C-5 und C-6 sitzt, als C-8 bezeichnet, während im Fall von b) dieses C-Atom die Bezeichnung C-9 bekommt.

Ein weiteres Beispiel für eine unterschiedlich verwendete Nomenklatur und Strukturformeldarstellung findet man bei dem von CHANDURKAR ET AL.,1978 isolierten Toxikant Ac: Abbildung 8a zeigt den mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ ermittelten Strukturvorschlag von CHANDURKAR ET AL., wobei man allerdings nicht feststellen konnte, ob sich die Dichlormethyl-Gruppe in Position C-8 oder C-9 befindet. 1992 isolierten STERN ET AL. Toxikant Ac aus Walfett, schlugen aufgrund von MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten den Strukturvorschlag 8b vor und gaben ihm den Namen 2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan. In 1993 gelang es BURHENNE ET AL Toxikant Ac in größeren Mengen und reiner Form zu synthetisieren, so daß außer $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Messungen auch $^{13}\text{C-NMR}$ und Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Der dabei resultierende Strukturvorschlag mit räumlicher Anordnung der Substituenten an C-8, C-9 und C-10 ist in 8c dargestellt. Die Namensbezeichnung wurde zu 2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c,9c,10a,10c-Nonachlorbornan erweitert. Zuletzt isolierte eine dritte Forschergruppe Toxikant Ac aus Seehundkadaver, bezeichneten es als 2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan und wiesen ihm die Struktur 8d zu (VETTER ET AL.,1994).

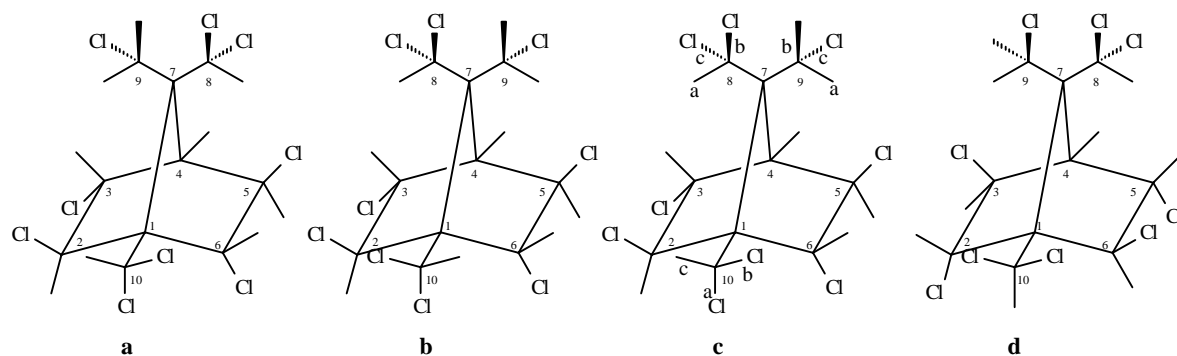


Abb. 8: Strukturvorschläge für Toxikant Ac

Während die Strukturformel 8a sich fundamental von 8b,c,d durch falsche Zuordnung der Dichlormethyl-Gruppe in Position C-8 und C-9, aufgrund ungenauer NMR-Daten aus dieser Zeit, unterscheidet, sind die Strukturformeln 8b,c Enantiomere von 8d. Der einzige Unterschied zwischen 8b,c,d ist die Stellung der Cl-Atome in Position C-10, die zwar durch Röntgenstrukturanalyse von kristallinen Toxikant Ac in 8c festgelegt werden konnte, aber nicht unbedingt die Lage der Cl-Atome in Lösung widerspiegeln muß.

Zusätzlich zu chlorierten Bornanen, wurden auch chlorierte Camphene und Dihydrocamphene aus dem Toxaphengemisch isoliert. Auch hier gab es bei früheren Publikationen wesentliche Unterschiede und Unsicherheiten in der Nomenklatur. LANDRUM ET AL. isolierten 1975 ein Heptachlordihydrocamphen (Abb. 9a) und benannten es in analoger Weise zu den bereits isolierten chlorierten Bornanen 2,5,6-exo,8,9,10,10-Heptachlordihydrocamphen. 19 Jahre später isolierte HAINZL, 1994 aus mit UV-Licht bestrahltem Toxaphen fünf Komponenten mit Camphengerüst. Bei der Nomenklatur hielt man sich an die IUPAC-Regel, die vorschlägt Kohlenstoffatome so zu numerieren, daß Chlorsubstituenten die niedrigst möglichen Nummern erhalten. Folglich wurde für das chlorierte Camphen (Abb. 9b) der Name 2-exo,3-endo,7,8,9,10-Hexachlorcamphen festgelegt, wobei alle Kohlenstoffatome im Gerüst von Beginn an eine feste Nummer ohne Rücksicht auf den Substitutionsgrad erhalten.

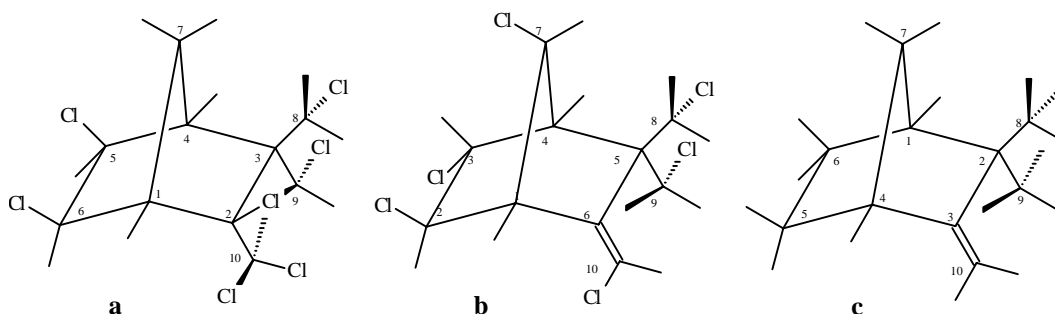


Abb. 9: Numerierung von Camphenderivaten a) nach LANDRUM ET AL., 1975 b) nach HAINZL ET AL., 1994 c) IUPAC-Numerierung von 2,2-Dimethyl-3-methylen-8,9,10-Trinornorbornan (Camphen)

Man kann zwar auf diese Art und Weise die richtige Struktur herleiten, aber der IUPAC-Nomenklatur entspricht dies nicht. Laut IUPAC muß unsubstituiertes Camphen als 2,2-Dimethyl-3-methylen-8,9,10-Trinornorbornan (Abb. 9c) betrachtet werden und chlorierte Camphene und Dihydrocamphene demnach als Derivate von 8,9,10-Trinornorbornan.

Um zukünftige Verwechslungen in der Nomenklatur und Strukturformeldarstellung auszuschließen, schlugen COELHAN ET AL., 1995 eine einheitliche Nomenklatur für chlorierte Bornan- und Camphenderivate, die sich in Einklang mit den IUPAC-Regeln befindet, vor:

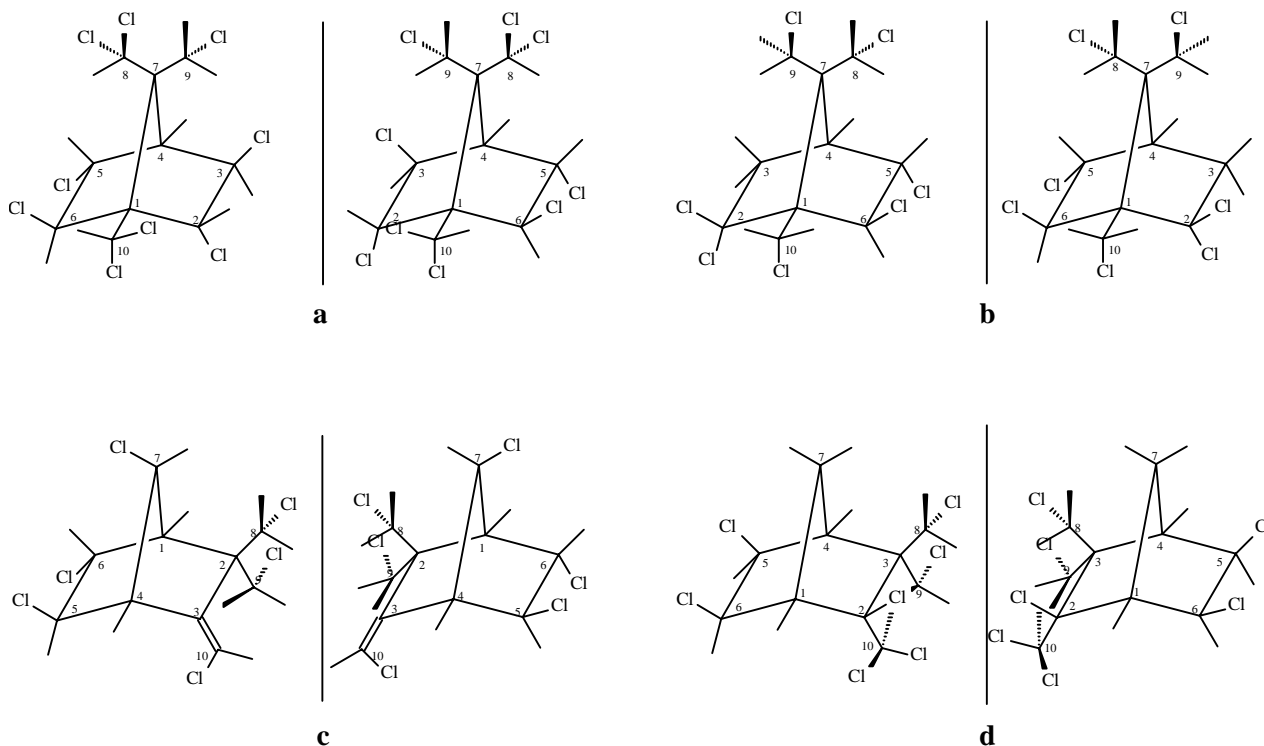
- Besitzt der Sechs-Ring eine Doppelbindung, so bekommen die C-Atome an dieser Bindung die Nummern 2 und 3. Falls sich im Sechs-Ring zwei Doppelbindungen befinden, so erhalten die C-Atome mit Chlorsubstituenten die niedrigeren Nummern.
- b) Das mit Chlor substituierte Nachbar-C-Atom von C-1 ist ausschlaggebend für die Richtung der Numerierung. Falls beide Nachbar-C-Atome von C-1 die gleiche Anzahl an Chlorsubstituenten tragen, so entscheidet die Substitution des nächsten C-Atom über die Numerierungsrichtung. Sind diese C-Atome ebenfalls gleich substituiert, so entscheidet das erste C-Atom mit endo-stelliger Chlorsubstitution über die Richtung.
- c) Das C-Atom, welches über C-2 und C-3 positioniert ist, erhält die Nummer 9.
- d) Die Numerierung von 8,9,10-Trinorbornan erfolgt von einem Brückenkopf zum anderen über das C-Atom mit der größten Anzahl an Substituenten. Falls die Anzahl an Substituenten im Sechs-Ring auf beiden Seiten gleich ist, so ist die alphabetische Reihenfolge bevorzugt.

Da es sich bislang bei allen aus dem Toxaphengemisch isolierten Komponenten um Enantiomere handelt, wird darauf mit dem Präfix (\pm) vor jedem Namen hingewiesen. Die von BURHENNE ET AL., 1993 zur Unterscheidung von möglichen Stereoisomeren eingeführte a,b,c-Nomenklatur für die räumliche Anordnung der Gruppen an C-8, C-9 und C-10-Atomen im Bornanring, kann nur verwendet werden, wenn diese Gruppen keine Möglichkeit zur Rotation haben. Es besteht auch die Möglichkeit die chlorierten Derivate von Bornan und 2,2-Dimethyl-3-methylen-8,9,10-Trinorbornan (Camphen) systematisch als Derivate von Bicyclo-[2.2.1]Heptan zu bezeichnen.

Abbildung 10 zeigt die Strukturformeln mit numerierten C-Atomen und Namensbezeichnungen unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Nomenklaturregeln für die Enantiomere:

- a) Toxikant Ac: (\pm)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c-Nonachlorbornan (ehem.: 2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan)
- b) Toxikant B: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Heptachlorbornan (ehem.: 2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Heptachlorbornan)
- c) (\pm)-5-exo,6-endo,7-anti-trichlor,2,2-bis(chlormethyl,3-(E)-chlormethylen,8,9,10-Trinorbornan (ehem.: 2-exo,3-endo,7,8,9,10-Hexachlorcamphen)
- d) (\pm)-2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3,3-bis(chlormethyl),2-dichlor-methyl,8,9,10-Trinorbornan (ehem.: 2,5,6-exo,8,9,10,10-Heptachlordihydrocamphen)

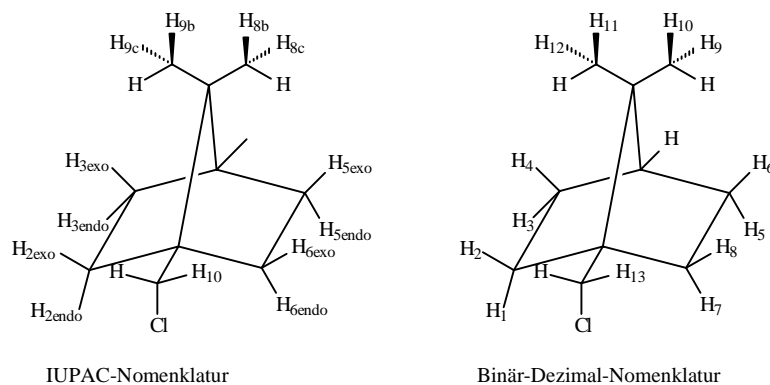
(In Klammern sind die bislang in der Literatur verwendeten Namensbezeichnungen dieser Komponenten angegeben.)

**Abb. 10:**

Um eine Vereinfachung der langen IUPAC-Bezeichnungen für chlorierte Bornane zu erreichen, dachten sich NIKIFOROV ET AL., 1995 eine Binär-Dezimal-Nomenklatur, unter Berücksichtigung der IUPAC-Regeln, für diese Substanzklasse aus. Die Benutzung dieser Nomenklatur beruht auf folgenden Grundvoraussetzungen:

- umweltrelevante Toxaphenkomponenten besitzen ein oder zwei Cl-Atome in C-10-Position
- umweltrelevante Toxaphenkomponenten besitzen nicht mehr als zwei Cl-Atome in C-8- oder C-9-Position
- umweltrelevante Toxaphenkomponenten besitzen kein Cl-Atom in C-4-Position

Berücksichtigt man diese Einschränkungen, so gibt es am Bornan-Gerüst 13 H-Atome die durch Cl-Atome substituiert werden können. Abbildung 11 zeigt diese markierten H-Atome in nach IUPAC-Regeln durchnummerierter Reihenfolge und die daraus abgeleitete Numerierung für die Binär-Dezimal-Nomenklatur.

**Abb. 11:**

Man kann nun einen 13-stelligen Binär-Code aufstellen, indem man für jedes durch Cl- substituierte H-Atom eine 1 und für jedes nicht Substituierte eine 0 schreibt. Konvertiert man diesen 13-stelligen Binär-Code in eine 4-stellige Dezimalzahl um, so erhält man für jedes chlorierte Bornan eine leicht zu merkende und decodierende 4-stellige Nummer.

Beispiel: Toxikant Ac 2-endo,3-exo,5,endo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan (ehem.: 2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan)

Binär-Code:

1001100111101

Dezimalzahl:

$$1 \cdot 2^{12} + 0 \cdot 2^{11} + 0 \cdot 2^{10} + 1 \cdot 2^9 + 1 \cdot 2^8 + 0 \cdot 2^7 + 0 \cdot 2^6 + 1 \cdot 2^5 + 1 \cdot 2^4 + 1 \cdot 2^3 + 1 \cdot 2^2 + 0 \cdot 2^1 + 1 \cdot 2^0 = 4925$$

Toxikant Ac ist somit: NCB4925

Im Folgenden dieser Arbeit wird die bislang herkömmlich benutzte Nomenklatur verwendet, bei der alle Kohlenstoffatome von Beginn an eine feste Numerierung ohne Rücksicht auf den Substitutionsgrad erhalten. Der Vorteil dieser Methodik liegt darin, daß in den später dargestellten Datentabellen der NMR- und Röntgenstrukturanalyse-Untersuchungen immer die gleichen C-Atome betrachtet werden und einen direkten Vergleich ermöglichen. Zur besseren Übersicht wird jede abgebildete Struktur mit dieser Numerierung versehen. Um allerdings den von COELHAN ET AL., 1995 aufgestellten Regeln zu einer einheitlichen IUPAC-Nomenklatur zu folgen, befindet sich in Klammern hinter jeder Substanz die IUPAC-Namensbezeichnung. Sollte dies nicht der Fall sein, so sind beide Namensbezeichnungen identisch.

2.2 Gewinnung von Einzelsubstanzen

2.2.1 Isolierung einzelner Komponenten aus dem Gemisch

Seit den siebziger Jahren befassen sich zahlreiche Arbeitsgruppen gezielt mit der Isolierung von Einzelkomponenten aus technischem Toxaphen. Bereits 1974 gelang es KHALIFA ET AL zwei Hauptkomponenten aus dem technischen Gemisch zu erhalten, die sie Toxikant A und Toxikant B nannten. Toxizitätsuntersuchungen ergaben, daß Toxikant A um den Faktor 14 und Toxikant B um den Faktor 6 toxischer als das technische Gemisch gegenüber Mäusen war. Isoliert wurden diese beiden Komponenten aus 10g Toxaphen nach einem aufwendigen Trennverfahren, bei dem im Wechsel zwei Verteilungs- (an Kieselgel beschichtetes β -Methoxypropionitril/Hexan gesättigt mit β -MPN) und zwei Adsorptions-Säulenchromatographien (Kieselgel/Hexan) hintereinander geschaltet wurden. Die anschließende Aufreinigung erfolgte danach mittels präparativer Gas-Flüssig-Chromatographie (3% SE-30 auf Gaschrom Q 80-100mesh). Toxikant B konnte anhand von Röntgenstrukturanalyse eindeutig als (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Heptachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Heptachlorbornan) [II] identifiziert werden (PALMER ET AL., 1975). Bei Toxikant A stellte man dagegen erst durch später erfolgende NMR-Messungen fest, daß es sich um ein Gemisch von zwei Octachlorbornanen handelt. Beide unterscheiden sich strukturell von Toxikant B lediglich durch ein zusätzliches Cl-Atom in C-8- bzw. C-9-Position : Toxikant A₁ (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan) [XIII] und Toxikant A₂ (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan) [XIV] (TURNER ET AL., 1975). Im gleichen Jahr gelang es noch weiteren Arbeitsgruppen Toxikant A und Toxikant B auf ähnliche Art und Weise zu isolieren:

Während NELSON ET AL., 1975 eine Komponente isolierten, die sich nach NMR-Untersuchungen als identisch mit Khalifas Toxikant A erwies, konnten SEIBER ET AL., 1975 durch Vorfraktionierung technischen Toxaphens an einer mit Aluminiumoxid gefüllten Säule, anschließender präparativer Gas-Flüssig-Chromatographie (10% OV-1 auf Gaschrom 100-200 mesh) und Kristallisation, neben Toxikant A und B eine Substanz isolieren, die kein Bornan-Gerüst aufwies. Es handelte sich hierbei um (\pm)-2,5,6-exo,8,9,10,10-Heptachlordihydrocamphen) (IUPAC: (\pm)-2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3,3-bis(chlormethyl),2-dichloro-methyl,8,9,10-Trinorbornan) [XLIV], dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse ein Jahr später bestätigt wurde (LANDRUM ET AL., 1976). 1978 entdeckten CHANDURKAR ET AL. in einer ihrerseits isolierten Toxikant A-Fraktion noch eine dritte zusätzliche Komponente, die als hartnäckige Verunreinigung auftrat. Nach erfolgreicher Abtrennung wurde sie nach ihrer Herkunft als Toxikant Ac benannt und als (\pm)-2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan) (IUPAC: (\pm)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c-Nonachlorbornan) [XXIX] identifiziert. Zur gleichen Zeit wie bei Khalifa gelang es der Arbeitsgruppe ANAGNOSTOPOULOS ET AL., 1974 fünf kristalline Substanzen aus in Methanol umkristallisierten technischen Toxaphen über eine einmalige Adsorptionschromatographie zu gewinnen. Sie benutzten hierfür eine 5,5m lange mit 8,7kg Kieselgel gefüllte Säule und Petrolether 60-90°C als Eluatiionsmittel. Drei der fünf Substanzen konnten über $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Untersuchungen strukturell bestimmt werden: Toxikant C (\pm)-2-exo,3-exo,5,5,6-endo,8,9,10,10-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3,3,5-exo,6-exo,8,9,10,10-Nonachlorbornan) [XXX], (\pm)-2-exo,3-exo,5,5,6-endo,9,10,10-Octachlorbornan) (IUPAC: (\pm)-2-endo,3,3,5-exo,6-exo,9,10,10-Octachlorbornan) [XVIII] und (\pm)-2-endo,3-endo,5,5,6-endo,8,9,9,10,10-Decachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3,3,5-endo,6-endo,8,9,9,10,10-Decachlorbornan) [LXIII].

Ebenfalls 1974 isolierte BLACK zwei weitere Komponenten (\pm)-2-exo,3-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan [I] und (\pm)-2-exo,3-exo,5,5,8,9,10,10-Octachlorbornan [XVI] aus dem Toxaphengemisch, nachdem er eine Adsorptions-Säulenchromatographie mit einer Flüssig-Flüssigverteilung kombinierte, gefolgt von präparativer Gas-Flüssig-Chromatographie und abschließender Kristallisation. Die beiden Verbindungen wurden zwar im Rahmen eines Vortrages (Division of Pesticide Chemistry, 168th ACS National Meeting, Atlantic City, N.J. Sept. 1974) vorgestellt, wohl aber aus vermutlichen strukturellen Unsicherheiten nie publiziert (SEIBER ET AL., 1975).

Seit Mitte der siebziger Jahre bis Anfang der neunziger Jahre wurden keine wesentlichen Isolierungen von Einzelkomponenten mehr vorgenommen. Zum einen erkannte man, daß sich nicht alle Verbindungen aus dem Toxaphengemisch, mit dem damaligen Stand der Technik, so einfach wie das polare Toxikant B isolieren ließen. Zum anderen fing man an sich verstärkt für die ökochemische Bedeutung und die damit verbundene Analytik von Toxaphen zu interessieren. Man stellte fest das gewachsene Umweltproben Toxaphenrückstände enthielten, deren Zusammensetzung keineswegs mit der des technischen Gemischs übereinstimmten, sondern daß es verstärkt einige Verbindungen gab, die akkumuliert bzw. nicht abgebaut wurden. Besonders stark trat dies bei einigen Fischen wie dem Beluga- und dem Narwal auf, bei deren rückstandsanalytischen Untersuchung man im Fett nur noch zwei Toxaphen-Kongenere in extrem hohen Konzentrationen nachweisen konnte (MUIR ET AL., 1990).

1992 isolierten STERN ET AL. diese beiden Verbindungen, die sie als T₂ und T₁₂ bezeichneten, aus einem extrem stark belasteten Belugawal (3.7mg/kg). Hierzu dialysierten sie zweimal 2kg Fett 24h lang mit Polymerfilm-Membranen, fraktionierten den fast fettfreien Extrakt an einer Florisilsäule und befreiten die beiden Verbindungen über HPLC mit C-18-Phase von anderen störenden Organochlorverbindungen. Mit Hilfe von NMR-Messungen mit NOE-Experimenten identifizierte man T₂ als (\pm)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c,10a,10b-Octachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,10a,10c-Octachlorbornan) [XIV]) und stellte etwas

später fest, daß es sich bei T₁₂ um das bereits bekannte Toxikant Ac [XXIX] handelte. Im gleichen Jahr wurden diese beiden Komponenten auch von VETTER ET AL., 1992 aus dem Fett eines an der Ostseeküste verendeten Seehundes mit einem ähnlichen clean-Up-Verfahren isoliert.

1994 gelang es HAINZL die bislang höchste Anzahl an Toxaphenkomponenten aus mit UV-Licht bestrahltem Toxaphen (dem sog. CB-Standard:= Camphechlor Bestrahlt (LACH ET AL., 1990)) zu isolieren. Dazu bestrahlte er 10g technisches Toxaphen in Petrolether mit einer Quecksilberhochdrucklampe, trennte das entstandene Gemisch säulenchromatographisch vor (Säule: 170x5cm; Kieselgel/Petrolether) und reinigte die so erhaltenen Fraktionen mittels präparativer HPLC (Säule: 250x20mm mit Nucleosil 120-5 C18; Acetonitril/Wasser) und teilweise noch mit anschließender semi-präparativer HPLC (Säule: 250x8mm mit Nucleosil 120-5 C18; Methanol/Wasser) auf. Auf diese Art und Weise konnte er insgesamt 25 nachweisliche Toxapheninhaltsstoffe in einer hohen Reinheit und einer Ausbeute von 3 -38mg isolieren.

Nach ausgiebiger Strukturaufklärung mit ¹H- und ¹³C-NMR (darunter CH-COSY, HH-COSY und DEPT-135°), MS (NCI und EI), FT-IR und teilweise Röntgenstrukturanalyse, identifizierte er 19 chlorierte Bornane (Hepta - Decachlorbornane), 5 chlorierte Camphene (Hexa - Octachlorcamphene), eine Substanzklasse, die bisher noch nicht bekannt war und eine einfach ungesättigte Octachlorverbindung (Strukturen und Bezeichnungen dieser Komponenten siehe Tabelle 4, Kap. 2.2.2).

2.2.2 Synthese von Einzelkomponenten

Neben den im letzten Kapitel beschriebenen isolierten Einzelkomponenten aus dem technischen Toxaphengemisch, sind parallel auch eine Vielzahl von Polychlorbornanen auf synthetischen Weg hergestellt worden. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, gehen die ersten Darstellungen von chlorierten Bornanen, wie 2-exo,10-Dichlorbornan aus Camphen und 2-endo,6-endo-Dichlorbornan aus α -Pinen, auf Forschungsarbeiten in den fünfziger und sechziger Jahren zurück. Hierbei war allerdings weniger die Problematik von Toxaphen der Anlaß, sondern vielmehr die Klärung von Reaktionsmechanismen bei der ionischen Addition von Chlor.

1976 nahmen PARLAR ET AL die Synthesen von KWART, 1953; TISHCHENKO, 1953; RICHEY, 1965 und JENNINGS, 1965 als Grundlage zur Synthese von niedrigchlorierten Bornanderivaten, die als Modellsubstanzen zum besseren Verständnis des spektroskopischen Verhaltens von Toxaphenkomponenten beitrugen. Ausgehend von 20g Camphen in einer Lösung von 50g Chlor in 250ml Tetrachlorkohlenstoff, die 12h bei 7°C gerührt wurde, synthetisierten sie 2-exo,9,10-Tri- (**a**), 2-exo,8,10-Tri- (**b**), 2-exo,3-endo,10-Tri- (**c**) und 2-exo,6-endo,10-Trichlorbornan (IUPAC: 2-endo,6-exo,10-Trichlorbornan) (**d**). Der Reaktionsverlauf führt hierbei über 2-exo,10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan, als Zwischenprodukte, aus denen aufgrund des Überschusses an Chlor die vier Trichlorbornane durch radikalische Substitution entstanden. 2-endo,3-exo,5-exo,6-endo-Tetrachlorbornan (**e**) wurde dagegen aus der Reaktion von 5g 2-endo,6-endo-Dichlorbornan mit 20g Chlor in 100ml Tetrachlorkohlenstoff unter 24 stündigen Rührens bei 10°C gebildet.

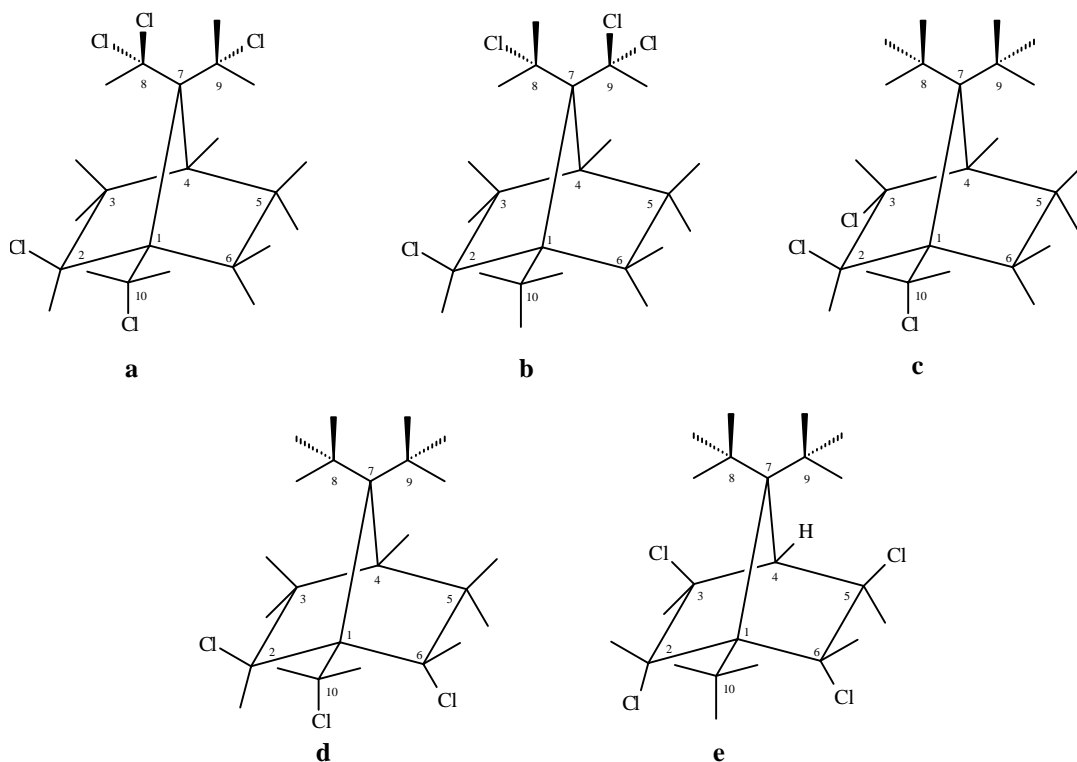


Abb. 12: Synthetisch hergestellte niedrigchlorierte Bornanderivate (aus: PARLAR ET AL., 1977)

TURNER ET AL., 1977 gelang es durch schonende Chlorierung von 2-exo,10-Dichlorbornan unter Bestrahlung einer Sonnenlichtlampe ($\lambda=400-800\text{nm}$) bei 0°C ein Substanzgemisch herzustellen, indem Toxikant B mit 12% angereichert war. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender Umkristallisation aus Aceton konnte es in einer Ausbeute von 700mg gewonnen werden. Bei einer zweiten Chlorierung unter den gleichen Bedingungen, aber einer größeren Menge an Chlor, konnten außer Toxikant B noch Toxikant A₁, Toxikant A₂ und drei weitere Octachlorbornane (\pm)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-OCB (IUPAC: (\pm)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-OCB)[XXV]; (\pm)-2,2,5,5,6-exo,8b,9c,10-OCB (IUPAC: (\pm)-2,2,5,5,6-exo,8c,9b,10-OCB)[XXIV] und (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a,10b-OCB (IUPAC: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a,10b-OCB)[XVII] dargestellt werden, deren Anteile am technischen Toxaphengemisch ca. 8% betragen. Ausgehend von dem isolierten Toxikant B konnten bei einer dritten Chlorierung nach säulenchromatographischer Trennung und fraktionierter Kristallisation zusätzlich zu den fünf Octachlorbornanen noch zwei weitere Nonachlorbornane (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10c-NCB (IUPAC: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c-NCB)[XXXI] und (\pm)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a,10c-NCB (IUPAC: (\pm)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,10a,10c-NCB)[XXXV] in einer Reinheit von 70-98% isoliert werden.

Ferner konnten aus Toxikant B zwei Hexachlorbornene (\pm)-2,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorborn-2,3-en [XLV] und (\pm)-2,2,5-exo,8,9,10-Hexachlorborn-5,6-en (IUPAC: (\pm)-3-exo,6,6,8,9,10-Hexachlorborn-2,3-en)[XLVI] sowie ein Heptachlorbornen (\pm)-2,2,3-exo,5-exo,8,9,10-Heptachlorborn-5,6-en (IUPAC: (\pm)-3,5-exo,6,6,8,9,10-Heptachlorborn-2-en)[XLVIII] und ein Hexachlorbornadien (\pm)-2,3,5,8,9,10-Hexachlorborna-2,5-dien [XLVII] aus dem isolierten (\pm)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Octachlorbornan [XXV] durch Dehydrochlorierungsreaktion mit KOH in Ethanol und mit n-Propylamin hergestellt werden.

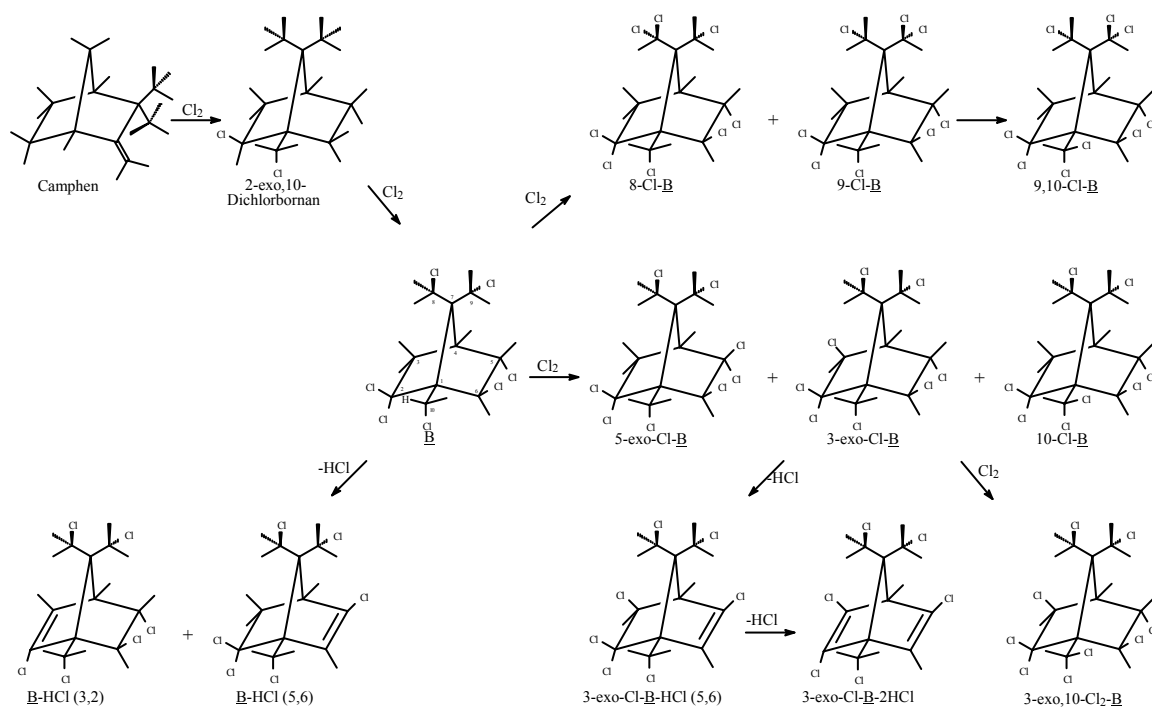
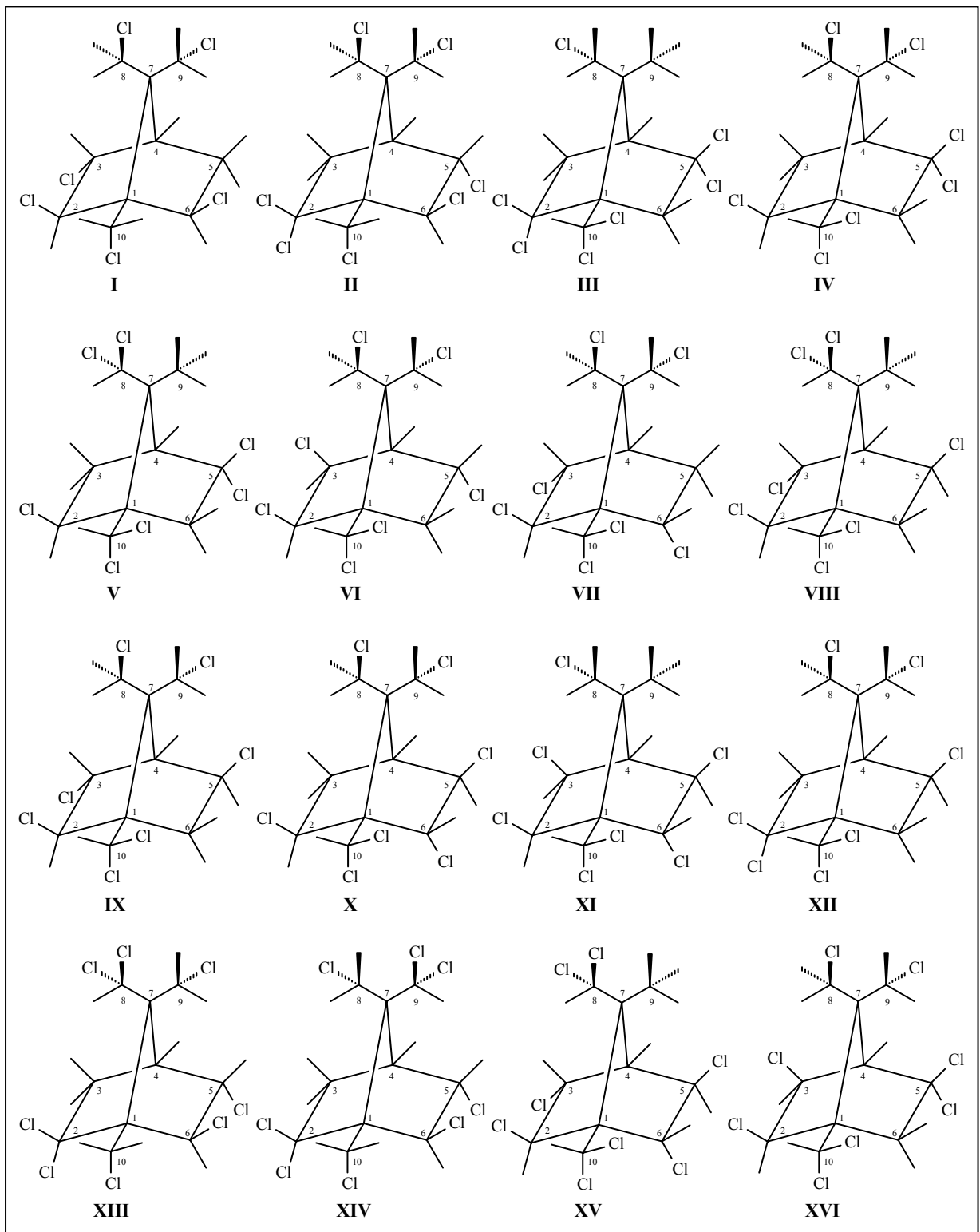


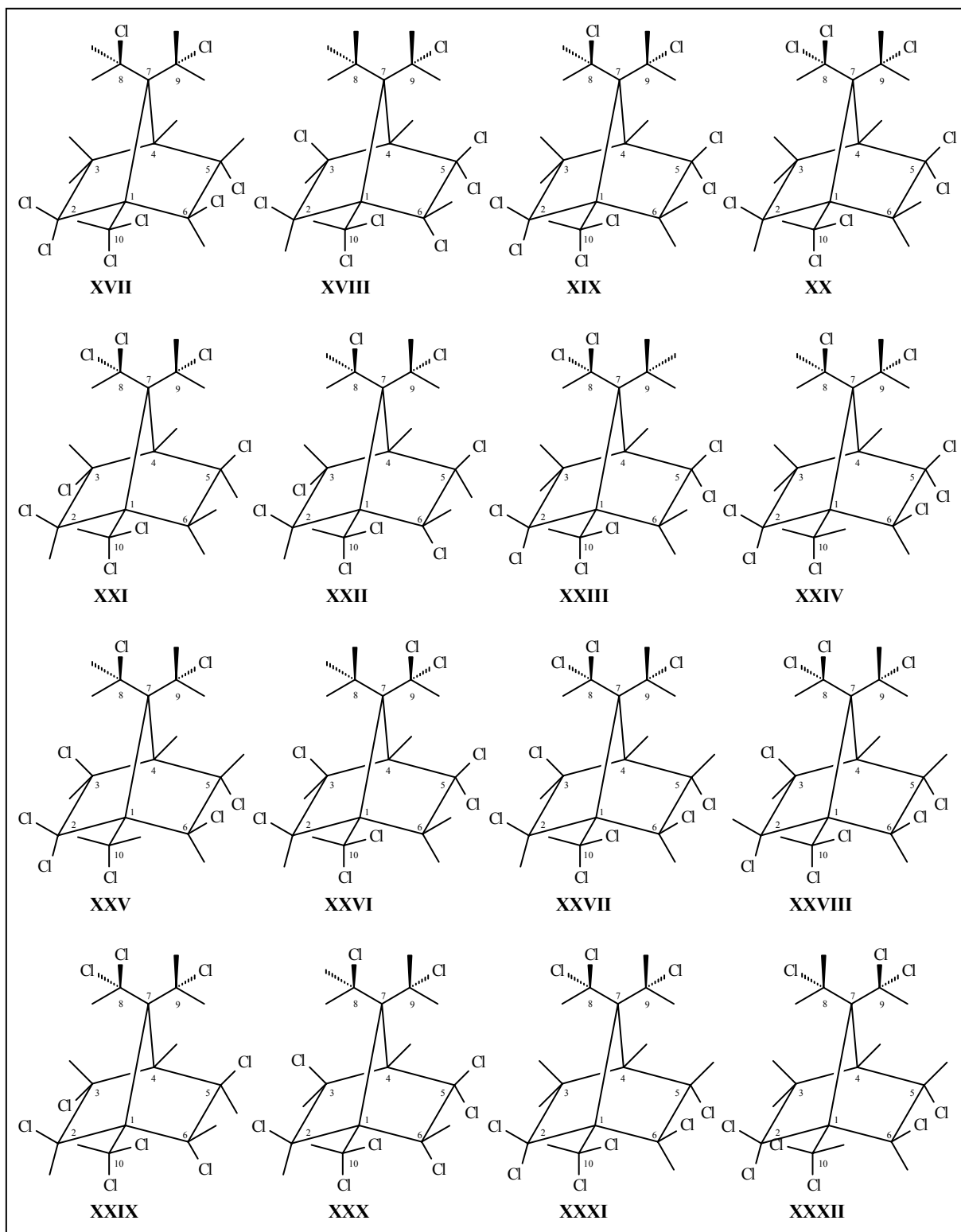
Abb. 13: Von TURNER ET AL., 1977 durch Chlorierung von 2-exo,10-Dichlorbornan und Toxikant B hergestellt Octa- und Nonachlorbornane, sowie die Dehydrochlorierungsprodukte von Toxikant B und (±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Octachlorbornan

26 Jahre dauerte es bis sich erneut eine Forschergruppe mit der Synthese von Einzelkomponenten beschäftigte. BURHENNE, 1993 griff den Syntheseweg von Turner auf, synthetisierte 2-exo,10-Dichlorbornan aus Camphen über eine Chlorierung im Dunkeln bei 0°C und chlorierte dieses photolytisch ($\lambda=400-800\text{nm}$) mit unterschiedlichen Chlormengen. Hierbei entstanden mehr oder weniger komplexe Gemische, die sich aber mit steigender Menge an eingeleitetem Chlor vereinfachten. Die erschöpfende Chlorierung resultierte schließlich in der Bildung von lediglich fünf chlorierten Bornanderivaten. 10g dieses Chlorierungsgemisches wurden säulenchromatographisch aufgetrennt (Säule: 126x7cm; Kieselgel 60, 63-200 μm /Petrolether 40-60°C), wobei vier Substanzen in reiner Form isoliert werden konnten: (±)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (±)-2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan) [XXXIII], (±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan (IUPAC: (±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan) [XXXIX], (±)-2,2,5,5,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan (IUPAC: (±)-2,2,5,5,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan) [XL] und (±)-2,2,3-exo,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan (IUPAC: (±)-2,2,3-exo,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan) [XLI]. Eine weitere Komponente, Toxikant Ac, wurde aus seiner angereicherten säulenchromatographischen Fraktion nach der photochemischen Zerstörung coelulierender Verbindungen durch UV-Bestrahlung ($\lambda=254\text{nm}$) rein isoliert. Durch photochemischen Abbau der rein erhaltenen Verbindung XXXIX in sauerstoffreiem n-Hexan unter den gleichen Bedingungen, konnten desweiteren (±)-2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Octchlorborn-2,3-en (IUPAC: (±)-2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Octchlorborn-2-en), (±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10,10-Nonachlorbornan (IUPAC: (±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10,10-Nonachlorbornan) [XXVIII] und (±)-2-exo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan) [XXXVII] erhalten werden. Burhenne trennte noch ein zweites Chlorierungsgemisch mit etwas niedrigeren Chlorierungsgrad auf. In diesem befanden sich neben einer Hauptkomponente, deren Anteil ca. 13% betrug, noch weitere 20-25 Verbindungen, von denen allerdings keine mehr als 7% Anteil erreichte. Es gelang ihm

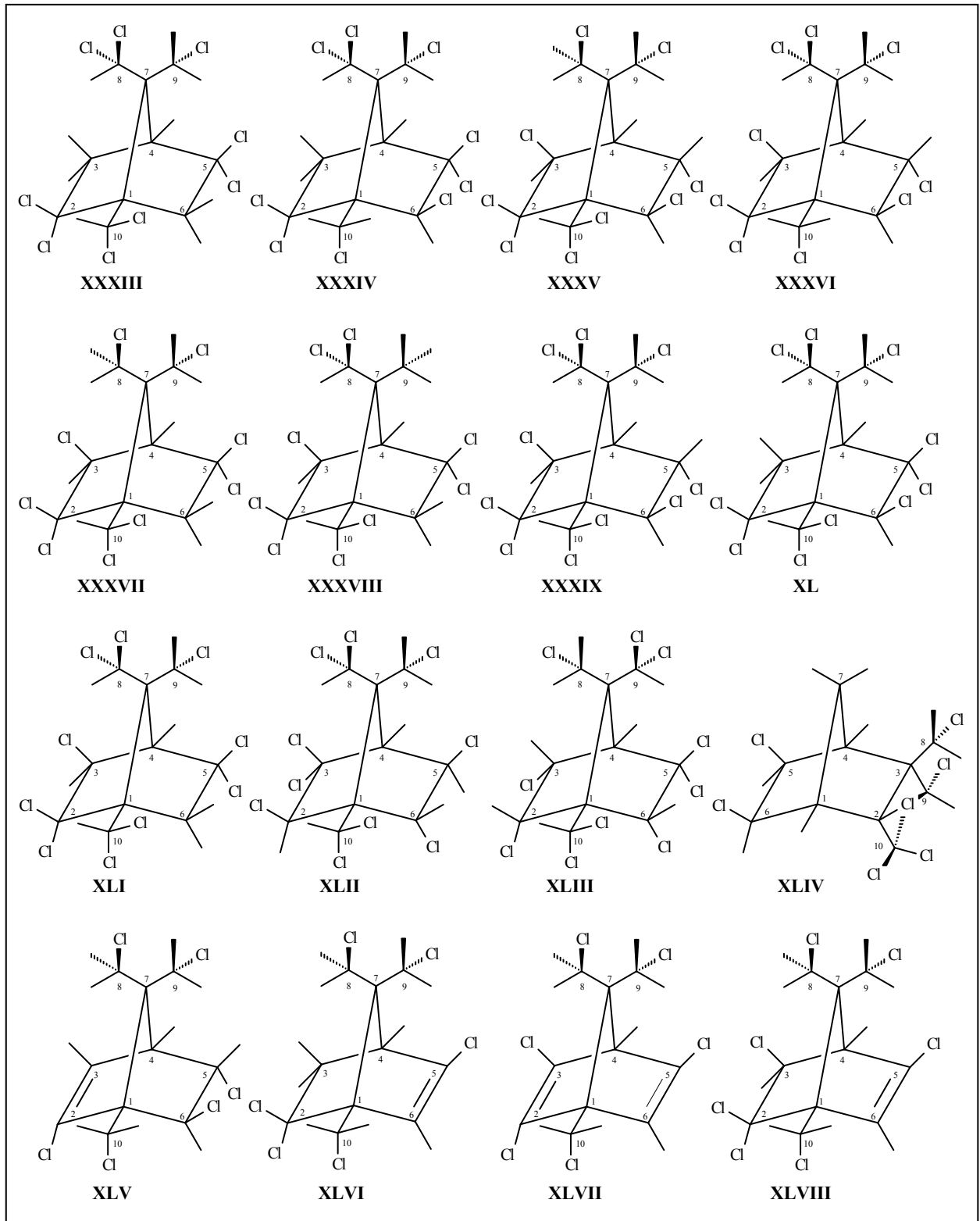
daher auch nur diese Hauptkomponente, die als letzte die Säule verließ und in einer angereicherten Fraktion auskristallisierte, zu isolieren. Ein Vergleich der NMR-Daten mit den von Turner veröffentlichten Daten zeigten, daß es sich bei dieser Verbindung um Toxikant B handelte. In mehreren Arbeiten wurde über das Abbauverhalten von Toxikant B unter verschiedensten Bedingungen (biotisch, abiotisch, chemisch und photochemisch) berichtet (SALEH ET AL., 1978 & 1979). Es entstanden dabei jedesmal drei Verbindungen: zwei Hexachlorbornane (reduktive Chlorierung) und ein Hexachlorbornen (Dehydrochlorierung) (siehe Kap. 2.3.3; Abiotischer Abbau). Um diese Aussagen zu bestätigen bestrahlte Burhenne eine 100 ppm-Lösung (0,33 ng Toxikant B/5 ml Hexan) mit UV-Licht ($\lambda=254\text{nm}$) und identifizierte die drei entstandenen Verbindungen mittels GC-MS (NCI und EI) als (\pm)-2-exo,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-exo,3-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan)[I], (\pm)-2-endo,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-exo,3-endo,6-endo,8,9,10-Hexachlorbornan) und (\pm)-2,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorborn-2,3-en. Auf eine Isolierung dieser Verbindungen verzichtete er allerdings, da zum einen zuviel von Toxikant B verbraucht worden wäre und zum anderen, weil diese schon von Saleh isoliert und untersucht worden waren. Die Strukturklärung aller neun anderen isolierten Verbindungen erfolgte mit ^1H - und ^{13}C -NMR (darunter CH-COSY und HH-COSY), MS (NCI und EI), FT-IR und teilweise Röntgenstrukturanalyse. Ein Vergleich von GC-MS-Messungen zeigte, daß fast alle dieser Verbindungen, wenn auch teilweise nur in sehr geringen Konzentrationen, im technischen Toxaphen wiedergefunden werden konnten.

In den darauffolgenden Jahren gelang es der Arbeitsgruppe TRIBULOVICH ET AL., 1994 und NIKIFOROV ET AL., 1995 insgesamt 24 Hepta- bis Decachlorbornane, davon 12 bislang noch nicht bekannte Verbindungen (neun Heptachlorbornane, ein Octachlor-, ein Nonachlor- und ein Decachlorbornan) in einer Ausbeute von 20-500 mg und einer Reinheit von mindestens 95% herzustellen. Sie erreichten dies, indem sie anstelle von 2-exo,10-Dichlorbornan als Ausgangsprodukt für ihre photolytischen Chlorierungen, 2-exo,10,10-Trichlorbornan nahmen. Auf diese Weise versuchten sie die Bildung von Verbindungen mit nur einem Chloratom in C-10-Position zu vermeiden und somit die Chlorierung selektiver zu gestalten, um einfacher zu trennende Chlorierungsgemische zu erhalten. Über den Chlorierungsgrad findet man in den beiden Publikationen leider keine Angabe, genauso wenig wie es möglich war Toxikant B zu isolieren, welches bekanntlich nur ein Chloratom in C-10-Position besitzt. Die Trennung ihres Chlorierungsgemisches erfolgte in 20 g Portionen säulenchromatographisch (Säule: 200x5 cm; Kiesegel/Hexan), wobei Fraktionen mit ähnlicher Zusammensetzung vereinigt und auf ein Volumen von 5% eingeeengt wurden. Aus diesen Fraktionen schieden zum Teil nach einigen Minuten (bei manchen auch erst nach ein paar Wochen) Kristalle aus, die durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt wurden. Die Strukturklärung der isolierten Substanzen, sowie die Zuordnung als Toxaphenkomponenten erfolgte ausschließlich über ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Strukturen und Bezeichnungen dieser Komponenten siehe Tabelle 4).

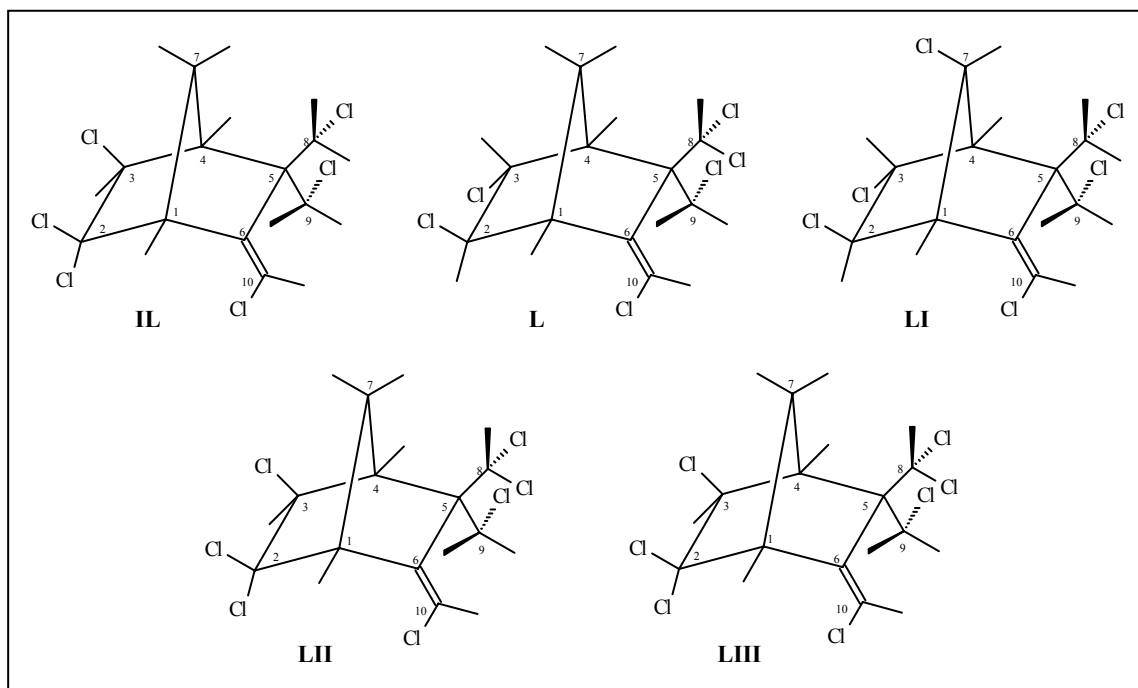
Tab. 4: Strukturen und Bezeichnungen aller bislang aus dem technischen Toxaphen isolierten bzw. über Synthese hergestellten Toxaphenkomponenten

Tab. 4: Strukturen und Bezeichnungen aller bislang aus dem technischen Toxaphen isolierten bzw. über Synthese hergestellten Toxaphenkomponenten (Fortsetzung)

Tab. 4: Strukturen und Bezeichnungen aller bislang aus dem technischen Toxaphen isolierten bzw. über Synthese hergestellten Toxaphenkomponenten (Fortsetzung)



Tab. 4: Strukturen und Bezeichnungen aller bislang aus dem technischen Toxaphen isolierten bzw. über Synthese hergestellten Toxaphenkomponenten (Fortsetzung)



Verb.	Bezeichnung [IUPAC-Name]	Literatur
I	(±)-2-exo,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan [(±)-2-exo,3-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan]	BLACK, 1974 SALEH, 1978&79
II Tox B	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Heptachlorbornan (Parlar No. 32) [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Heptachlorbornan]	KHALIFA, 1974 TURNER, 1975
III	(±)-2,2,5,5,8,10,10-Heptachlorbornan (Parlar No. 21)	HAINZL, 1994
IV	(±)-2-exo,5,5,8,9,10,10-Heptachlorbornan	NIKIFOROV, 1995
V	(±)-2-exo,5,5,8,8,10,10-Heptachlorbornan [(±)-2-exo,5,5,9,9,10,10-Heptachlorbornan]	NIKIFOROV, 1995
VI	(±)-2-exo,3-exo,5-endo,8,9,10,10-Heptachlorbornan	NIKIFOROV, 1995
VII	(±)-2-exo,3-endo,6-endo,8,9,10,10-Heptachlorbornan [(±)-2-endo,5-endo,6-exo,8,9,10,10-Heptachlorbornan]	TRIBULOVICH, 1994
VIII	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,8,8,10,10-Heptachlorbornan [(±)-2-exo,3-endo,5-exo,9,9,10,10-Heptachlorbornan]	NIKIFOROV, 1995
IX	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,8,9,10,10-Heptachlorbornan	TRIBULOVICH, 1994
X	(±)-2-exo,5-exo,6-endo,8,9,10,10-Heptachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,6-exo,8,9,10,10-Heptachlorbornan]	TRIBULOVICH, 1994
XI	(±)-2-exo,3-exo,5-exo,6-endo,8,10,10-Heptachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-exo,6-endo,8,10,10-Heptachlorbornan]	NIKIFOROV, 1995
XII	(±)-2,2,5-exo,8,9,10,10-Heptachlorbornan	NIKIFOROV, 1995
XIII Tox A ₁	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan (Parlar No.42) [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan]	KHALIFA, 1974 PALMER, 1975
XIV Tox A ₂	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan (Parlar No.42) [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan]	KHALIFA, 1974 PALMER, 1975
XV T ₂	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c,10a,10b-Octachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,10a,10c-Octachlorbornan]	MUIR, 1990; STERN, 1992 (Parlar No. 26)
XVI	(±)-2-exo,3-exo,5,5,8,9,10,10-Octachlorbornan	BLACK, 1974
XVII	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8,9,10,10-Octachlorbornan	TURNER, 1977

XVIII	(±)-2-exo,3-exo,5,5,6-exo,9,10,10-Octachlorbornan [(±)-2-endo,3,3,5-exo,6-exo,9,10,10-Octachlorbornan]	ANAGNOSTO- POULOS, 1974
XIX	(±)-2,2,5,5,8,9,10-Octachlorbornan (Parlar No. 51)	HAINZL, 1994
XX	(±)-2-exo,5,5,8,8,9,10,10-Octachlorbornan (Parlar No. 44) [(±)-2-exo,5,5,8,9,9,10,10-Octachlorbornan]	HAINZL, 1994
XXI	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,8,8,9,10,10-Octachlorbornan [(±)-2-exo,3-endo,5-exo,8,9,9,10,10-Octachlorbornan]	HAINZL, 1994 (Parlar No. 41)
XXII	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8,9,10,10-Octachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,10,10-Octachlorbornan]	HAINZL, 1994 (Parlar No. 40)
XXIII	(±)-2,2,5,5,8,8,10,10-Octachlorbornan (Parlar No. 38) [(±)-2,2,5,5,9,9,10,10-Octachlorbornan]	HAINZL, 1994
XXIV	(±)-2,2,5,5,6-exo,8,9,10-Octachlorbornan	TURNER, 1977
XXV	(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,10-Octachlorbornan (Parlar No.39)	TURNER, 1977
XXVI	(±)-2-exo,3-exo,5,5,9,9,10,10-Octachlorbornan [(±)-2-exo,3-exo,5,5,8,8,10,10-Octachlorbornan]	NIKIFOROV, 1995
XXVII	(±)-2-exo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan [(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan]	BURHENNE, 1993 (Parlar No. 63)
XXVIII	(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,9,10,10-Nonachlorbornan]	BURHENNE, 1993
XXIX Tox Ac	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (Parlar No. 50) [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c- Nonachlorbornan]	CHANDURKAR, 1978 STERN, 1992
XXX Tox C	(±)-2-exo,3-exo,5,5,6-endo,8,9,10,10-Nonachlorbornan [(±)-2-endo,3,3,5-exo,6-exo,8,9,10,10-Nonachlorbornan]	ANAGNOSTO- POULOS, 1974
XXXI	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan]	TURNER, 1977 (Parlar No. 59)
XXXII	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan]	HAINZL, 1994 (Parlar No. 56)
XXXIII	(±)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (Parlar No. 62) [(±)-2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan]	BURHENNE, 1993
XXXIV	(±)-2,2,5,5,6-exo,8,8,9,10-Nonachlorbornan [(±)-2,2,5,5,6-exo,8,9,9,10-Nonachlorbornan]	HAINZL, 1994
XXXV	(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,10,10-Nonachlorbornan	TURNER, 1977
XXXVI	(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10-Nonachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,9,10-Nonachlorbornan]	HAINZL, 1994
XXXVII	(±)-2,2,3-exo,5,5,8,9,10,10-Nonachlorbornan (Parlar No. 58)	HAINZL, 1994
XXXVIII	(±)-2,2,3-exo,5,5,8,8,10,10-Nonachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5,5,9,9,10,10-Nonachlorbornan]	TRIBULOVICH, 1994 NIKIFOROV, 1995
XXXIX	(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan]	BURHENNE, 1993
XL	(±)-2,2,5,5,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan [(±)-2,2,5,5,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan]	BURHENNE, 1993 (Parlar No. 69)
XLI	(±)-2,2,3-exo,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan]	BURHENNE, 1993
XLII	(±)-2-exo,3,3,5-exo,6-endo,8,8,9,10,10-Decachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5,5,6-exo,8,8,9,10,10-Decachlorbornan]	TRIBULOVICH, 1994 NIKIFOROV, 1995
XLIII	(±)-2-endo,3-endo,5,5,6-endo,8,9,9,10,10-Decachlorbornan [(±)-2-endo,3,3,5-endo,6-endo,8,9,9,10,10-Decachlorbornan]	ANAGNOSTO- POULOS, 1974

XLIV	(±)-2,5,6-exo,8,9,10,10-Heptachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3,3-bis(chlormethyl),2-dichloromethyl,8,9,10-Trinorbornan]	SEIBER, 1976 LANDRUM, 1976
XLV	(±)-2,5-endo,6-exo,8,9,10- Hexachlorborn-2,3-en	TURNER, 1977
XLVI	(±)-2,2,5-exo,8,9,10-Hexachlorborn-5,6-en [(±)-3-exo,6,6,8,9,10- Hexachlorborn-2,3-en]	TURNER, 1977
XLVII	(±)-2,3,5,8,9,10-Hexachlorborna-2,5-dien	TURNER, 1977
XLVIII	(±)-2,2,3-exo,5-exo,8,9,10-Heptachlorborn-5,6-en [(±)-3,5-exo,6,6,8,9,10-Heptachlorborn-2-en]	TURNER, 1977
II	(±)-2,2,3-exo,8,9,10-Hexachlorcamphen (Parlar No. 11) [(±)-2,2,3-exo-trichlor,5,5-bis(chlormethyl),6-(E)-chlormethylen,8,9,10-Trinorbornan]	HAINZL, 1994
L	(±)-2-exo,3-endo,8,8,9,10-Hexachlorcamphen (Parlar No. 12) [(±)-5-exo,6-endo-dichlor,2-endo-chlormethyl,3-(E)-chlormethylen-2-dichlormethyl,8,9,10-Trinorbornan]	HAINZL, 1994
LI	(±)-2-exo,3-endo,7,8,9,10-Hexachlorcamphen (Parlar No. 15) [(±)-5-exo,6-endo,7-anti-trichlor,2,2-bis(chlormethyl,3-(E)-chlormethylen,8,9,10-Trinorbornan]	HAINZL, 1994
LII	(±)-2,2,3-exo,8b,8c,9c,10-Heptachlorcamphen (Parlar No. 25) [(±)-2,2,3-exo-trichlor,5-endo-chlormethyl,6-(E)-chlormethylen,5-dichlormethyl,8,9,10-Trinorbornan]	HAINZL, 1994
LIII	(±)-2,2,3-exo,8,8,9,9,10-Octachlorcamphen (Parlar No. 31) [(±)-2,2,3-exo-trichlor,6-(E)-chlormethylen,5,5-bis(dichlormethyl),8,9,10-Trinorbornan]	HAINZL, 1994

2.2.3 Direktsyntheseversuche

Um Einzelkomponenten in größeren Mengen (Grammbereich) oder ^{13}C - bzw. ^{14}C -isotopenmarkierte Verbindungen zu erhalten, was für die Rückstandsanalytik bzw. für die Metabolismusforschung von Toxaphen von großer Interesse wäre, sind die bislang beschriebenen Isolierungen aus dem technischen Gemisch sehr aufwendig bzw. die Synthesen über Camphen (2-exo,10-Dichlor-,2-exo,10,10-Trichlorbornan) sehr unselektiv. Es lag daher auf der Hand einen Weg zu finden diese Verbindungen gezielt und rationell durch eine Direktsynthese, in Analogie zu den Totalsynthesen der Borneole über die Diels-Alder-Reaktion, aufzubauen. Dieser Reaktionstyp würde mehrere, sogar spezielle Möglichkeiten zur Isotopenmarkierung gestatten und je nach Dien-Dienophil-Kombination zu Verbindungen mit Bornan- oder Dihydrocamphengerüst führen. MICHNA, 1977 befaßte sich im Rahmen seiner Dissertation ausführlich mit dieser Problemstellung - der Untersuchung von Synthesemöglichkeiten zur Darstellung eindeutig substituierter Hepta- bis Nonachlorbornane die zu einem späteren Zeitpunkt den Zugang zu einzelnen ^{14}C -isotopenmarkierten Polychlorbornanen ermöglichen sollten:

Ausgangspunkt seiner Forschungen zum einfachen Aufbau des Bornangerüsts führte über die Diels-Alder-Reaktion. Diese Reaktion wurde bereits von DIELS, 1939 zur Synthese von Naturstoffen der bicyclischen Terpenreihe angewendet. Der Weg erschien daher ebenfalls für die Synthese von polychlorierten Bornanen geeignet. Über die entsprechenden Diene und Dienophile müßte mit dieser Reaktion der Aufbau des substituierten Bornens in einem Schritt vollzogen sein, wobei die Doppelbindung des Produktes die weiter spezifische Einführung zweier Chloratome ermöglichen sollte, was erfahrungsgemäß bei der elektrophilen Addition an Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene exo,cis-ständig geschieht (SARGENT, 1966).

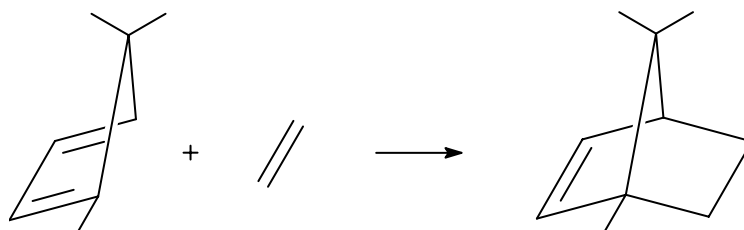


Abb. 14: Synthesevorschlag zur Herstellung polychlorierter Bornane aus (MICHNA, 1977)

Leider gelang es Michna, trotz zeitaufwendigen Syntheseversuchen über Aufbaureaktionen, nicht, die gewünschten hochchlorierten Bornane zu erhalten:

Die Reaktion von 1,5,5-chlormethylsubstituiertem Cyclopentadien mit chloriertem Ethylen zur Herstellung von chlorierten Bornylen mußte aufgegeben werden, da bereits das 5,5-substituierte Dien mit 1,2-Dichlorethylen nicht zur Umsetzung führte. Auf Versuche die Umsetzung mit Hochdrucktechnik zu erzwingen, wurde wegen einer wahrscheinlichen Isomerisierung sowohl des substituierten Diens als auch des entstandenen chlorierten Bornylens unter diesen drastischen Bedingungen verzichtet. Versuche mit Maleinsäureanhydrid als Dienophil stellten auch keine Lösung dar, da die zur Bisdecarboxylierung geeignete Vorstufe unter Lactonisierung reagierte. Auch der indirekte Weg durch die Reaktion von Cyclopentadien mit Derivaten des 2-Methyl-2-butens konnte nicht zur Synthese chlorierter Camphene herangezogen werden. Die formalen Sauerstoffderivate (Methoxy, Ethoxy und Chlor) der Enolform der Acetylmalonsäure (Methyl- und Ethylester) als Dienophile führten unter den notwendigen Umsetzungsbedingungen zu Zersetzungs- bzw. Polymerisierungsprodukte, die durch die Abspaltung der am C-2-Atom befindlichen Abgangsgruppe im Addukt entstanden. Durch die Dienophile Citracon- und Mesaconsäure und Reduktion der Carbonsäuregruppe der Addukte wurden zwar die entsprechenden Carbinole in hoher Ausbeute erhalten, aber Versuche zum Austausch der Hydroxygruppen gegen Chlor scheiterten und führten je nach Mitteln zur Fragmentierung des Gerüsts oder zur Bildung von Ethern über intramolekulare Substitution. Weitere Versuche mit anderen Dienophilen wurden nicht unternommen, da der einheitliche Aufbau der Polychlorbornane und -dihydrocamphene über die Etappen mit Austausch der Hydroxygruppen gegen Chloratome als vollkommen unzweckmäßig erschien. Schlußendlich folgerte Michna aus seinen Syntheseversuchen, daß Aufbaureaktionen zur Darstellung von relevanten hochchlorierten Bornanderivaten wegen unumgänglichen Nachbargruppeneffekten prinzipiell ungeeignet sind. Die Synthesestufen zur Umwandlung funktioneller Gruppen, einschließlich Doppelbindungen, beinhalten die Ausbildung verschiedener Oniumstrukturen, welche über Substitution, Isomerisierung und Umlagerung nicht zu den gewünschten Verbindungen führen.

2.3 Ökochemisches Verhalten und Beurteilung von Toxaphen

Bevor ein neues Präparat für den chemischen Pflanzenschutz zur Markteinführung zugelassen wird, müssen heute eine Vielzahl von zeitaufwendigen und teuren Untersuchungen bezüglich der Umweltverträglichkeit des betreffenden Präparates durchgeführt werden. Von der Entdeckung eines Wirkstoffes bis zum Vertrieb müssen daher in langfristigen Labor- und Frei-

landversuchen zur Feststellung der Umweltbelastung möglichst viele Daten aus den folgenden Bereichen zusammengestellt und analysiert werden (KORTE, 1987):

- Vorkommen und Produktionshöhe
- Anwendungsmuster
- Ausbreitung in der Umwelt (Dispersion)
- Aufnahme und Akkumulation in der Umwelt
- Ökotoxizität und Toxizität
- Persistenz und Abbau
- Umwandlungsreaktionen

Hierbei zählen zu den substanzbezogenen Kriterien, die Charakterisierung der zu erwartenden Produktionshöhe, verbunden mit dem Anwendungsmuster, sowie der Ausbreitung (Dispersion), Persistenz und Umwandlung in der Ökosphäre. Die wirkungsbezogenen Kriterien, dazu gehören Untersuchungen bezüglich akuter und chronischer Toxizität, sowie Mutagenität und Karzinogenität, sollen Aufschlüsse über die Schädigung von Individuen und Population zeigen. Letztendlich wird die Auswirkung des betreffenden Präparates auf das Ökosystem abgeschätzt und aufgrund gesetzlicher Bestimmungen über eine Zulassung entschieden.

Sowohl die Produktionshöhen als auch die Anwendungsbereiche von Toxaphen wurden schon in Kap. 2.1 behandelt. Im Folgenden werden daher die übrigen Kriterien zum ökochemischen Verhaltens und der Beurteilung Toxaphens behandelt.

2.3.1 Dispersion, Persistenz und Akkumulation

Der Begriff Dispersion beschreibt die Wege, auf denen eine Chemikalie ihren Applikationsbereich verlassen kann. Im Falle von Toxaphen scheinen sehr effiziente Transportwege zu existieren, die es vom Ausbringungsort in fast alle Bereiche der Umwelt befördern können. Dies kann man aufgrund des globalen Vorkommens feststellen und läßt daher bei Toxaphen auf eine ausgeprägte Dispersionstendenz schließen. Zur Berechnung der Geschwindigkeit mit der eine Substanz seinen Anwendungsbereich verlassen kann, müssen vor allem die Übergänge zwischen den Umweltkompartimenten wie Boden-Luft, Boden-Wasser und Wasser-Luft betrachtet werden. Die Geschwindigkeit der ersten Dispersionsstufe, dem Verlassen des Anwendungsbereiches, wird neben den spezifischen Eigenschaften der Substanz auch durch die Art der Anwendung, der Formulierung, der Art der Pflanze in den Feldkulturen und durch geologische und meteorologische Faktoren bestimmt (KORTE, 1987). So stellten WILLIS ET AL., 1987 bei ihren Studien an Baumwollpflanzen fest, daß bei einer Applikation von staubförmigen Toxaphen vom Flugzeug aus die Verlustraten am höchsten waren. Es wurden nur 9-19% von der Pflanze aufgenommen, während sich der Anteil der Aufnahme bei einer Applikation vom Boden aus auf 28-92% erhöhte. Die gleiche Forschergruppe hatte schon vier Jahre vorher festgestellt, daß die Verflüchtigung von der Pflanzenoberfläche stärker erfolgt als von Bodenoberflächen, an die Toxaphen stark adsorbiert werden kann und somit einen Haupteintragspfad in die Umwelt darstellt. Sie berechneten hierbei eine Volatilitäts-Halbwertszeit (=Verflüchtigungs-Halbwertszeit) von knapp acht Tagen (WILLIS ET AL., 1983). Einen etwas höheren Wert von 15.1 Tagen hatten NASH ET AL., 1977 an Baumwollpflanzen in einer eigens konzipierten Kammer (agro-ecosystem-chamber), in der klimatische Bedingungen simuliert werden konnten, erhalten. Hierbei muß allerdings erwähnt werden, daß die Verflüchtigung enormen täglichen Schwankungen unterworfen ist und größtenteils von den klimatischen Verhältnissen abhängig ist. So wurden beispielsweise die höchsten Verflüchtigungs-

raten direkt nach der Anwendung festgestellt oder nachmittags, wenn die Temperaturen und die Windgeschwindigkeiten am höchsten waren (HARPER ET AL., 1983). Desweiteren konnten in den Sommermonaten Juli bis September höhere Toxaphenkonzentrationen in der Luft gemessen werden als während der Frühlingsmonate (VOLDNER, SCHROEDER, 1990). Nach erfolgtem Transfer in das Umweltkompartiment Luft ist der Transport in der Atmosphäre, genauer der Troposphäre, ein wesentlicher Vorgang für die globale Verteilung Toxaphens. Zahlreiche Messungen in den USA zeigten eine hohe Konzentration in der Atmosphäre an. So wurden beispielsweise 1971 in 75 von 880 Luftproben Toxaphenkonzentrationen von 68 bis $2520\mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt (WHO, 1984). Selbst 1200km von den Hauptapplikationsgebieten der USA entfernt fanden BIDDLEMAN ET AL., 1975 in Luftproben über dem Nordatlantik eine durchschnittliche Konzentration von $0.63\text{ng}/\text{m}^3$ (verglichen zu $0.024\text{ng}/\text{m}^3$ für p,p'-DDT), was auf einen ausgeprägten „long-range-transport“ Toxaphens hinweist. Sogar 1986 wurden im Norden Kanadas noch Werte von $0.044\text{ng}/\text{m}^3$ gemessen (PATTON ET AL., 1989) und über dem noch weiter entfernten Stockholm in Schweden $0.025\text{ng}/\text{m}^3$ (BIDDLEMAN ET AL., 1987). Hierbei muß allerdings erwähnt werden, daß die Komponentenzusammensetzung in den Luftproben, bei solch einem langen Transport, deutlich von der des technischen Toxaphens differierte. Man stellte fest, daß eine Anreicherung der flüchtigeren Komponenten mit niedrigeren Molekulargewicht und kürzeren GC-Retentionszeiten stattfindet (MCCONNELL ET AL., 1993; PATTON ET AL., 1991). Aufgrund seiner Wasserlöslichkeit, dem Dampfdruck und dementsprechend von der Henry-Konstante, die die Geschwindigkeit für den Übergang von der Gasphase in das wässrige Medium bestimmen, ist Toxaphen im Gegensatz zu anderen Organochlorverbindungen für die feuchte Deposition prädestiniert. Diese im Anschluß an den Transport durch die Atmosphäre stattfindende Deposition verläuft höchstwahrscheinlich größtenteils über die Auswaschung durch Niederschläge. ATLAS ET AL., 1988 fanden bei Regenwasseruntersuchungen in Texas eine durchschnittliche Toxaphenkonzentration von $22.2\text{ng}/\text{l}$, währenddessen sie nur einen Wert von $2.1\text{ng}/\text{l}$ für p,p'-DDT erhielten. Eine noch um $10\text{ng}/\text{l}$ erhöhte Konzentration ermittelten VILLENEUVE ET AL., 1986 im Regenwasser über dem Mittelmeer bei Südfrankreich und schätzten den jährlichen Gesamteintrag in das Meer auf 1160kg , was etwa der 20 fachen Menge des p,p'-DDT-Eintrages entspricht. Eine weitere Dispersionsmöglichkeit direkt vom Anwendungsort ist die Mobilität im Boden. LA FLEUR ET AL., 1975 beschrieben, daß je nach Art des Bodens ca. 38% des dorthin verlagerten Toxaphens abgebaut und nur 15% adsorbiert wurden, während 36% mobil blieben und in Gebieten mit sorptionschwachen Böden (Böden mit keinem oder geringen Anteil an Humus) und hohem Grundwasserspiegel zur Grundwasserkontamination führen können. Bei sandigen Lehmböden dagegen konnten noch 20 Jahre nach der Applikation ca. 45% des eingesetzten Toxaphens nachgewiesen werden (NASH ET AL., 1973).

In verschiedenen Arbeiten wurde über die Persistenz von Toxaphen in den drei Umweltkompartimenten Boden, Wasser und Luft berichtet. Mittlerweile wird es in allen diesen Bereichen als hochgradig persistent angesehen, nachdem man in früheren Zeiten von einer guten Abbaubarkeit überzeugt war. Im Boden schwanken die relevanten Halbwertszeiten stark, was auf eine unterschiedliche mikrobielle Aktivität verschiedener Bodensorten und auf klimatische Bedingungen zurückzuführen ist. Obwohl es sowohl aeroben als auch anaeroben Abbauprozessen unterliegt, zeichnet es sich hier durch eine hohe Persistenz, die im Bereich von anderen Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden, wie Aldrin, Dieldrin und Chlordan liegt, aus. NASH ET AL., 1967 ermittelten aus ihren Forschungsergebnissen eine Halbwertszeit von 14 Jahren und EISLER ET AL., 1985 veröffentlichten Zeiten, die zwischen 9 und 11 Jahren schwanken.

Die sehr hohe Persistenz von Toxaphen in aquatischen Systemen wurde schon in den 50er und Anfang der 60er Jahre erkannt, als es in Seen der USA und Kanadas im Rahmen von Fischausrottungsprogrammen als Piscizid eingesetzt wurde und ein Wiederbesatz mit neuen Fischen erst nach einer jahrelangen Wartezeit möglich war. In diesem Zusammenhang untersuchten TERRIERE ET AL., 1966 die Persistenz von Toxaphen in zwei unterschiedlich tiefen Bergseen, die sich zudem noch in ihrer biologischen Aktivität, die durch Faktoren wie der Dynamik des Austausches der Gewässerschichten, den Sauerstoffgehalt, der Temperatur, dem pH-Wert und den Sonnenlichteinfall bestimmt werden, unterschieden. Dabei stellten sie fest, daß die Stabilität in hohem Maß von der biologischen Aktivität abhängig ist: Während beide Seen eine zu Beginn des Versuches gemessene Toxaphenkonzentration von 2ppm aufwiesen, konnte bei dem See mit der höheren biologischen Aktivität bereits nach einem Jahr eine Verringerung der Konzentration von 50% festgestellt werden. Bei dem zweiten tieferen See mit schwacher biologischer Aktivität konnte dagegen selbst nach fünf Jahren keine signifikante Abnahme der Konzentration gemessen werden. Allerdings darf ein Absinken der Toxaphenkonzentration im Wasser nicht als Folge eines Abbaues angesehen werden, da neben einer Einlagerung in den Sedimenten auch aufgrund des lipophilen Charakters von Toxaphen eine Anreicherung in fettreichen Organismen stattfinden kann. Es wurden daher auch noch bei den Fischen beider Seen Jahre später Toxaphenkonzentrationen von 14-17ppm nachgewiesen, die einen Verzehr unmöglich machten. Ähnliche Ergebnisse ermittelte die WHO, 1984 und berichtete, daß die Fischtoxizität fünf Jahre nach der Anwendung von Toxaphen bestehen bleibt. In der Troposphäre verhält sich Toxaphen ebenfalls stabil. Die hier vorherrschenden Abbaumechanismen basieren im wesentlichen auf der UV-Einstrahlung von Wellenlängen $\lambda \geq 290\text{nm}$, einem Wellenlängenbereich bei dem kein Abbau festgestellt werden kann. Experimente zeigten, daß sich das Absorptionsmaximum von Toxaphen bei ca. 200nm befindet und Dehalogenierungs- bzw. Dehydrohalogenierungsreaktionen erst bei Wellenlängen um 250nm stattfinden. Eine vollständige Mineralisierung zu CO_2 und HCl beobachtet man dagegen sogar erst bei UV-Bestrahlung $\lambda \geq 230\text{nm}$, wenn Toxaphen an eine standardisierte Oberfläche, wie z.B. Kieselgel, adsorbiert ist (PARLAR ET AL., 1983).

In zahlreichen Arbeiten wurde bislang über die Akkumulation von Toxaphen berichtet. ISNARD ET AL., 1989 bestimmten einen Octanol-Wasserkoeffizient von 5.50, was auf eine hohe Bioakkumulation schließen läßt. In aquatischen Systemen wird Toxaphen aufgrund seiner relativ geringen Löslichkeit in Wasser schnell an organisches Substrat adsorbiert, wobei die direkte Adsorption von gelösten Toxaphen an das Sediment den Hauptmechanismus bildet. Dabei kommt es zu einer hohen Anreicherung in den Sedimenten, während sich die Konzentration im Wasser verringert (MCDOWELL ET AL., 1981; WHO, 1984). Darüber hinaus besteht, wie schon erwähnt, aufgrund des lipophilen Charakters eine hohe Affinität zur Akkumulation in fettreichen Organismen. Vor allem bei Fettfischen, wie z.B. Lachs, Aal, Hering und Forellen, konnten bei rückstandsanalytischen Untersuchungen Höchstwerte an Toxaphen nachgewiesen werden. So fanden ZELL ET AL., 1980 beispielsweise in irischen Lachs eine Toxaphenkonzentration von 3500ppb und SWACKHAMER ET AL., 1988 in Forellen aus dem Lake Siskiwit, einem abgelegenen See auf der Isle Royale, eine Konzentration von 11000ppb (bezogen auf die Fettbasis). Aber auch andere aquatische Organismen zeigen ebenfalls hohe Akkumulationsraten. TERRIERE ET AL., 1966 konnten bei ihren Untersuchungen eine enorme Steigerung des Biokonzentrationsfaktors (BCF) von Toxaphen in Pflanzen über Wirbellose hin zu Fischen beobachten. Sie bestimmten eine Faktor von 500 für Wasserpflanzen, einen von 1000-2000 für Wirbellose und für Forellen einen von 10000-20000. POLLOCK ET AL., 1978 konnten eine kontinuierlich ansteigende Toxaphenkonzentration in der Reihenfolge der Nahrungskette feststellen (Primär-, Sekundär- und Tertiär-

Konsumenten), nachdem zahlreiche fischfressende Vögel an den Folgen einer akuten Toxaphenvergiftung gestorben waren. Ausgehend von Plankton über Daphnien und Fischen zu Vögeln fand eine Anreicherung von 0.2 bis 39ppm statt.

Frühzeitig stellte man fest, daß in vielen Organismen aufgrund unterschiedlichen Abbauverhaltens und einer selektiven Akkumulation einzelner Toxaphenkomponenten sich die Zusammensetzung der Toxaphenrückstände von der des technischen Toxaphens unterscheidet. So fanden MUIR ET AL., 1988 und 1992 bei der Untersuchung von Fischproben (Quappe *lat.: Lota Lota* und Narwal *lat.: Monodon monoceros*) aus der kanadischen Arktis, lediglich zwei akkumulierte Toxaphenkomponenten (T_2 und T_{12} (=Toxikant Ac)), die bis zu 88% des Toxaphenrückstandes darstellten und in enorm hohen angereicherten Mengen auftraten. Im Leberfett der Quappe betrug dabei die Konzentration 0.8 bis 2.3ppm und im Tran des Narwals konnte man sogar 1.9 bis 13.2 ppm nachweisen (BIDDLEMANN ET AL., 1993).

2.3.2 Toxizität

Wie auch alle anderen Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide wirkt Toxaphen als Nervengift. Typische Anzeichen bei einer Vergiftung äußern sich bei allen Organismen in Form von Überregung und Lähmung motorischer, in geringen Maße auch sensorischer Nerven, beginnend mit Ruhelosigkeit und Schwindel, gefolgt von Zittern, dem sich tonisch-klonische Krämpfe anschließen können und im Endstadium kurz vor dem Tod zur totalen Lähmung führen (FINGERLING, 1995).

Toxaphen zeigt die höchste akute und chronische Toxizität in aquatischen Systemen und wurde daher zeitweise als Piscizid eingesetzt. Seine Fischtoxizität wird nur noch von Endrin übertroffen, dessen akute Toxizität bei $1\mu\text{g/l}$ (LC_{100}) liegt (EISLER ET AL., 1985; HENDERSON ET AL., 1959). Bereits eine Toxaphenkonzentration von $50\mu\text{g/l}$ in einem Gewässer führt zur Abtötung des gesamten Fischbestandes, während schon bei einer Konzentration von $1\mu\text{g/l}$ letale und subletale Wirkungen bei aquatischen Organismen hervorgerufen werden können.

Diese äußern sich im wesentlichen in Wachstumshemmungen, reduzierten Vermehrungsraten, Verkrümmung des Rückrates bzw. des gesamten Skeletts, sowie in Degenerationserscheinungen der inneren Organe. Die US EPA, 1980 gab für die letale Konzentration für Süßwasserfische einen Bereich von $5\text{-}100\mu\text{g/l}$ und für die empfindlicheren Salzwasserfische einen noch weit geringeren Wert an. Für die akute Toxizität (LC_{50} -Wert) wurden für Süßwasser- $1.6\mu\text{g/l}$ und für Salzwasserfische $0.07\mu\text{g/l}$ ermittelt. Dementsprechend wurde ein Grenzwert von $0.013\mu\text{g/l}$ zum Schutz der Süßwasserorganismen angegeben, wobei über 24h gemittelt kein Einzelwert über $1.6\mu\text{g/l}$ liegen darf.

Für Warmblüter besitzt Toxaphen verglichen zu anderen Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden eine mittlere Toxizität, wobei allerdings deutliche Unterschiede zwischen den Tierspezies herrschen. Eine Anreicherung und Speicherung findet hier zum Teil in den Organen und Fettgewebe statt, unterliegt dort aber auch einem Abbau mit anschließender Elimination über Kot und Urin aus dem Körper (OHSAWA ET AL., 1975; CHANDURKAR ET AL., 1979; MAIORINO ET AL., 1984).

Tabelle 5 zeigt einige akute Toxizitätswerte für unterschiedliche Tierspezies:

Spezies	LC ₅₀ [mg/l]	LD ₅₀ [mg/kg]	Literatur
Edelsteinkärpfling	0.0011		US EPA, 1980
Regenbogenforelle	0.0106		JOHNSON, 1980
Goldfisch	0.014		JOHNSON, 1980
Garnele	0.0014 – 0.0022		US EPA, 1980
Auster	0.016		US EPA, 1980
Wachtel		80 – 100	WHO, 1969
Fasan		40	HUDSON, 1984
Ratte		80 – 100 (oral)	Gaines, 1960
Ratte		780 – 1075 (dermal)	Gaines, 1960
Hund		49 (oral)	US EPA, 1976
Ziege		200 (oral)	US EPA, 1976
Schaf		200 (oral)	US EPA, 1976
Mensch		Geschätzt 60 (oral)	WHO, 1969
Mensch		Geschätzt 660 (dermal)	Hayes, 1963

Tab. 5: Akute Toxizität von Toxaphen für unterschiedliche Tierspezies (aus: FINGERLING, 1995)

Die kurz- und langzeit chronischen Toxizitäten des Toxaphens wurden an unterschiedlichen Säugern wie Ratten, Hunden, Kühen und Affen untersucht. Hierbei beobachtete man bei niedrig verabreichten Dosen keine Auffälligkeiten, wohingegen bei höheren Dosen pathologische Veränderungen der Leber, der Nieren und des Gehirns festgestellt werden konnten (KORTE ET AL., 1979). Eine hohe karzinogene Wirkung konnte bei Mäusen und Ratten nachgewiesen werden. In Langzeitstudien konnten vermehrt maligne Lebertumore diagnostiziert werden. Während bei männlichen Tieren gehäuft Sarkome (bösartige Bindegewebsgeschwulste) auftraten, zeigten weibliche Tiere bevorzugt Karzinome (REUBER, 1979). Beim Menschen schätzt man die potentielle karzinogene Wirkungsschwelle bei oraler Aufnahme auf 1.13mg/kg/Tag (US EPA, 1987). Desweiteren kann Toxaphen auch eine mutagene Wirkung zugeordnet werden. Im AMES-Test mit dem Bakterienstamm TA-100 von *Salmonella typhimurium* reagierte es positiv (HOOPER ET AL., 1979).

PARLAR ET AL., 1983 fanden bei ihren Untersuchungen heraus, daß die Toxizität von Toxaphen in hohem Maße von seiner Zusammensetzung abhängt. Sie separierten technisches Toxaphen durch Umkristallisation aus Methanol in einen öligen und einen kristallinen Anteil und konnten in toxikologischen Studien an verschiedenen Tierspezies zeigen, daß technisches Toxaphen ein breiteres Wirkungsspektrum als seine beiden Anteile besitzt, was auf eine synergistische Wirkung der Toxaphenkomponenten schließen läßt.

Tierspezies	Kristalliner Anteil	Öliger Anteil	Techn. Toxaphen
Stubenfliege	++	++	++
Senfkäfer	-	+	++
Baumwollwurm	++	++	++
Blattlaus	+	+	++
Milbe	-	-	++

++ vollständig abtötend

+ teilweise abtötend

- keine Wirkung

Tab. 6: Akute Toxizität des kristallinen und öligen Anteils im Vergleich zu technischem Toxaphen (aus: PARLAR ET AL., 1983)

Desweiteren wurden auch an einigen isolierten Einzelkomponenten Toxizitätsuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß diese in ihrer Wirkung stark variieren und sich in der Regel durch eine höhere Aktivität gegenüber dem technischen Toxaphen auszeichnen. Daraus vermutete man, daß nur einige der Einzelkomponenten die eigentlichen Wirkungsträger darstellen. Ausgangspunkt für diese Behauptungen bildeten die Untersuchungen von KHALIFA ET AL., 1976, die nachwiesen, daß die Komponenten Toxikant B und Toxikant A für Mäuse eine 6- bzw. 14fach und Toxikant Ac bei Fischen eine 4-fach erhöhte Toxizität besitzen als das technische Gemisch selbst. SALEH ET AL., 1977 stellten als erste aufgrund der unterschiedlich hohen toxischen Potentiale eine Struktur-Toxizitäts-Beziehung, ausgehend von Toxikant B, auf und kamen zu dem Resultat, daß mit der Einführung eines weiteren Chloratoms in C-8- bzw. C-9-Position eine erhebliche Wirkungssteigerung auftritt.

Toxaphen-Komponenten	Position der Chlorsubstitution bzw. Dehydro- oder Dechlorierungen bzgl. Tox B		Relative Toxizität		
	Substitution	Dehydro- bzw. Dechlorierung	Maus	Stubenfliege	Goldfisch
Toxikant B (2,2,5-endo,6-exo,8,9,10-Heptachlorbornan)			100	100	100
Octachlorbornan	3-exo		< 75	62	7
	5-exo		~ 312	44	22
	8		2272	209	264
	9		> 3000	> 371	> 527
	10		< 75	14	8
Nonachlorbornan	3-exo,10			12	3
	8,10			19	7
Hexachlorbornan		2-endo		32	60
		2-exo		5	3
Hexachlorbornen		2,3		32	11
		5,6	~ 115	5	< 3

Tab. 7: Struktur-Toxizitäts-Beziehungen in Relation zu Toxikant B (aus: SALEH ET AL., 1977)

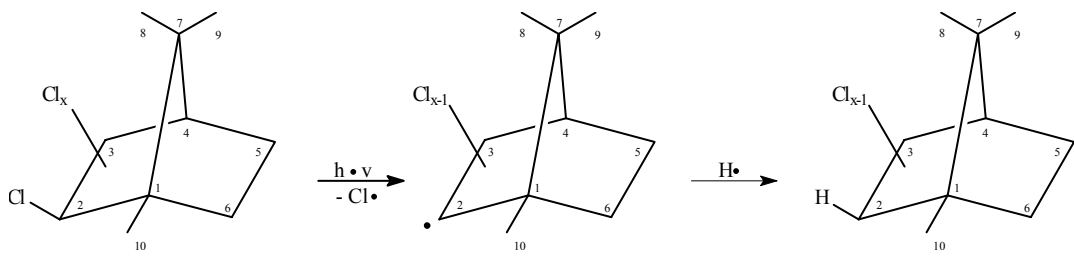
2.3.3 Abbau von Toxaphen unter Umweltbedingungen

Abiotischer Abbau

Toxaphen unterliegt wie alle organischen Xenobiotika in den drei Umweltkompartimenten mehr oder weniger abiotischen Abbauprozessen unterschiedlicher Effektivität. Aufgrund der Tatsache, daß der überwiegende Teil technischen Toxaphens aus chlorierten Bornanderivaten besteht geht man allerdings davon aus, daß weder eine starke Photolyse oder Hydrolyse noch eine Oxidation eintritt (FINGERLING, 1995).

Die in der Umwelt hauptsächlich stattfindenden abiotischen Umwandlungen sind die durch Sonnenlicht ausgehende UV-induzierte Reaktionen in der Atmosphäre. Toxaphen allerdings wird bei einer Bestrahlung von Wellenlängen oberhalb 290nm, die für das UV-Licht der Sonne charakteristisch sind, nur unwesentlich umgewandelt, was aufgrund seines Absorptionsmaximum von 210nm auch nicht anders zu erwarten ist. Eine direkte Photolyse im Wel-

lenlängenbereich des solaren Immissionsspektrum findet demnach nicht statt, was durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt wurde (PARLAR ET AL., 1976, 1983, 1988; BIDLemann ET AL., 1975, 1989, 1992). Erst bei der Verwendung von höher energetischer Strahlung ($\lambda > 230\text{nm} - \leq 254\text{nm}$) kann man einen signifikanten Abbau in protonenhaltigen Lösungsmitteln beobachten, wobei insbesondere höher chlorierte Komponenten dechloriert bzw. dehydrochloriert werden (PARLAR ET AL., 1983; BECKER, 1987). Bei der Dechlorierung wird dabei im ersten Schritt zunächst ein Chlorradikal, bevorzugt aus C-2-Position, homolytisch abgespalten und an das entstandene Bornylradikal anschließend ein Wasserstoffradikal aus dem Lösungsmittel angelagert, wie folgender Reaktionsmechanismus zeigt (aus: PARLAR ET AL., 1988):



LACH, 1990 bestrahlte technisches Toxaphen für eine Dauer von zwei Stunden mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254nm in sauerstoffbefreiten n-Hexan und erhielt eine Mischung aus teilweise dechlorierten Bornan- bzw. durch Dehydrochlorierung entstandenen Bornenderivaten. Nach anschließender säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel konnte eine Hauptfraktion isoliert werden, die ein ähnliches gaschromatographisches Peakmuster aufwies wie es von Toxaphenrückständen in Fisch- und Lebertranproben erhalten wird (Abb. 15).

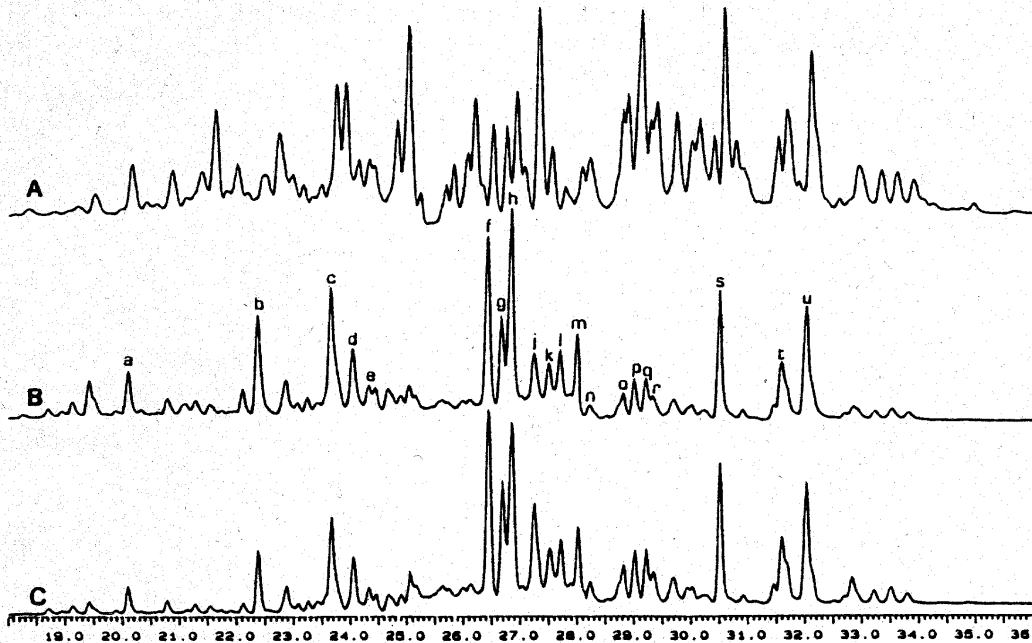


Abb. 15: GC-MS/NCI-SIM-Chromatogramme von A: technischen Toxaphen, B: CB-Standard, C: Lebertranprobe; die mit Buchstaben gekennzeichneten 20 Signale werden zur Quantifizierung herangezogen (aus: PARLAR ET AL., 1991)

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde diese Hauptfraktion, unter den Namen CB-Standard (=Camphechlor Bestrahlt), einige Jahre mit großem Erfolg als Standard zur Quantifizierung von Fisch- und Lebertranproben eingesetzt (LACH ET AL., 1990, 1991).

Um nähere Informationen über das photochemische Verhalten Toxaphens zu erhalten, wurden zahlreiche UV-Bestrahlungsversuche an isolierten Einzelkomponenten durchgeführt.

SALEH ET AL., 1978 und BURHENNE, 1993 bestrahlten Toxikant B mit UV-Licht ($\lambda > 220$ nm) in Hexan und konnten drei Abbauprodukte nachweisen. Durch radikalische Abstraktion jeweils eines Chloratoms aus der Dichlorgruppe in C-2-Position und anschließender Einführung eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel in endo- bzw. exo-Position entstanden die beiden Bornane (\pm)-2-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Hexachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-exo,3-endo,6-exo,8c,9b,10a-Hexachlorbornan) und (\pm)-2-endo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Hexachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-exo,3-endo,6-endo,8c,9b,10a-Hexachlorbornan) und durch gleichzeitige Elimination eines Chloratoms aus C-2-Position und eines Wasserstoffatoms aus der benachbarten C-3-Position entstand unter Ausbildung einer Doppelbindung das Bornen (\pm)-2,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorborn-2-en.

Aus diesen Ergebnissen konnte geschlossen werden, daß Toxaphen bzw. die daraus isolierten Einzelkomponenten bei Bestrahlungen mit UV-Licht dieser Wellenlängen offensichtlich nur bis zu einem gewissen Grad dechloriert werden können und eine Umlagerung des Bornangerüsts nicht stattfindet. Eine vollständige Mineralisierung zu CO_2 und HCl beobachtet man dagegen erst bei Bestrahlungen an adsorbierten Oberflächen, wie z.B. Kieselgel, bei Wellenlängen von $\lambda = 230$ nm (PARLAR ET AL., 1983, 1976).

Eine Bestätigung dieser Aussagen gelang FINGERLING, 1995 bei Photoabbaureaktionen von einer höheren Anzahl isolierter Toxaphenkomponenten in Hexan bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm. Insgesamt wurden 14 Hepta- bis Nonachlorbornane, die aufgrund gemeinsamer Strukturmerkmale (ähnliche Chlorsubstitution) in vier Gruppen eingeteilt wurden, untersucht:

- Gruppe 1: Toxikant B und Analoge; geminale Dichlorgruppe in C-2-Position, jeweils ein Chloratom in 5-endo- und 6-exo-Stellung, unterschiedlich in der Anzahl und Besetzung der Chloratome in den Positionen C-8, C-9 und C-10
- Gruppe 2: geminale Dichlorgruppen in C-2- und C-5-Position, keine Chlorsubstitution in C-3- und C-6-Position, unterschiedlich in der Anzahl und Besetzung der Chloratome in den Positionen C-8, C-9 und C-10
- Gruppe 3: geminale Dichlorgruppe in C-2-Position, ein Chloratom in 3-exo-Stellung, unterschiedlich in der Anzahl und Besetzung der Chloratome in den übrigen Positionen
- Gruppe 4: Toxikant Ac und Analoge; jeweils ein Chloratom an den Positionen C-1 bis C-4 alternierend angeordnet (2- exo,3-endo,5-exo,6-endo), unterschiedlich in der Anzahl und Besetzung der Chloratome in den Positionen C-8, C-9 und C-10

Als Ergebnis konnte festgestellt werden, daß die einzelnen Testsubstanzen mehr oder weniger stark bei dieser Wellenlänge reagierten. Chlorabspaltungen erfolgten nur an den Ringkohlenstoffatomen, deren Chlorsubstitution auch die Geschwindigkeit der Umwandlung bestimmte. Eine Abspaltung aus den chlorierten Methylgruppen in C-7 bzw. C-1-Position konnte in keinem Fall beobachtet werden, was auf eine hohe Photostabilität der C-Cl-Bindungen dieser Gruppen in Relation zu solchen vom Ring hinweist. Dagegen korrelierte die Abbauraten positiv mit dem Chlorierungsgrad dieser Gruppen, d.h. je höher die Chlorsubstitution in den Methylgruppen ist, desto schneller findet eine Chlorabspaltung an den Ringkohlenstoffatomen statt. Als Hauptreaktionen fungierten wie erwartet reduktive Dechlorierungen und Dehydro-

chlorierungen unter Erhalt des Bornangerüsts. Grundsätzlich war für die Photolabilität einer individuellen Toxaphenkomponente eine in C-2-Position befindliche geminale Dichlorgruppe verantwortlich. Keine Steigerung der Abbauraten dagegen zeigte eine zusätzliche Dichlorgruppe in C-5-Position (Gruppe 2). Befindet sich hingegen zusätzlich zu der Dichlorgruppe in C-2-Position noch ein weiteres Chloratom in C-3-Position (Gruppe 3), so konnte eine Erhöhung der Umwandlungsrate registriert werden. Beim Vorliegen eines solchen Strukturmerkmals traten zudem in starkem Maße vicinale reduktive Dechlorierungen (Dichlorelimination an C-2 und C-3) unter Bildung von Bornenen auf. Eine ungewöhnliche hohe Photostabilität konnte bei den Testsubstanzen, die an den sekundären Ringkohlenstoffatomen jeweils nur ein Chloratom in alternierender Reihenfolge (exo,endo,exo,endo) angeordnet besitzen (Gruppe 4) festgestellt werden. Hier fand selbst nach 18 stündiger Bestrahlung kein merklicher Abbau statt.

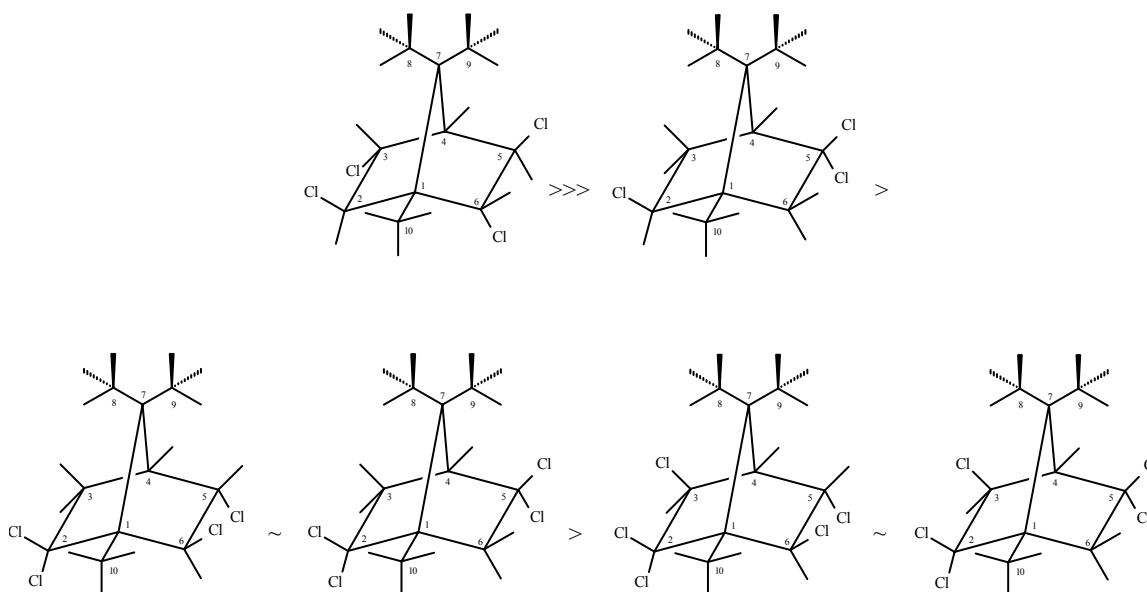


Abb. 16: Abnahme der Photostabilität von polychlorierten Bornanderivaten in Abhängigkeit von ihrer Chlorbesetzung am Ring (aus: FINGERLING., 1995)

Biotischer Abbau

Biotische Umwandlungen sind bei Toxaphen von weitaus größerer Bedeutung als Abiotische. Diese Tatsache ist daran erkennbar, daß Toxaphen wie bereits erwähnt photochemisch erst unter nicht mehr umweltrelevanten Bedingungen ($\lambda=230\text{nm}$) dechloriert oder dehydrochloriert bzw. adsorbiert an Kieselgel fast völlig mineralisiert wird, während es bei Organismen enzymatisch bedingten Umwandlungsreaktionen unterliegt.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung Toxaphens und dem mengenmäßigen Mangel an vorhandenen isolierten Einzelkomponenten gestalteten sich allerdings die bislang relativ wenig durchgeführten Metabolismusstudien als recht problematisch. So war lange Zeit nur das Chlorid-Ion als einziger Metabolit bekannt, wodurch man fälschlicherweise einen totalen Bioabbau vermutete. Erst durch Untersuchungen mit einigen isolierten Einzelverbindungen kam man zu der Erkenntnis, daß Dechlorierungs- und Dehydrochlorierungsreaktionen die primären Umwandlungen im biotischen Abbau bilden.

SALEH ET AL., 1979 führten Metabolismusstudien an Säugetieren (Ratten, Hamster, Kaninchen, Affen, Mäuse und Hühner) mit Toxikant B und technischen Toxaphen durch und

konnten diese Reaktionstypen als Hauptumwandlungsreaktionen nachweisen. Bei Toxikant B entstanden primär analog zu den Photoabbaureaktionen durch reduktive Dechlorierung die beiden Hexachlorbornane, sowie in geringeren Mengen das durch reduktive Dehydrochlorierung gebildete Hexachlorbornen (siehe: abiotischer Abbau). CHANDUKAR ET AL., 1979 ließen Toxikant C (\pm)-2-exo,3-exo,5,5,6-endo,8,9,10,10-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3,3,5-exo,6-exo,8,9,10,10-Nonachlorbornan) in Ratten metabolisieren und stellten ebenfalls eine reduktive Dechlorierung fest - allerdings nicht wie erwartet (analog zu Toxikant B) an der Dichlorgruppe in C-5-Position, sondern in C-6-Position. Mehrere Arbeitsgruppen untersuchten desweiteren die Metabolisierung von radioaktiv markiertem (^{14}C , ^{36}Cl)-Toxaphen an Ratten. OHSAWA ET AL., 1975 stellten fest, daß nur ein Teil der Toxaphenkomponenten, die bezüglich der Chlorsubstitution eine gemeinsame und bestimmte Konfiguration aufweisen, einer Dechlorierung unterliegen, während alle anderen sich resistent verhalten. Nach oraler Applikation wurden ca. 30% der Radioaktivität im Kot, 25% im Urin und 2% als ausgeatmetes $^{14}\text{CO}_2$ wiedergefunden. Weder Toxikant B noch Toxikant A₁ und A₂ waren nicht persistenter als das Gemisch. Ähnliche Ergebnisse ermittelten auch CROWDER ET AL., 1974. Bei einer einmaligen Applikation von (^{36}Cl)-Toxaphen wurden ca. 53% innerhalb von neun Tagen wieder ausgeschieden und weniger als 10% in ausgewählten Organen nachgewiesen, was im Vergleich zu anderen Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden für eine geringe Akkumulationstendenz und /oder Persistenz spricht.

CHANDUKAR ET AL., 1979 konnten zudem zeigen, daß der oxidative Metabolismus eine wichtige Rolle, insbesondere in bezug auf den totalen biotischen Abbau von Toxaphen, spielt. Hierbei bewirkt die NADPH-abhängige mischfunktionelle Oxidase aus Rattenlebermikrosomen eine rasche Umwandlung von ^{14}C -Toxaphen zu stärker polaren (wasserlöslichen) Metaboliten, die dann ausgeschieden werden können. Aus Derivatisierungsexperimenten konnten sie ableiten, daß diese oxidierten Metaboliten eine Hydroxylgruppe besitzen, die sich entweder am Brückenkopf oder an einem der Ringkohlenstoffatomen befinden kann. Desweiteren fanden sie anhand von in vitro Untersuchungen heraus, daß auch die Glutathion S-Transferase (GSH-H-Transferase) in den Metabolismus integriert ist. In einer Versuchsreihe beobachteten sie eine 50%ige Steigerung der Ausbeute an wasserlöslichen Metaboliten beim Abbau von Toxaphen.

Zusammenfassend kann herausgestellt werden, daß das Ausmaß und die Geschwindigkeit des Toxaphen-Abbaues stark von der Tierart und der mikrobiellen Aktivität des jeweiligen Gewebes abzuhängen scheint. Eine schnelle Dechlorierung wie beispielsweise MAIORINO ET AL., 1984 bei Metabolismusstudien an Rinderleber feststellen konnten, reicht für eine vollständige Detoxifizierung nicht aus, denn die entstandenen Metaboliten, die ihrerseits eine gewisse Toxizität besitzen, müssen vermutlich über Oxidationsreaktionen noch weiter zu polaren Abbauprodukten umgewandelt werden, um letztendlich vom Organismus ausgeschieden werden zu können. Die dechlorierten Metaboliten in der Rinderleber wurden beispielsweise nur sehr langsam weiter abgebaut und konnten sich daher in der Leber anreichern.

Biotischer Abbau im Boden

Der mikrobielle Abbau von Toxaphen im Boden wurde schon von zahlreichen Arbeitsgruppen in Labor- und Freilandstudien untersucht. Aus den Ergebnissen konnte entnommen werden, daß Mikroorganismen eine der bedeutendsten Rollen bei der Eliminierung von Toxaphen aus der Umwelt einnehmen. Der Abbau verläuft hauptsächlich unter anaeroben Bedingungen - nur in wenigen Fällen konnte eine aerobe Umwandlung nachgewiesen werden. Trotzdem wird vermutet, daß zwar der erste Umwandlungsschritt die anaerobe Dechlorierung ist, daß aber deren niederchlorierten Produkte unter oxidativen Bedingungen weiter abgebaut werden (CLARK ET AL., 1979). So konnten WILLIAMS ET

AL.,1978 einen Anstieg der Polarität und damit der Wasserlöslichkeit bei mikrobiell metabolisiertem Toxaphen beobachten. Aufschlußreiche Ergebnisse über das Abbauverhalten einzelner isolierter Toxaphenkomponenten im Boden gelang FINGERLING, 1995. In einem Langzeitversuch über 20 Wochen wurden insgesamt 16 Hepta- bis Decachlorbornane, die aufgrund gemeinsamer Strukturmerkmale (ähnliche Chlorsubstitution) in vier Gruppen aufgeteilt wurden, untersucht (siehe: Abiotischer Abbau). Der Abbau erfolgte unter anaeroben Bedingungen bei 38°C in einem Ackerboden (schluffiger Lehm mit einem Anteil von 1.8% an organischer Substanz; Kassel, BRD) mit überstehender Bodenlösung.

Wie schon aus den Ergebnissen des Photoabbaus gleicher Testsubstanzen bekannt, konnte auch beim anaeroben Abbau im Boden festgestellt werden, daß die Umwandlungsrate der Substanzen sowohl vom Chlorierungsgrad als auch von der individuellen Chlorsubstitution im Bornangerüst abhängt. Während einige Verbindungen bereits nach kurzer Zeit vollständig metabolisiert wurden, zeigten andere über die gesamte Versuchsdauer eine überaus große Stabilität. In parallel durchgeführten sterilen Vergleichsansätzen und mit Natriumazid (Zellgift) dotierten Bodenproben konnte keine bzw. kaum eine Umwandlung der Testsubstanzen beobachtet werden. Daraus konnte gefolgert werden, daß der Abbau unter anaeroben Bedingungen tatsächlich überwiegend durch Mikroorganismen geleistet wird. Ein großer Unterschied zum Photoabbau allerdings lag darin, daß die Umwandlung im Boden sehr viel weiter ging. So wurden hier auch Chloratome aus den Dichlormethylgruppen (C-8-, C-9- und C-10-Position) abgespalten, während bei der Photolyse ausschließlich Chloratome aus dem Sechsring entfernt wurden. Hierbei beeinflusste wiederum die Anzahl der Chloratome an den Methylgruppen, wie beim Photoabbau, die Abbaugeschwindigkeit, d.h. die Höhe der Umwandlungsrate korrelierte positiv mit dem Chlorierungsgrad der Methylgruppen. Zu den Hauptabbaureaktionen gehörten reduktive Dechlorierungen und Dichloreliminationen (vincinal reduktive Dechlorierung, während im Gegensatz zum Photoabbau der Dehydrochlorierung keine bedeutende Rolle zukam. Desweiteren konnte festgestellt werden, daß möglicherweise auch eine Hydrolyse stattfinden kann. Welche Reaktion letztendlich bevorzugt ablief, war im wesentlichen von der individuellen Struktur einer Komponente und der Höhe des reduzierenden Milieus abhängig.

Die höchste Stabilität besaßen Toxikant Ac und Analoge aus Gruppe 4, die an den sekundären Ringkohlenstoffatomen jeweils nur ein Chloratom in alternierender Reihenfolge (exo,endo, exo,endo) angeordnet besitzen. Die alternierende Reihenfolge ist hierbei von immenser Wichtigkeit, denn bei parallel untersuchten (\pm)-2-exo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan) erfolgte ein vergleichsweise schneller Abbau. Die Komponente T₂ (\pm)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c, 10a,10b-Octachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,10a,10c-Octachlorbornan), die in C-7-Position eine Methylgruppe besitzt, zeigte die höchste Persistenz im Boden. Dies steht in Relation mit den Rückstandsuntersuchungen von MUIR ET AL.,1988;1992 (siehe Kap.: 2.3.1), die T₂ neben Toxikant Ac in hohen Konzentrationen im Narwal und der Quappe nachweisen konnten. Die enorme Anreicherung dieser Komponenten in Organismen und deren hohe Persistenz gegenüber einer mikrobiellen Umwandlung lassen die Vermutung zu, daß für einen Abbau dieser Verbindungen offensichtlich keine effizienten Enzyme existieren.

Die größte Labilität dagegen besaßen die Verbindungen aus Gruppe 3, die als gemeinsames Strukturmerkmal an vincinalen Ringkohlenstoffatomen zusammen drei Chloratome besitzen und aus dieser Anordnung ein Chloratom reduktiv abspalteten. Verantwortlich für eine hohe Labilität chlorierter Bornanderivate ist eine solche Teilstruktur insbesondere dann, wenn die geminale Dichlorgruppe sich auch noch in C-2-Position befindet. Genau aus dieser Dichlor-

gruppe spaltete im primären Abbauschritt ein Chloratom reaktiv ab, was ebenfalls bei den Testsubstanzen aus Gruppe 1 und 2 beobachtet wurde, die eine ebensolche Teilstruktur aufweisen. Eine zusätzliche Dichlorgruppe in C-5-Position (Gruppe 2) erbrachte keine Steigerung der Reaktivität, doch ähnlich wie bei der Photolyse bildeten sich bei Komponenten dieser Struktur zahlreiche Produkte. Dehydrochlorierungen konnten allerdings im Gegensatz zum Photoabbau bei allen Substanzen nur in sehr geringen Umfang nachgewiesen werden.

Bezüglich der Umwandlung entstand aus allen Komponenten der Gruppe 1 (Toxikant B und Analoge), deren gemeinsames Strukturmerkmal eine Dichlorgruppe in C-2-Position ist, durch reduktive Dechlorierung ein Hexachlorbornan, das unter den gegebenen Umständen nicht weiter abgebaut wurde und somit als dead end-Metabolit bezeichnet werden konnte (Abb. 18). Durch Röntgenstrukturanalyse wurde seine Struktur als (\pm)-2-exo,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-exo,3-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan)[I] aufgeklärt. Auch in parallel durchgeführten Abbaubersuche mit technischem Toxaphen entstand diese Verbindung als Hauptmetabolit. Interessanterweise konnte festgestellt werden, daß nur ein Enantiomer auftrat, obwohl alle Einzelkomponenten als Racemate eingesetzt wurden. Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß möglicherweise ein enantioselektiver Metabolismus stattgefunden haben könnte.

Desweiteren bildeten alle Komponenten der Gruppe 1 sauerstoffenthaltene Metaboliten, die im Laufe des Abbaus eine Gerüstumlagerung erfahren hatten und als Camphenonderivate identifiziert wurden. Besaß die Ausgangsverbindung in C-1-Position eine CHCl_2 -Gruppe, so entstanden ausschließlich Tetrachlorcamphenone, während beim Vorliegen einer CH_2Cl -Gruppe nur stabile Trichlorcamphenone gebildet wurden.

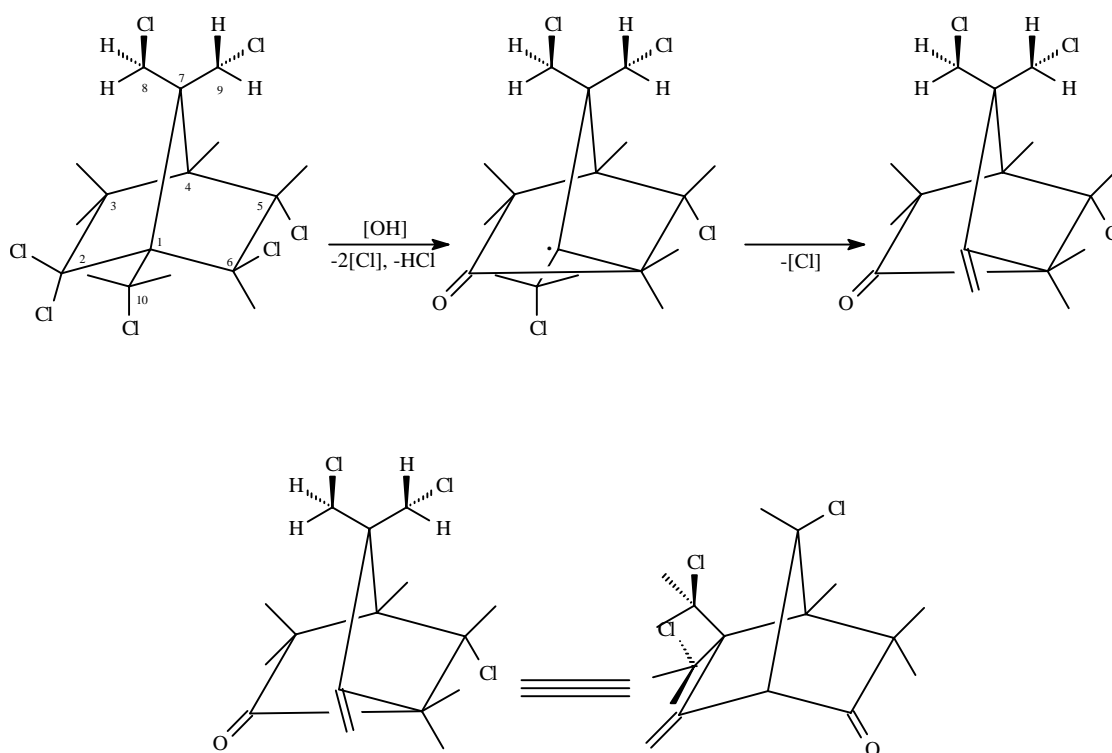


Abb. 17: Postulierter Bildungsmechanismus der Camphenonderivate am Beispiel von Toxikant B (aus: FINGERLING, 1995)

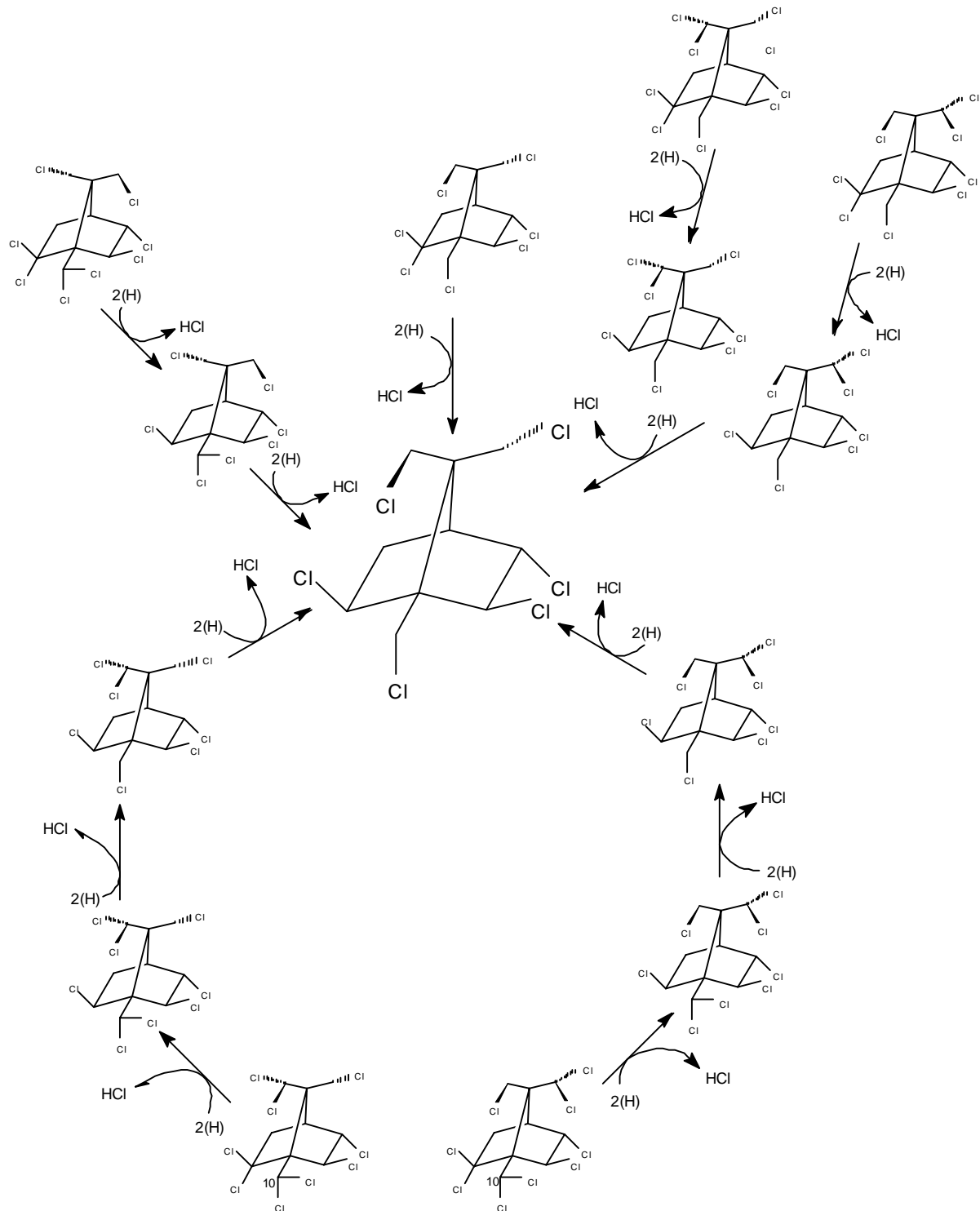


Abb. 18: Postulierter Metabolismuspfad von Toxaphenkomponenten zur Bildung von (±)-2-exo,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan (IUPAC: (±)-2-exo,3-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan) (aus: FINGERLING, 1995)

2.4 Spektroskopisches Verhalten

2.4.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR) ist für die Strukturaufklärung von Toxaphenkomponenten die wichtigste Untersuchungsmethode. Bezüglich der exakten Molekülstruktur gibt es nur sehr wenig ungelöste Fragen, die man nur mit der Röntgenstrukturanalyse beantworten kann. Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse besitzt die Kernresonanzspektroskopie allerdings den großen Vorteil, daß Messungen auch in Lösung durchgeführt und durch Änderung der Temperatur dynamische Prozesse im Molekül erkannt werden können. Desweiteren können durch Variation des Lösungsmittel gezielte Effekte herbeigeführt werden können, wie beispielsweise eine bessere Auflösung der Signale im Tieffeld bei chlorierten Bornanen mit Deuteriochloroform und im Hochfeld mit Deuterobenzol (SALEH, 1991). Ein Nachteil ist allerdings die relativ hohe Probenmenge im mg-Bereich, die für Messungen notwendig sind.

Alle bislang isolierten Toxaphenkomponenten wurden mit der NMR-Spektroskopie untersucht. Hier kamen sowohl die eindimensionale ^1H - und ^{13}C -NMR, als auch bei einigen Komponenten die zweidimensionalen H-H-COSY und C-H-COSY (Correlated Spectroscopy), sowie DEPT-Experimente (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) und NOE-Experimente (Nuclear Overhauser Effect), zum Einsatz. Man besitzt daher eine Vielfalt an Daten und einen sehr guten Überblick über die chemischen Verschiebungen der Protonen und über typische Kopplungskonstanten bei der ^1H -NMR und der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome bei der ^{13}C -NMR, wodurch eine gute Unterscheidung des Substitutionsgrades (primäre-, sekundäre- und quartäre Kohlenstoffatome) ersichtlich ist. (ANAGNOSTOPOULOS ET AL.,1974; TURNER ET AL.,1975; BURHENNE, 1993; HAINZL, 1994; NIKIFOROV ET AL., 1995)

^1H -NMR-Spektroskopie

Chlorierte Bornane:

Die Wasserstoffatome chlorierter Bornane kann man allgemein auf drei Bereiche des Bornangerüsts aufteilen:

1. Wasserstoffatome an den Positionen C-8 und C-9
2. Wasserstoffatome im Ring an den Positionen C-2 bis C-6
3. Wasserstoffatome an der Position C-10

Über die Grenzen dieser Bereiche tritt zwar eine Beeinflussung der chemischen Verschiebung von Signalen, nicht aber eine Kopplung auf. Die Wasserstoffatome an den Positionen C-8 und C-9 zeigen daher zwar eine Spin-Spin-Wechselwirkung untereinander, aber keine mit denen an C-2 bis C-6 im Ring befindlichen. Ebenso wenig tritt eine Kopplung des bzw. der Wasserstoffatome in C-10-Position mit anderen H-Kernen im Molekül auf, wohl aber untereinander. Gleiches gilt für die Ringwasserstoffatome an den Positionen C-2 bis C-6, die wiederum untereinander, nicht aber mit denen an C-8 und C-9 oder C-10, wechselwirken. Bislang konnten bei chlorierten Bornanen geminale- (^2J), vincinale (^3J) und long-range-Kopplungen (^4J) mit entsprechend unterschiedlichen Kopplungskonstanten beobachtet werden:

Geminale Kopplungen treten bei CH_2 -Gruppen im Ring (C-2/3 und C-5/6) im Größenbereich von 15-18Hz auf und unterscheiden sich gut von denen bei CH_2Cl -Gruppen (C-8/9/10), die

zwischen 11-14Hz liegen. Vicinale Kopplungen beobachtet man bei den Ringprotonen (C-2-C-6) in drei unterschiedlichen Fällen. Stehen die Protonen an den Positionen C-2 und C-3 oder C-5 und C-6 cis-förmig (syn-Anordnung) zueinander, z.B. $H_{5\text{exo}}-H_{6\text{exo}}$, so beträgt die Kopplungskonstante 8-9Hz. Sind die Protonen trans-ständig (anti-Anordnung) benachbart, z.B. $H_{5\text{endo}}-H_{6\text{exo}}$, so verkleinert sich die Kopplungskonstante auf 4-6Hz. Die gleiche Größenordnung findet man bei dem Fall einer vicinalen Kopplung zwischen H_4 und $H_{3\text{exo}}$ oder $H_{5\text{exo}}$, die allerdings in Ausnahmefällen unter 3Hz absinken kann, was auf eine Verdrehung des Bornan-Gerüsts zurückzuführen ist (BURHENNE ET AL.,1993). Eine Kopplung zwischen H_4 und $H_{3\text{endo}}$ oder $H_{5\text{endo}}$ wird dagegen selten und wenn überhaupt, dann mit einem Wert unter 1Hz, registriert. Dies ist auf den ungünstigen Diederwinkel von nahezu 90° zwischen den beiden Protonen zurückzuführen, bei dem laut Karplus-Kurve keine magnetische Wechselwirkung mehr auftritt (HESSE ET AL., 1984). Weiterhin findet man bei chlorierten Bornanen 4J -long-range-Kopplungen (4J = über vier Bindungen hinweg). Die bedeutendste von diesen bildet die Kopplung zwischen zwei Protonen an C-8 und C-9, die Aufschluß über eine mögliche Rotation der Methyl- bzw. chlorierten Methyl-Gruppen in 8- und 9-Position geben können. Liegt der Wert für J unter 1.5Hz, so findet eine Rotation statt. Einen Beweis dafür fanden STERN ET AL.,1992 die bei NMR-Messungen von T_2 eine relativ kleine Kopplungskonstante von 0.8Hz fanden und daraus folgerichtig schlossen, daß sich die Methyl-Gruppe in 9-Position dreht. Jedes der drei Protonen der Methyl-Gruppe wechselwirkt mit dem Proton der nicht rotierenden CHCl_2 -Gruppe in 8-Position in der Größenordnung von 0.8Hz und es wird eine gemittelte $J(8,9\text{abc})$ -Kopplung gefunden. Findet man dagegen eine größere Kopplungskonstante (in der Regel zwischen 1.8 und 2.8Hz), desto idealer ist die Anordnung der beiden Protonen zueinander, d.h. die beiden Protonen und die dazwischenliegenden Kohlenstoffatome C-8, C-7,C-9 liegen in einer Ebene und bilden senkrecht dazu betrachtet ein M (M-Kopplung) - es findet keine Rotation statt. Weitere long-range-Kopplungen findet man im Ring zwischen $H_{3\text{exo}}$ und $H_{5\text{exo}}$ mit einem Wert von 0-2.5Hz und zwischen H_4 und $H_{6\text{exo}}$ mit 0-1.5Hz.

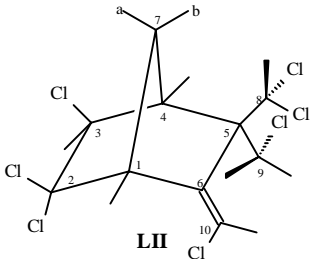
Ein Problem, welches mit herkömmlicher ^1H -NMR-Spektroskopie nicht gelöst werden kann, ist die Festlegung der genauen Lage von Methyl- bzw. chlorierten Methyl-Gruppen in 8- und 9-Position. Toxikant Ac beispielsweise trägt am C-7-Kohlenstoffatom eine CH_2Cl - und eine CHCl_2 -Gruppe, die sich jeweils in 8- oder 9-Position befinden können. Erst mit der Messung von Kern-Overhauser-Effekten (NOE) konnte die exakte Lage der CHCl_2 -Gruppe bestimmt werden: Die Einstrahlung einer zusätzlichen Frequenz, die der Resonanz des Proton 8a entspricht, führt zur Vergrößerung des Signals von $H_{3\text{exo}}$. Umgekehrt vergrößert sich das Signal von $H_{6\text{exo}}$ bei der Sättigung von Proton 9a. Dieses Verhalten deutet auf eine räumliche Nachbarschaft von H_{8a} zu $H_{3\text{exo}}$ bzw. H_{9a} zu $H_{6\text{exo}}$ und beweist die Stellung der CHCl_2 -Gruppe in 8-Position (STERN ET AL.,1992).

Für die chemische Verschiebung δ der Protonen chlorierter Bornane im ^1H -NMR-Spektrum konnten bislang folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

Protonen, die an nicht chlorierten Kohlenstoffatomen gebunden sind, zeigen eine chemische Verschiebung δ von 1.7 bis 3.7ppm (eine Ausnahme bildet hier das einzelne Proton am C-4-Atom, auf das sich der Bereich von 2.6 bis 3.6ppm beschränkt). Besitzt der Kohlenstoff zusätzlich ein Chloratom, so registriert man eine Tieffeldverschiebung mit Signalen bei 3.9 bis 6ppm und Protonen von CHCl_2 -Gruppen befinden sich bei noch größeren δ Werten zwischen 6.2 und 7.4ppm (ANAGNOSTOPOULOS ET AL.,1974; TURNER ET AL.,1975; PARLAR ET AL.,1977; BURHENNE ET AL.,1993). Desweiteren beobachtet man im Ring (C-1 bis C-6) für endo-Protonen eine Verschiebung um ca. 0.4ppm zu tieferen Feld gegenüber den exo-Protonen (SALEH, 1991).

Chlorierte Camphene:

Im wesentlichen sieht man bei chlorierten Camphenen eine ähnliche Grundstruktur im ^1H -NMR-Spektrum wie bei chlorierten Bornanen. Allerdings treten bei den ungesättigten chlorierten Camphenen viele sehr kleine Kopplungen auf, deren Gegenpartner man fast nie bestimmen kann. HAINZL, 1994 fand bei der Strukturaufklärung der Verb. LII (Tab. 8) heraus, daß eine geminale Kopplung im Bereich von 11-13Hz auf das Vorhandensein einer CH_2Cl -Gruppe hinweist, deren eines Proton in einer long-range-Kopplung von 0.5-1.5Hz mit dem Proton einer CHCl_2 -Gruppe wechselwirkt und einen abgeschlossenen Teil des Moleküls bildet. Hieraus läßt sich, vergleichbar mit den chlorierten Bornanen, die Existenz einer $\text{Cl}_2\text{HC-C-CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe ableiten. Einen Unterschied zu den ebenfalls ungesättigten chlorierten Bornanen kann man gut am Fehlen einer weiteren CH_2Cl - oder CHCl_2 -Gruppe erkennen (10-Position am Bornanring). Zwar befindet sich ein Proton bei den chlorierten Camphenen derart tieffeldverschoben ($\delta \approx 6.5\text{ppm}$), so daß es für eine CHCl_2 -Gruppe in Frage käme, ist jedoch laut ^{13}C -NMR -Spektrum (siehe: ^{13}C -NMR-Spektroskopie) an einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung substituiert und besitzt zusätzlich eine long-range-Kopplung von 0.5-0.8Hz, welche bei Bornanen bzw. Bornanen (siehe: ^1H -NMR-Spektroskopie von chlorierten Bornanen) nicht auftritt. Eine weitere CH_2Cl -Gruppe kann ebenfalls ausgeschlossen werden, obwohl zum Teil eine zweite geminale Kopplung im Bereich von 12-13Hz beobachtet werden kann, die einen Anlaß dazu geben könnte, doch ist die chemische Verschiebung dieser Protonen ($\delta = 1.9\text{-}2.5\text{ppm}$) für eine solche Gruppe zu gering. Diese Kopplung läßt sich daher den Protonen einer CH_2 -Gruppe zuordnen, die sich auf der Brücke (7-Position) befindet. Außerdem existieren für diese Protonen wiederum long-range-Kopplungen, die im Fall einer isolierten CH_2Cl -Gruppe nicht auftreten dürften.



Protonen	δ (ppm); Multiplizität	Kopplungen J	J-Konstanten (Hz)
H-1	3.95 m	H4-H-1	2.7
H-3endo	4.72 d	H-1-H-10	0.8
H-4	3.19 qi	H-7a-H-7b	12.6
H-7a	2.45 ddd	H-7a-H-1	1.3
H-7b	2.05 dqi	H-7a-H-4	1.3
H-8a	3.72 dd	H-7b-H-1	1.5
H-8b	4.49 d	H-7b-H-4	1.5
H-9a	5.88 d	H-7b-H-3endo	3.0
H-10	6.53 d	H-8a-H-8b	13.0
		H-8a-H-9a	1.3

d = Doublett, dd = doppeltes Doublett, ddd = dreifaches Doublett, qi = Quintett
dqi = doppeltes Quintett, m = Multipllett

Tab. 8: ^1H -NMR-Daten der Verbindung LII (\pm)-2,2,3-exo,8b,8c,9c,10-Heptachlorcamphen(IUPAC: (\pm)-2,2,3-exo-trichlor,5-endo-chlormethyl,6-(E)-chlormethylen,5-dichlormethyl,8,9,10-Trinorbornan); chemische Verschiebung δ (ppm) der Protonen; Kopplungskonstanten J in (Hz) (aus: HAINZL, 1994)

¹³C-NMR-Spektroskopie

Mit der ¹³C-NMR-Spektroskopie allein kann keine Strukturaufklärung einzelner Toxaphen-komponenten erfolgen. Sie ist allerdings eine wichtige zusätzliche Hilfe bzw. Kontrolle der mit der ¹H-NMR-Spektroskopie getroffenen Zuordnung von Protonen zu einzelnen Kohlenstoffatomen.

Chlorierte Bornane

Erste ¹³C-NMR-Untersuchungen an chlorierten Bornanen gehen auf die Arbeit von PARLAR ET AL., 1977 zurück, die für die chemische Verschiebung der einzelnen Kohlenstoffatome des Bornangerüsts grobe Bereiche festlegen konnten. Diese Ergebnisse konnten von BURHENNE, 1993 und HAINZL, 1994 durch NMR-Messungen ihrer isolierten chlorierten Bornane bestätigt und aufgrund der fortgeschrittenen Technik verbessert werden. Während man bei ¹H-Breitband-entkoppelten ¹³C-Spektren nur die für C₁₀-Terpene erwarteten zehn Signale der Kohlenstoffatome erkennt, kann man mit DEPT-Experimenten unterschiedlicher Polarisationen den Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome bestimmen, d.h. eine Unterscheidung von primären- (CH₃), sekundären- (CH₂Cl, CH₂ im Ring), tertiären- (CHCl₂, CHCl im Ring, C-4) und quartären Kohlenstoffatomen (CCl₂, C-1, C-7) ist möglich. Die zweidimensionale CH-COSY-Spektroskopie (¹³C-¹H-Correlated-Spectroscopy) letztendlich vollzieht die Brücke zur ¹H-NMR, indem aus diesen Spektren die Anzahl von Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen, als auch die der Protonen an einzelnen Kohlenstoffen erkennbar ist. Darüber hinaus läßt sich ebenfalls klären, wieviele Protonen an Signalüberlagerungen im ¹H-NMR-Spektrum beteiligt sind und welchen Kohlenstoffatomen sie zuzuordnen sind.

Folgende Übersicht zeigt nun eine Zusammenfassung der chemischen Verschiebungsbereiche bei chlorierten Bornanen im ¹³C-NMR-Spektrum (aus: BURHENNE, 1993; HAINZL, 1994):

CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₂	CH (C-4)	CHCl	C-1/C-7	CHCl ₂	CCl ₂
13.9-19.4 ppm	40.2-47.7 ppm	36.9-54.9 ppm	49.2-65.7 Ppm	54.1-72.0 ppm	60.7-72.6 ppm	68.9-77.2 ppm	84.3-97.3 ppm

Man erkennt deutlich, daß die C-Atome der CCl₂-Gruppen am stärksten tieffeldverschoben und die der CH₃-Gruppen am stärksten hochfeldverschoben sind. Die dazwischenliegenden Signale können nur mit der Hilfe von DEPT- oder CH-COSY-Spektren zugeordnet werden.

Eine eindeutige Unterscheidung der Signale der beiden quartären Kohlenstoffatome C-1 und C-7, kann aber selbst mit DEPT-Experimenten nicht gelöst werden, was allerdings auch keine notwendige strukturelle Konsequenz hat. Lediglich durch Spektrenvergleich isolierter Verbindungen konnte HAINZL, 1994 die Aussage treffen, daß die chemische Verschiebung von C-7 bei 8,9-Cl₂- bzw. 8,8-Cl₂-Verbindungen zwischen 60 und 64ppm und die einer 8,8,9-Cl₃-Verbindung zwischen 64 und 68ppm liegt. Desweiteren konnte er feststellen, daß das C-Atom einer CCl₂-Gruppe in 2-Position (90-98ppm) immer stärker tieffeldverschoben ist, als in 5-Position (84-90ppm). Den Grund dafür führte er auf die unmittelbare Nachbarschaft eines quartären C-Atoms zurück, was bei C-2 der Fall, nicht aber bei C-5 ist.

Chlorierte Camphene

Der wesentlichste Unterschied zu chlorierten Bornanen im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Auftreten von zwei extrem tieffeldverschobenen Signalen bei chlorierten Camphenen. Es handelt sich dabei um das quartäre C-Atom ($\delta=135.8 - 140.4\text{ppm}$) und das tertiäre C-Atom (CHCl-Gruppe; $\delta=119.4 - 125.5\text{ppm}$) der C=C-Doppelbindung. Diese Tatsache ermöglicht eine

schnelle Unterscheidung zwischen chlorierten Bornanen und Camphenen, da in diesem chemischen Verschiebungsbereich keine Signale bei chlorierten Bornanen existieren. Desweiteren erkennt man sofort die CH₂-Gruppe die sich fast bei allen bislang isolierten Verbindungen als gemeinsames Strukturmerkmal auf der Brücke (7-Position) befindet. Das Signal dieses sekundären C-Atoms erscheint bei höheren Feld ($\delta=32.9-33.7$ ppm) als bei einer CH₂-Gruppe ($\delta=47.4-52.1$ ppm) und einem sogar noch höheren wie bei einer CH₂Cl-Gruppe ($\delta=41.9-44.7$ ppm) im Fall der chlorierten Bornane. Also wiederum in einem Bereich, wo bei Bornanderivaten kein Signal auftritt (siehe: ¹³C-NMR-Spektroskopie chlorierter Bornane). Die chemische Verschiebung der weiteren Kohlenstoffatome des Camphengerüsts liegen in einem mit den der Bornanen vergleichbaren Bereich, so daß hier kaum eine Unterscheidung möglich ist (HAINZL, 1994).

Folgende Übersicht zeigt nun eine Zusammenfassung der chemischen Verschiebungsbereiche im ¹³C-NMR-Spektrum der von HAINZL, 1994 isolierten chlorierten Camphene (IL bis LIII):

CH ₂ (C-7)	CH ₂ Cl	CH (C-4)	C-5	CH (C-1)	CHCl	CCl ₂	CHCl (C-10)	C-6
32.9-33.7 ppm	43.5-47.0 ppm	50.2-58.7 ppm	50.9-62.6 ppm	54.6-62.2 ppm	61.2-75.5 ppm	92.2-92.5 ppm	119.4-125.5 ppm	135.8-140.4 ppm

2.4.2 Massenspektrometrie

Durch die Kopplung mit der Gaschromatographie (GC-MS) ist die Massenspektrometrie zu einer der hilfreichsten Untersuchungsmethoden in der Toxaphen-Forschung geworden. Einerseits kann diese Technik, aufgrund der vorangehenden Trennung über GC, auf das komplexe Toxaphengemisch angewendet werden und ist somit ein wichtiges Instrument zur Quantifizierung von Rückständen in Umweltproben in der Analytik. Andererseits kann die GC-MS-Technik ebenfalls zur Strukturaufklärung einzelner Toxaphenkomponenten herangezogen werden. Die dabei benötigten Substanzmengen sind im Vergleich zu anderen spektroskopischen Untersuchungsmethoden sehr gering, was für einen weiteren Vorteil dieser Methode steht. Der Gehalt an strukturellen Informationen ist allerdings um einiges niedriger und ungenauer, als beispielsweise bei der Kernresonanzspektroskopie (NMR).

Zur Strukturaufklärung von Toxaphenkomponenten kommen ausschließlich zwei unterschiedliche Ionisierungstechniken zum Einsatz:

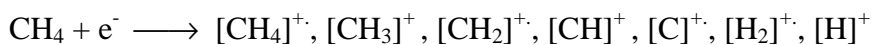
Die Elektronenstoß-Ionisation (EI), die aufgrund ihrer hohen Ionisationsspannung von ~70eV zu einer ausgeprägten Fragmentierung der zu untersuchenden Moleküle führt, deren Bruchstücke Aussagen über bestimmte Strukturelemente erlauben.

Die negativ chemische-Ionisation (NCI; im engl.: NICI), eine im Vergleich zur EI schonende Methode, die nur eine schwache Fragmentierung der Moleküle bewirkt. Sie bildet bei höher chlorierten Bornanen vorzugsweise [M-Cl]⁻-Ionen, bei niedrig chlorierten Bornanen mit sechs oder weniger Chloratomen hauptsächlich M⁻-Ionen, die zur Bestimmung der Molmasse und des Chlorierungsgrades dienen können (HOLMSTEAD ET AL.,1974; SWACKHAMMER ET AL.,1987).

Beide Ionisierungstechniken in Ergänzung führen zu einer sehr effektiven Strukturaufklärung von Toxaphenkomponenten.

Negativ chemische Ionisation

Im Gegensatz zur EI wird bei der chemischen Ionisation (CI) nicht unter den üblichen Hochvakuumbedingungen (10^{-9} bar), sondern bei einem Druck von 10^{-4} bar gearbeitet. Primär wird ein Reaktantgas, meist Methan, durch einen Elektronenstoß von 50-70 eV ionisiert:



Diese erzeugten Primärionen können infolge der verminderten freien Weglänge in schnellen Ion/Molekülreaktionen mit neutralen Methanmolekülen zu $[\text{CH}_5]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_2]^+$, $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ und $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ weiterreagieren. Je nach Druck, Temperatur und anderen instrumentellen Parametern, die die Verweilzeit der geladenen Partikel in der Ionenquelle bestimmen, werden dabei bestimmte Konzentrationen von Sekundär- und Tertiär-Ionen aufgebaut. Bei einem Reaktantgasdruck von 1 mbar verteilen sich mehr als 90% des gesamten Ionenstromes auf die Sekundär-Ionen $[\text{CH}_5]^+$ und $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$. Befindet sich nun in diesem „Methan-Plasma“ die zu untersuchende Probe M, so kann sie infolge der „Abschirmung“ durch die Methanmoleküle nicht direkt durch Elektronenstoß, jedoch durch bimolekulare Stöße mit den gebildeten Spezies, also durch chemische Prozesse, in Ionen überführt werden. Man unterscheidet nun bei der CI zwischen zwei Techniken:

Positiv chemische Ionisation (PCI): Zwischen der zu untersuchenden organischen Substanz und dem „Reaktantgas-Plasma“ kommt es zu Ladungsaustauschen oder Protonen-/Hydrid-Transferreaktionen, was in Abhängigkeit des benutzten Reaktantgases zu positiv geladenen Ionen mit der Molekülmasse bzw. Quasimolekülmasse der betreffenden Substanz führt. Die Quasimolekülmasse wird durch Abstraktion oder Addition von Protonen, aber auch durch die Anlagerung von Sekundär-Ionen des Reaktantgases gebildet.

Negativ chemische Ionisation: Die energiereichen Elektronen werden vom Reaktantgas abgebremst und analog zum Elektroneneinfangdetektor (ECD) in der Gaschromatographie eingefangen, was zur Bildung von anionischen Reaktantgas-Ionen führt. Diese wiederum reagieren mit den Substanzmolekülen unter Bildung von negativ geladenen Ionen mit der Molekülmasse der Substanz oder wie häufig bei chlorierten Kohlenwasserstoffen beobachtet, zu $[\text{M-Cl}]^-$ -Ionen (RICHTER ET AL., 1978; BUDZIKIEWICZ, 1981).

Wie schon erwähnt werden bei der NCI von höher chlorierten Bornanen (ab sieben Chloratomen) ausschließlich $[\text{M-Cl}]^-$ -Ionen gebildet. Diese und auch M^- -Ionen (von niedrig chlorierten Bornanen) erscheinen allerdings im Massenspektrum nicht als ein Signal bei einer einzigen Masse, sondern als sogenannte Chlor-Cluster. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich Chlor aus den beiden Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis 3:1 zusammensetzt. Die Anzahl der Signale eines Clusters kann gemäß $\sum \text{Signale} = \sum \text{Cl-Atome pro Molekül} + 1$ berechnen (HESSE ET AL., 1987). Die Summenformel erhält man dann, indem man das erste Signal des Isotopen-Clusters bei M^- -Ionen nimmt, bzw. die Masse von 35u bei $[\text{M-Cl}]^-$ -Ionen dazuaddiert.

Chlorierte Bornene und Camphene bzw. Bornadiene entsprechenden Chlorierungsgrad, besitzen aufgrund ihrer Doppelbindung(en) und damit verminderter Anzahl an H-Atomen, eine Molekülmasse die um $m/z=2$ bzw. 4 niedriger ist als bei chlorierten Bornanen.

Anhand von NCI-Messungen an chlorierten Camphenen, konnte HAINZL, 1994 als wesentlichen Unterschied zu chlorierten Bornanen feststellen, daß die Camphenderivate bis einschließlich der Heptachlorisomere annähernd nur das M^- -Ion bilden, während das bei den Bornanen, wie mehrmals bereits erwähnt, nur bis zu den Hexachlorderivaten der Fall ist. Er führte das daraufhin zurück, daß chlorierte Camphene demnach eine deutlich höhere Energie benötigen, um ein Chloratom abspalten zu können.

Elektronenstoß-Ionisation

Einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der massenspektrometrischen Fragmentierungen im Elektronenstoßmodus einzelner chlorierter Bornane leisteten die von PARLAR ET AL., 1977 durchgeführten Untersuchungen an niedrig chlorierten Bornanderivaten. Abbildung 19 zeigt die daraus abgeleiteten Fragmentierungswege für Polychlorbornane.

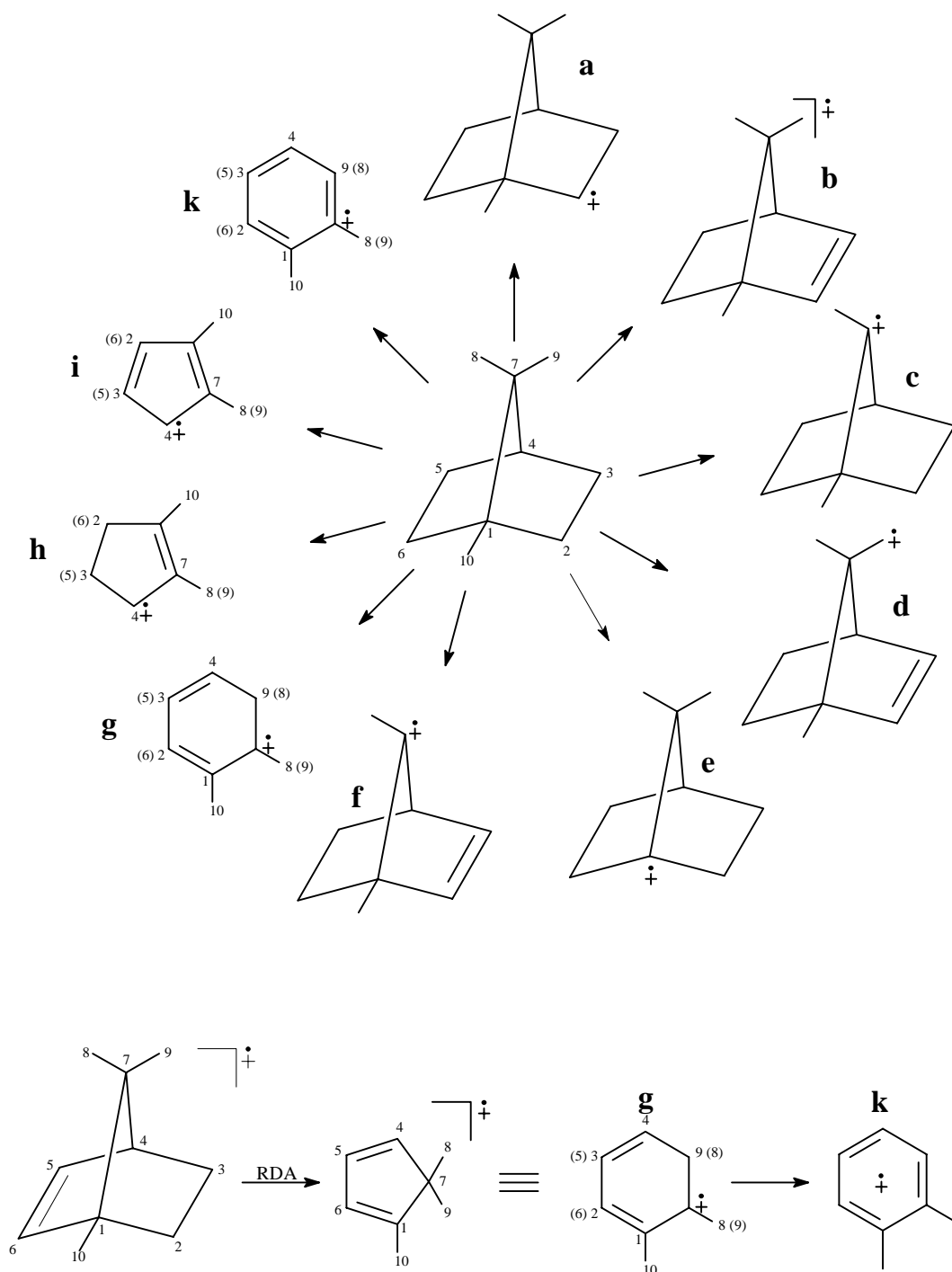


Abb. 19: Mögliche Fragmentierungswege chlorierter Bornane im Elektronenstoßmodus (aus: PARLAR ET AL., 1977)

Charakteristische Fragmentierungen sind die Eliminationen von kleineren Gruppen, wie Cl (Abb. 19, a) und HCl (b) aus den Ringpositionen C-2, C-3, C-5 und C-6, sowie die Abspaltungen von CH_3 -, CH_2Cl - bzw. CHCl_2 -Gruppen an C-1 und C-7 (c und e, erster Schritt bei der Bildung von h und i). Desweiteren beobachtet man immer die Bildung von Retro-Diels-Alder (RDA) Fragmenten (g), ausgehend von 2,3- oder 5,6-ungesättigten Ionen, wie $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ (b), $[\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl}]^+$ (d) und $[\text{M}-\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CHCl}_2-\text{HCl}]^+$ (f). Daran schließt sich eine Ringerweiterung an und in manchen Fällen eine weitere Eliminierung zu dem aromatischen Sechsringerderivat (siehe Abb. 19 unten). Ein aromatisches Siebenringderivat (Tropyliumion) kann dagegen aus dem Fragmention (i) durch eine Ringerweiterung mit anschließender Elimination gebildet werden (SALEH, 1983).

Mit Hilfe der auftretenden Cluster im EI-Spektrum können daher einige strukturelle Informationen erhalten werden. Das Vorhandensein von Chlormethyl- ($m/z=49$) und Dichlormethylgruppen ($m/z=83$) an den Positionen C-1 oder C-7 kann auf diese Weise festgestellt werden. Hierbei treten allerdings ein paar Unsicherheiten auf. Toxikant B zeigt beispielsweise ein Signal von $m/z=83$ im EI-Spektrum, was auf das Vorhandensein einer CHCl_2 -Gruppe schließen läßt, besitzt aber eine solche gar nicht (HOLMSTEAD ET AL., 1974). Die Ursache dafür wurde bis Heute nicht geklärt. Daher ist es sicherer für die Strukturaufklärung nur die $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ - und $[\text{M}-\text{CHCl}_2]^+$ -Cluster heranzuziehen. Dennoch kann das Verhältnis von $m/z=49$ zu $m/z=83$ zur Bestimmung der Anzahl von CH_2Cl - bzw. CHCl_2 -Gruppen in einem Molekül herangezogen werden. Ist das Verhältnis >1 , existiert keine CHCl_2 -Gruppe, liegt es zwischen 0.5 und 1, dann besitzt das Molekül eine und bei <0.5 zwei dieser Gruppen. Ein besonders kleines Verhältnis ($\sim 0.1-0.2$) weist auf das komplette Fehlen einer CH_2Cl -Gruppe im Molekül hin. Desweiteren nimmt die Dominanz des Signals bei $m/z=83$ gegenüber allen anderen Fragmentationen mit steigendem Chlorierungsgrad der Bornane deutlich zu, was darauf schließen läßt, daß die CHCl_2 -Gruppe bevorzugt als positiv geladenes Bruchstück abgespalten wird und das verbleibende ungeladene Gerüst und dessen Fragmente nicht detektiert werden. Ein relativ intensives $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ -Signal wird nur bei Verbindungen registriert, die in 5-Position eine CCl_2 -Gruppe besitzen, währenddessen das Signal bei einer CCl_2 -Gruppierung in 2-Position um einiges schwächer ausfällt. Dies gibt den Hinweis, daß eine CCl_2 -Chlorsubstitution in 2-Position stabiler ist als in 5-Position (HAINZL, 1994). $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ -Ionen werden recht selten beobachtet, was daran liegt das die gebildeten Bornene sehr schnell in einer RDA-Reaktion weiter reagieren. Hier konnte HAINZL, 1994 die von PARLAR ET AL., 1977 hergeleiteten möglichen Fragmentierungswege aufgrund von MS-EI-Messungen seiner isolierten Verbindungen erweitern (siehe Abb. 20).

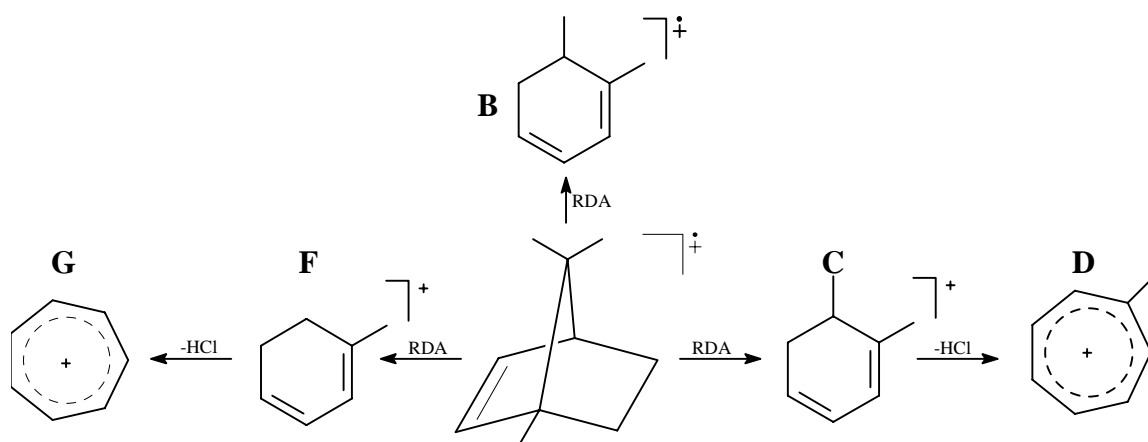
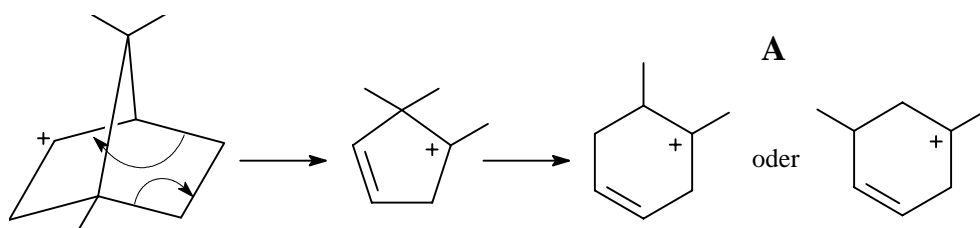
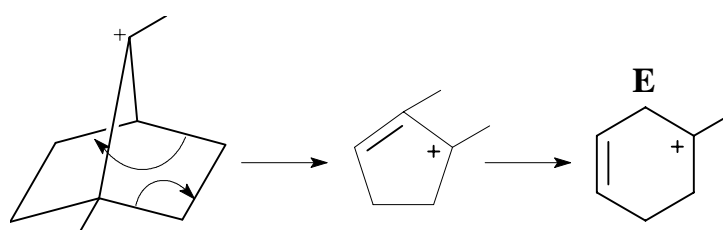


Abb. 20: Bildung von Retro-Diels-Alder-Fragmenten bei chlorierten Bornanen im Elektronenstoßmodus (HAINZL, 1994).

Bei der RDA-Reaktion, ausgehend von den durch [M-HCL]-Abspaltung entstandenen Bornen, ist einer der wichtigsten Folgeschritte die Bildung der Fragmente B, C und D. Das hierbei abgespaltene Bruchstück (auf der gegenüberliegende Seite der durch HCl-Abspaltung entstandenen Doppelbindung) kann eine C_2H_3Cl - (62amu), $C_2H_2Cl_2$ - (96amu) oder C_2HCl_3 -Gruppe (130amu) sein, wobei es sich bei den C-Atomen um C-2 und C-3 oder C-5 und C-6 handelt. Somit kann es für jede Verbindung zwei RDA-Fragmente geben, die sich nur dann in ihrer Masse unterscheiden, wenn die ursprüngliche Zahl der Cl-Atome 2,3- und 5,6-Position unterschiedlich ist. Fragment F kann auf unterschiedliche Weise gebildet werden: Einerseits ist eine RDA-Fragmentierung mit anschließender Ringerweiterung zum 6-Ring, ausgehend vom $[M-HCl-CH_2Cl]^+$ - bzw. $[M-HCl-CHCl_2]^+$ - Ion, möglich. Andererseits kann auch die gesamte Brücke mit den Atomen C-7, C-8 und C-9, nach vorangegangener HCl- und Cl-Eliminierung, abspalten. Diese Brücken-Abspaltung ist allerdings nicht immer möglich, sie scheint von der Chlorsubstitution im Ring abzuhängen. Nur bei Hepta- und Octachlorbornanen tritt das Fragmentation A auf, welches nach HAINZL, 1994 wie folgt gebildet wird:



Bei diesen Chlorbornanen tritt es mit hohen Intensitäten, manchmal sogar als Basepeak, auf. Bevorzugt gebildet wird es von Verbindungen, die in 5-Position eine CCl_2 -Gruppe besitzen und demnach, wie schon erwähnt, ein deutliches $[M-Cl]^+$ -Ion bilden, während eine HCl-Abspaltung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Nach einem ähnlichen Mechanismus wird das Fragmentation E gebildet. Hier findet die RDA-Spaltung allerdings nach Abspaltung einer CH_3 -, CH_2Cl - oder $CHCl_2$ -Gruppe aus den Positionen 8, 9 oder 10 statt:



Die Fragmente H, I und J sind mit einfachen Abspaltungen und Umlagerungen nicht erklärbar. Hier findet eine Bildung von Naphthalin- (H) und Inden-Derivaten (I und J) statt, die von STERN ET AL., 1993 schon bei der Untersuchung von T_2 (\pm)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c,10a,10b-Octachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,10a,10c-Octachlorbornan) und Toxikant Ac (\pm)-2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c-Nonachlorbornan) mittels MS-MS-Messungen beobachtet und postuliert wurden:

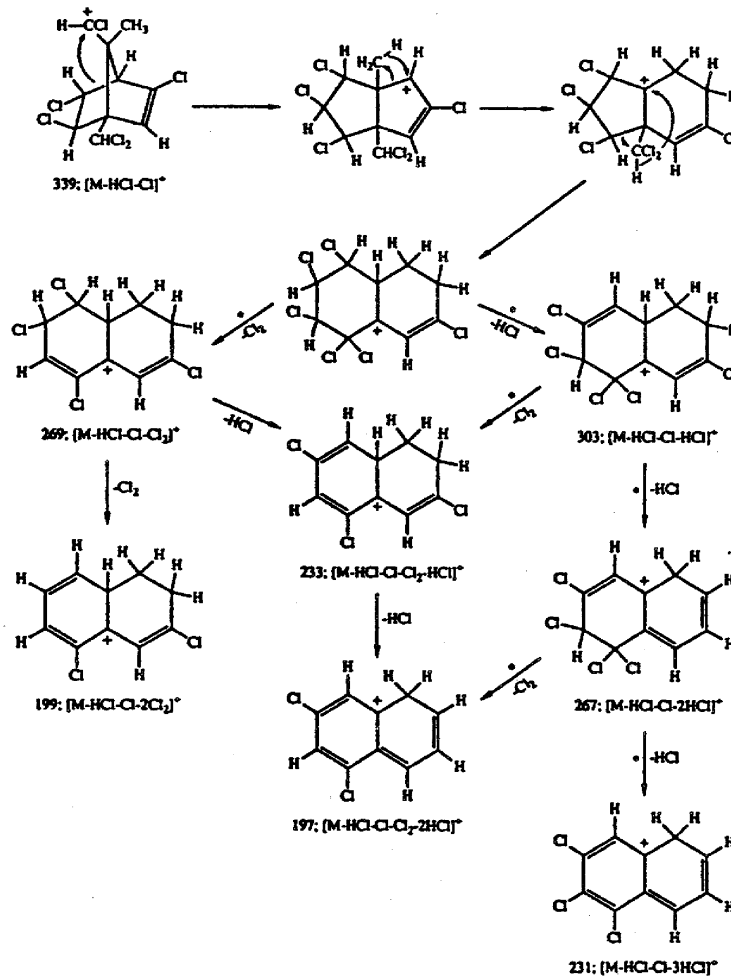
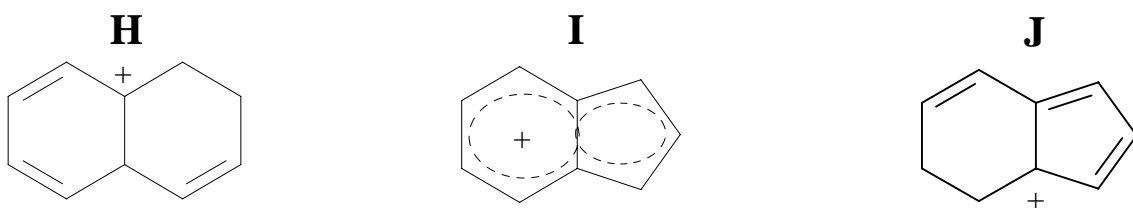


Abb. 21: Fragmentierungswege des Octachlorbornans T₂ zur Bildung der Naphthalinderivate (aus: STERN ET AL., 1993)

Hierbei bildet ein Primärfragment der Verbindung T₂, das [M-HCl-Cl]⁺-Ion (m/z=339), nach erneuter Energieübertragung im feldfreien Zwischenbereich unter anderem das Folgefragment [M-HCl-Cl-Cl₂-2HCl]⁺ mit der Masse m/z=197, welches sie als Dihydronaphtylum-Ion beschrieben. Das [M-CHCl₂]⁺-Ion von Toxikant Ac kann dagegen in einer Folgefragmentierung nach ähnlichem Mechanismus unter anderem zu einem chlorierten Indylum-Ion mit der Masse m/z=183 reagieren.



HAINZL, 1994 fand heraus das die Fragmentierungen H, I oder J besonders bei Verbindungen mit einer 8,8,9,10-Chlorsubstitution auftreten. Diese besitzen nach Abspaltung des zweiten Cl-Atoms in 8-Position und dem folgenden Ringschluß noch zwei CH_2Cl -Gruppen für die in Abbildung 21 gezeigte Ringerweiterungsreaktion. Da die CH_2Cl -Gruppen für solche Reaktionen gegenüber den CHCl_2 -Gruppen prädestiniert zu sein scheinen, kommt es in anderen Verbindungen nur in geringem Maße zu den zwei Ringerweiterungen und damit nach der folgenden HCl -Abspaltung zur Bildung der Fragmentionen H, I oder J.

Chlorierte Camphene fragmentieren unter Elektronenstoßbedingungen im Vergleich zu den chlorierten Bornanen etwas übersichtlicher. In den meisten Fällen tritt ein sehr intensives Fragmentation auf, welches alle anderen in seiner Intensität weit überragt. Die dazugehörigen Fragmentierungen können zum einen die Abspaltung einer CH_2Cl - bzw. CHCl_2 -Gruppe sein, die zur Bildung von $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ - bzw. $[\text{M}-\text{CHCl}_2]^+$ - Ionen führen und damit die Folgefragmentierungen zu den Fragmenten C und D (siehe Abb. 22) nur noch eine untergeordnete Rolle spielen lassen.

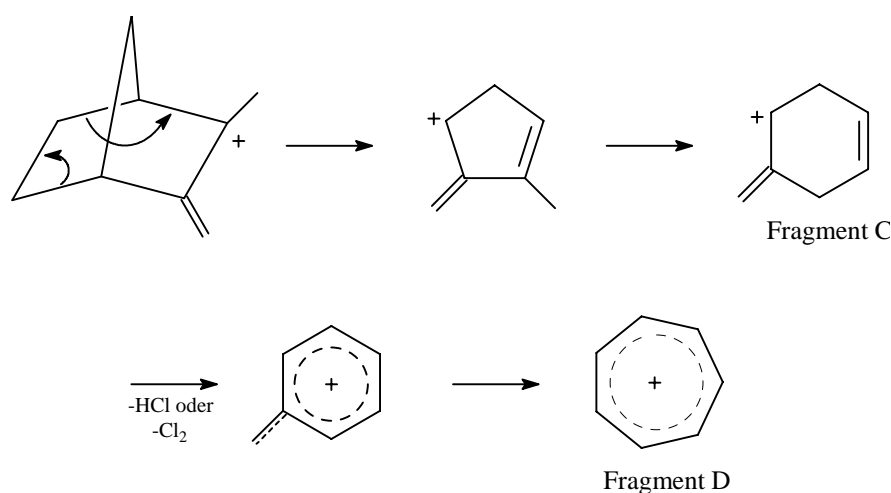


Abb. 22: Bildungsmechanismus der Fragmente C und D bei chlorierten Camphenen (aus: HAINZL, 1994)

Zum anderen die Bildung des Fragmentes A, welches durch den in Abbildung 23 gezeigten Mechanismus entsteht und zu Fragment B weiterreagieren kann, oder die Bildung des schon in Abbildung 22 dargestellten Fragment C, bei Verbindungen wo eine sonst dominierende CHCl_2 -Abspaltung nicht möglich ist.

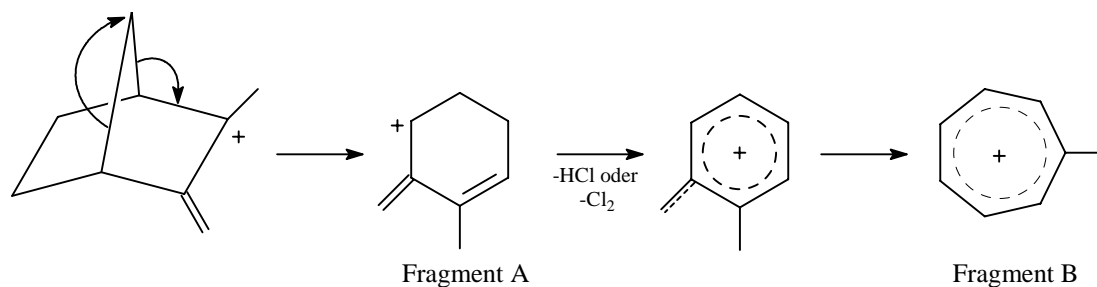


Abb. 23: Mechanismus zur Bildung der Fragmente A und B bei chlorierten Camphenen (aus: HAINZL, 1994)

Der Bildungsmechanismus der Fragmente E und F, die bei bislang allen isolierten chlorierten Camphenen deutlich gebildet werden, wurde gemäß Abbildung 24 postuliert:

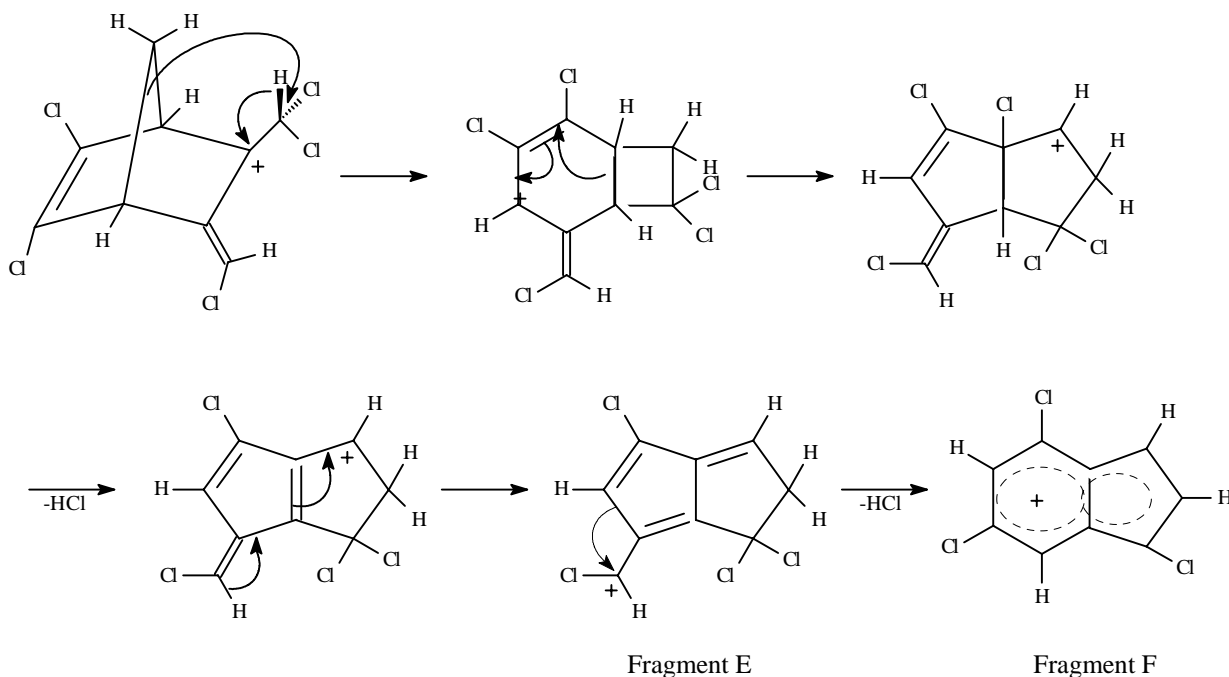


Abb. 24: Bildung der Fragmente E und F bei chlorierten Camphenen (aus: HAINZL, 1994)

Durch eine Reihe von Ringschluß- und Ringerweiterungsreaktionen und anschließender HCl-Abspaltung wird das Fragment E aus dem $[M-CHCl_2-HCl]^+$ - Ion gebildet. Nach einer nochmaligen HCl-Abspaltung entsteht daraus das stabilere Indylumion F (HAINZL, 1994).

2.4.3 Röntgenstrukturanalyse

Sofern Substanzen in kristalliner Form vorliegen, ist die Röntgenstrukturanalyse eine Untersuchungsmethode, die ein Höchstmaß an strukturellen Informationen eines Moleküls liefert. Es können hierbei allerdings nur Aussagen über die Struktur im Festkörper getroffen werden. Die exakte, physiologisch wirksame Struktur der jeweiligen Verbindungen in Lösung mit eventuell vorhandenen Rotationen oder anderen dynamischen Prozessen im Molekül, kann mit dieser Methode leider nicht festgestellt werden.

Die ersten Strukturaufklärungen mittels Röntgenstrukturanalyse von Komponenten aus dem technischen Toxaphen wurden von PALMER ET AL., 1975 an Toxikant B und von LANDRUM ET AL., 1976 an (\pm) -2,5,6-exo,8,9,10,10-Heptachlordihydrocamphen (IUPAC: (\pm) -2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3,3-bis(chlormethyl),2-dichloro-methyl,8,9,10-Trinorboman) [XLIV] durchgeführt. PALMER ET AL fanden bei ihren Untersuchungen an Toxikant B zwei Strukturmerkmale heraus, die aus 1H -NMR-Messungen nicht ohne weiteres zugänglich waren. Zum einen ist die CH_2Cl -Gruppe in C-10-Position so ausgerichtet, daß das Cl-Atom weder in Richtung C-2 oder C-6 verdreht ist, sondern exakt nach unten steht. Zum anderen, daß das Cl-Atom in der CH_2Cl -Gruppe an C-8 nach vorn in Richtung C-2 bzw. C-10 und das Cl-Atom in der CH_2Cl -Gruppe an C-9 nach hinten in Richtung C-5 bzw. C-4 orientiert ist. Ansonsten zeigt der 6-

Ring eine normale Wannenform, mit C-C-Abständen, die mit anderen Bornanstrukturen übereinstimmen und C-Cl-Abständen, die nur leicht verlängert gegenüber den normalen Wert von 1,767°A sind.

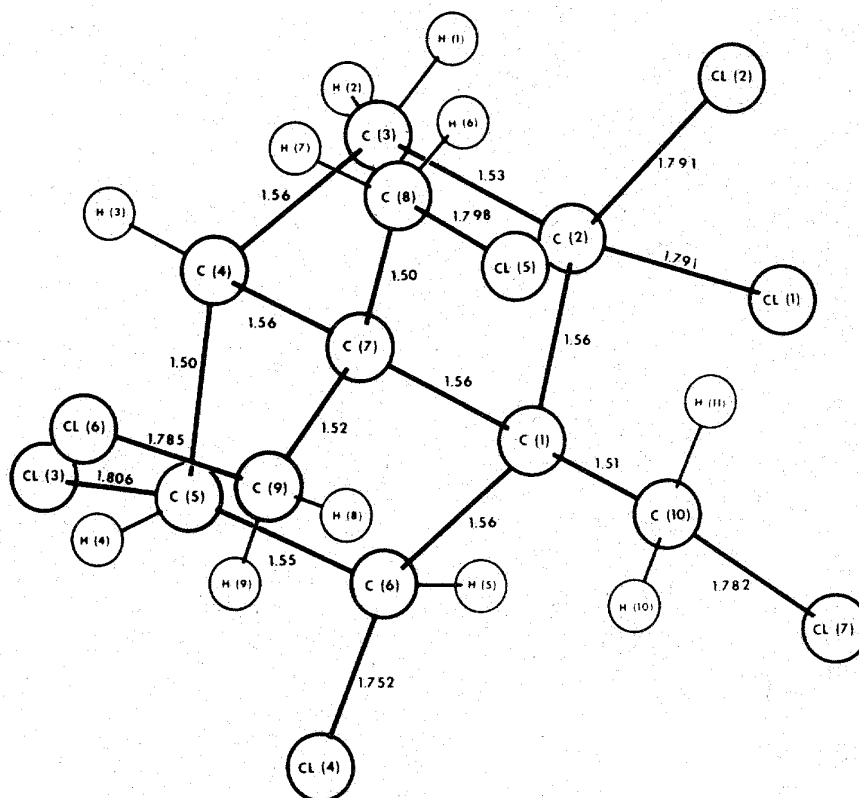


Abb. 25: Kristallstruktur mit den entsprechenden Bindungslängen von Toxikant B (aus: PALMER ET AL., 1975)

LANDRUM ET AL bewiesen bei der Strukturaufklärung ihres chlorierten Dihydrocamphens über Röntgenstrukturanalyse erstmals, daß im technischen Toxaphen auch Verbindungen mit der Struktur eines Camphens vorkommen. Die ermittelten Daten befinden sich in Tabelle 9. BURHENNE, der 1993 ebenfalls bei seinen Forschungen Toxikant B isolierte, bestätigte die Aussagen von Palmer und führte zum besseren Unterscheidung der Cl-Atome in substituierten Methyl-Gruppen in C-8-, C-9- und C-10-Position die a,b,c-Nomenklatur für die räumliche Anordnung der neun für Substitution zur Verfügung stehenden Positionen ein. Somit ergibt sich für Toxikant B eine 8b, 9c und 10a Chlorsubstitution (siehe Kap. 2.1.3). Weitere eintretende Chloratome bevorzugen die Positionen 8c und 10b, wie anhand seiner übrigen isolierten Verbindungen gezeigt werden kann. Desweiteren konnte mit der Röntgenstrukturanalyse als Ergänzung zur NMR-Spektroskopie eine eindeutige Unterscheidung der Positionen C-8 und C-9 getroffen werden, d.h. falls man nach NMR-Messungen, bei einer Verbindung die eine CHCl_2 - und CH_2Cl -Gruppe in 8- oder 9-Position besitzt, nicht über die genaue Positionierung der CHCl_2 -Gruppe schlüssig ist, so gibt die Röntgenstrukturanalyse die Möglichkeit zur genauen Unterscheidung.

HAINZL, 1994 kam aufgrund der Daten seiner isolierten Verbindungen zu der gleichen Schlußfolgerung wie Burhenne, daß bei einer 8,8,9-Cl₃- oder 8,9,9-Cl₃-Substitution immer zwei Chloratome hinter der [C-8-C7-C-9]-Ebene (c und c) lokalisiert sind und nur eines davor (b). Zusätzlich fand er heraus, daß bei Verbindungen, die in 8-Position einen höheren Chlorierungsgrad als an C-9 aufweisen, immer eine 10a, 10b-Cl₂-Konfiguration vorzuliegen scheint, wogegen bei einer 8,9,9- Cl₃-Verbindung die beiden Chloratome sich in Position 10a und 10c befinden. Dies gibt den Hinweis auf eine starke gegenseitige Beeinflussung der Chloratome an den Tentakeln, die eine 8b, 10c- bzw. 9b, 10b-Substitution offensichtlich ausschließt.

Desweiteren gelang Hainzl mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eine unterstützende Strukturaufklärung eines seiner isolierten chlorierten Camphene, (±)-2,2,3-exo,8b,8c,9c,10-Hep-tachlorcamphen (IUPAC: (±)-2,2,3-exo-trichlor,5-endo-chlormethyl,6-(E)-chlormethylen,5-dichlormethyl,8,9,10-Trinorbornan)[LII]. Er konnte feststellen, daß sich das C-10-Chloratom in trans-Stellung zur C-5-C-6-Bindung befindet und die räumliche Anordnung der Chloratome in C-8- und C-9-Position festlegen. Da allerdings bei der Züchtung von Einkristallen kein durchgängig homogener Festkörper erhalten werden konnte, gilt die Strukturanalyse als nicht abgesichert und die kristallographischen Daten wurden nie veröffentlicht.

Die bislang letzte Röntgenstrukturanalyse einer Toxaphenkomponente wurde von FINGERLING,1995 vorgenommen. Beim anaeroben Abbau von Toxikant B im Boden (siehe Kap. 2.3.3; Abbau im Boden), konnte ein Hauptmetabolit in reiner kristalliner Form isoliert werden und röntgenspektroskopisch eindeutig als (±)-2-exo,5-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan (IUPAC: (±)-2-exo,3-endo,6-exo,8,9,10-Hexachlorbornan)[I] identifiziert werden.

In Tabelle 9 sind die Röntgenstruktur-Daten aller bislang untersuchten Toxaphenkomponenten aufgeführt.

Verbindung	I	II	XV	XXIX	XXXI
Summenformel	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₆	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₇	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₈	C ₁₀ H ₉ Cl ₉	C ₁₀ H ₉ Cl ₉
Symmetrie	Monoklin	Orthorhomb..	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	Cc	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1	P2 ₁ /c	I2/a
Z	4	4	2	4	24
Gitterkonstanten:					
A	8.325Å	8.603Å	7.619Å	15.675Å	30.457Å
B	12.771Å	21.384Å	8.010Å	7.682Å	7.912Å
C	12.767Å	7.608Å	14.266Å	14.801Å	40.590Å
α	90.0°	-	91.7°	90.0°	90.0°
β	93.2°	-	98.1°	117.96°	103.4°
γ	90.0°	-	117.2°	90.0°	90.0Å
Volumen	1355.2Å ³		Mo Kα		
Strahlung	Mo Kα	Cu Kα	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα
Winkelbereich	3-25°	-	2-25°	2-25	2-25

Tab. 9: Kristallographische Daten aus der Röntgenstrukturanalyse der bislang untersuchten Toxaphenkomponenten (Verb. I: FINGERLING, 1995; II: PALMER ET AL.,1975; XV, XXXI, XXXII: HAINZL, 1994; XXIX, XXXIII, XXXIX: BURHENNE, 1993; XLIV: PALMER ET AL, 1975)

Verbindung	XXXII	XXXIII	XXXIX	XLIV
Summenformel	C ₁₀ H ₉ Cl ₉	C ₁₀ H ₉ Cl ₉	C ₁₀ H ₈ Cl ₁₀	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₇
Symmetrie	Monoklin	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P1	P1	P1
Z	4	2	4	2
Gitterkonstanten:				
A	9.155Å	7.661Å	8.191Å	8.750Å
B	13.706Å	9.298Å	14.153Å	11.160Å
C	12.435Å	11.969Å	15.130Å	7.940Å
α	90.0°	91.0°	109.9°	99.8°
β	90.7°	99.3°	93.5°	114.6°
γ	90.0°	109.7°	94.1°	85.2°
Volumen	1560.2Å ³	789.9Å ³	1638.0Å ³	-
Strahlung	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα
Winkelbereich	2-25°	2-25°	2-25°	-

Tab. 9: Kristallographische Daten aus der Röntgenstrukturanalyse der bislang untersuchten Toxaphenkomponenten (Verb. I: FINGERLING, 1995; II: PALMER ET AL., 1975; XV, XXXI, XXXII: HAINZL, 1994; XXIX, XXXIII, XXXIX: BURHENNE, 1993; XLIV: PALMER ET AL., 1975) (Fortsetzung)

2.4.4 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie bietet für die Strukturaufklärung von Toxaphenkomponenten nur eine unterstützende Funktion. Mit der Entwicklung der Kopplung von Gaschromatographie und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (GC-FTIR) ist diese Methode allerdings für die Toxaphen-Forschung wichtiger geworden. Einerseits, weil man nicht mehr auf die großen Substanzmengen wie vorher bei den KBr-Presslingen angewiesen ist. Man kommt heute mit weniger als 1µg aus. Andererseits kann man, sobald spezifische Absorptionen vorliegen, bestimmte Substanzen, wie z.B. die ungesättigten Komponenten des Toxaphens, auch in komplizierten Gemischen, aufgrund der vorhergehenden gaschromatographischen Trennung, nachweisen. Dennoch ist der Informationsgehalt sehr gering, da über die Positionen von Cl-Atomen im Ring keine Aussagen möglich sind. Darüber hinaus sind die registrierten Absorptionen für chlorierte Bornane nicht spezifisch, was auf das Fehlen funktioneller Gruppen zurückzuführen ist, deren Schwingungen durch Nachbargruppeneffekte charakteristisch verschoben sein könnten. Von Interesse ist allerdings die Unterscheidungsmöglichkeit zwischen gesättigten chlorierten Bornanen und ungesättigten chlorierten Bornanen und Camphenen. Letztere erkennt man aufgrund ihrer Doppelbindung an einer C=C-Valenzschwingung.

Erste IR-spektroskopische Untersuchungen von chlorierten Bornanen wurden von PARLAR ET AL., 1977 an den niedrig chlorierten Derivaten (siehe Abb. 12, Kap. 2.2.2) und den von ANAGNOSTOPOULOS ET AL., 1974 isolierten hochchlorierten Bornanen (siehe Tab. 4, Kap. 2.2.2) vorgenommen. Sie fanden heraus, daß mit Hilfe der IR-Spektroskopie Aussagen über die Chlorsubstitution in den an C-1 und C-7 gebundenen Methyl-Gruppen des Norbornan-Gerüsts getroffen werden können. Folgende Absorptionsbereiche wurden dazu angegeben:

Position	Gruppe	1450-1490	1435-1430	1390-1370	1350-1340	950-945	855-845	cm ⁻¹
C-10	CH ₃	O	-	o	+	-	-	
C-10	CH ₂ Cl	O	+	o	-	+	+	
C-10	CHCl ₂	O	-	o	-	+	-	
C-8/9	CH ₃	-	o	+	o	o	o	
C-8/9	CH ₂ Cl	+	o	-	o	o	o	
C-8/9	CHCl ₂	-	o	-	o	o	o	

o = nicht charakteristisch

- = nicht vorhanden

+ = charakteristisch

Tab. 10: Spezifische IR-Absorptionen von Methyl- und Chlormethylgruppen chlorierter Bornane (aus: PARLAR ET AL., 1977)

Befindet sich am C-7-Atom eine CH₂Cl-Gruppe, so erhält man eine mittelstarke Absorption zwischen 1450 - 1490cm⁻¹. Eine CH₃-Gruppe an dieser Position führt dagegen zu einer Absorption bei 1370 - 1390cm⁻¹, während eine CHCl₂-Gruppe keine charakteristische Bande anzeigt. Die Chlorsubstitution am C-1-Atom kann spezifischer festgestellt werden, da eine nichtsubstituierte Methylgruppe im Bereich von 1340 - 1350cm⁻¹ absorbiert, wohingegen eine Chlormethylgruppe gleich in drei Wellenlängenbereichen typische Absorptionen aufweist. Eine Dichlormethylgruppe zeigt allerdings eine Bande, die auch von der Chlormethylgruppe erzeugt wird, was zu einer gewissen Unsicherheit im Nachweis führt.

BURHENNE, 1993 fertigte IR-Spektren von seinen isolierten Verbindungen mit einem GC-FTIR-Gerät an und konnte dabei den Chlorsubstitutionsgrad der Methylgruppen am C-1- und C-7-Atom nur bedingt zuordnen. Die Absorptionen der in der Gasphase gemessenen Verbindungen waren derart verschoben, daß sie an üblicherweise vermuteter Stelle (Kbr oder Nujol-Lösung) nicht vorkamen. Da in den in Frage kommenden Bereichen mehrere Absorptionen auftraten, war keine eindeutige Identifizierung möglich. Die isolierten Decachlorbornane zeigten sogar trotz Injektionen im µg-Bereich aufgrund ihrer derart kleinen IR-Response gar keine Absorptionen.

HAINZL, 1994 konnte dagegen bei den GC-FTIR-Messungen seiner isolierten Verbindungen sofort die chlorierten Camphene erkennen, die aufgrund ihrer Doppelbindung eine charakteristische Bande bei ~1645cm⁻¹ für die C=C-Valenzschwingung aufwiesen. Weitere prinzipielle Unterschiede zu chlorierten Bornanen konnte er nicht feststellen. Bei der Identifizierung des Chlorsubstitutionsgrades am C-1- und C-7-Atom der restlichen chlorierten Bornane, hatte er wie Burhenne mit Absorptionsverschiebungen, bedingt durch die Messungen in der Gasphase, zu den von Parlar et al. ermittelten Daten Probleme. Er konnte allerdings aufgrund von vorangegangener Strukturaufklärung mittels NMR, MS und Röntgenstrukturanalyse einige Vermutungen treffen: Bei einer charakteristischen Bande bei 1402cm⁻¹, die nur bei drei Verbindungen mit einer Methylgruppe am C-7-Atom auftritt, handelt es sich offensichtlich um die CH₃-Deformationsschwingung. Eine der stärksten Banden in fast allen Fällen bei ~1300cm⁻¹, die nur bei denjenigen Verbindungen kaum zu beobachten ist, die keine CHCl-Gruppen im Ring besitzen, resultiert wahrscheinlich aus einer H-C-Cl-Schwingung. Eine Bande bei ~1450cm⁻¹ weist auf eine 8,9-Cl₂-Substitution in den Methylgruppen am C-7-Atom hin, während bei einer Bande bei ~1465cm⁻¹ eine 8,8,9- bzw. 8,9,9-Cl₃-Substitution vorliegt. Verzeichnet man dagegen eine Absorption bei ziemlich genau 1440cm⁻¹, so deutet das schließlich auf eine CH₂Cl-Gruppe am C-10-Atom hin.

Einen eindeutigen Hinweis für das Vorliegen einer cyclischen Carbonylgruppe und eines Camphengerüsts, konnte FINGERLING, 1995 anhand von IR-Messungen an ihren aus anaeroben Abbau von Toxikant B im Boden entstandenen und isolierten Trichlorcamphenon

(siehe Kap. 2.3.3; Abbau im Boden) erhalten. Eine starke Schwingungsbande bei 1779cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung), war für ein bicyclisches Keton, das in Nachbarstellung keine elektronenziehenden Substituenten besitzt, beispielsweise Campher, merklich zu höheren Frequenzen hin verschoben. Daraus wurde gefolgert, daß möglicherweise ein Chloratom in C-7-Position, direkt über der CO-Gruppe, lokalisiert sein mußte, wodurch eine beträchtliche Ringspannung hervorgerufen wird. Eine charakteristische Bande bei 1648cm^{-1} , hervorgerufen von einer C=C-Valenzschwingung, deutete zusätzlich auf das Vorhandensein eines Camphengerüsts hin, wie Hainzl schon an den isolierten chlorierten Camphenen festgestellt hatte.

Desweiteren wurde herausgefunden, daß bei chlorierten Bornenen, bei denen sich die Doppelbindung im Ring befindet, die C=C-Valenzschwingung bereits bei einer Frequenz von $\sim 1596\text{cm}^{-1}$ registriert wird. Dies ergaben GC-FTIR-Messungen an chlorierten Bornenen, die als Metaboliten beim anaeroben Abbau von weiteren Toxaphenkomponenten im Boden entstanden waren.

Die bislang zuletzt durchgeführten FTIR-Messungen, die bisher getroffene Aussagen weiterführend bestätigten, gehen auf die Forschungsergebnisse von KIMMEL ET AL., 2000 zurück. Hierbei wurden 5g technisches Toxaphen säulenchromatographisch getrennt (Säule: $175 \times 5\text{cm}$; Kieselgel 60 / Petrolether $60-80^\circ\text{C}$) und die erhaltenen 103 Fraktionen mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Als Resultat konnte festgestellt werden, daß das Verhältnis von chlorierten Bornenen zu chlorierten Camphenen in technischem Toxaphen 1:2.3 beträgt. Der Hauptanteil der chlorierten Camphene (ca. 75%) besitzt eine monochlorierte axiale Doppelbindung, während die Kongenere mit vicinal dichlorierter und unsubstituierter axialer Doppelbindung eine untergeordnete Rolle spielen. In der Gruppe der chlorierten Bornene, bilden dagegen die Komponenten mit dichlorierter Doppelbindung den Hauptbestandteil. Eine Unterscheidung zwischen chlorierten Bornenen und chlorierten Camphenen konnte mit Hilfe der FTIR-Messungen leicht getroffen werden. Während man bei chlorierten Bornenen eine typische C=C-Absorptionsbande in der Region von 1585cm^{-1} bis 1600cm^{-1} beobachtete, registrierte man für die gleiche Absorptionsbande bei chlorierten Camphenen eine Verschiebung zu höheren Frequenzen zwischen 1620cm^{-1} und 1655cm^{-1} . Desweiteren konnten von den Maxima der C=C-Absorptionsbanden Rückschlüsse auf die Anzahl von Chloratomen, die an die olefinischen Kohlenstoffatome gebunden sind, gezogen werden. Im Fall der chlorierten Bornene befand sich das Absorptionsmaximum bei nichtchlorierter Doppelbindung bei 1585cm^{-1} , bei monochlorierter Doppelbindung zwischen $1595 - 1597\text{cm}^{-1}$ und bei dichlorierter Doppelbindung bei exakt 1600cm^{-1} . Bei den chlorierten Camphenen konnten ebenfalls typische Absorptionsbanden festgestellt werden. Nichtsubstituierte Doppelbindungen wurden bei 1620cm^{-1} , monochlorierte Doppelbindungen zwischen $1643 - 1645\text{cm}^{-1}$ und dichlorierte Doppelbindungen bei 1655cm^{-1} registriert.

2.5 Analytik von Toxaphen

Trotz der enormen technologischen Weiterentwicklung von analytischen Trennmethode und der Isolierung einiger Toxaphenkomponenten in den letzten Jahren, die als Vergleichsstandards dienen, treten bei der Analytik von Toxaphen grundsätzliche Probleme auf. So ist es beispielsweise immer noch nicht gelungen das komplexe technische Toxaphengemisch mit Hilfe der Kapillargaschromatographie in alle seine Komponenten aufzutrennen um wenigstens die genaue Anzahl dieser bestimmen zu können. Selbst bei Untersuchungen mit GC/MS-Systemen, ausgestattet mit leistungsfähigen Kapillartrennsäulen, kommt es noch zu Coelutionen, d.h. unter einem Peak befinden sich mehrere Verbindungen. In diesem Zusammenhang kommt es auch zum Problem mit anderen interferierenden Xenobiotika, wie PCB's, Lindan, Verbindungen der DDT-Gruppe, sowie Cyclodien- bzw. Chlordanderivaten, die in Umweltprouben lipophilen Ursprungs immer wieder neben Toxaphen gefunden werden und im selben Retentionsbereich eluieren. Zwar ist es mittlerweile möglich diese Störsubstanzen durch aufwendige Clean-Up-Methoden bei der Probenvorbereitung zu entfernen (siehe Abb.: 26) oder meßtechnisch durch GC/MS-NCI-SIM (Online Kopplung von Gaschromatograph/Massenspektrometer mit negativ chemischer Ionisation und ausgewählten Massen (Selected Ion Monitoring)) mit für Toxaphenkomponenten spezifischen Massen und geeigneten Retentionszeitfenstern der Detektion zu entziehen (SWACKHAMER ET AL.,1987), jedoch sind dabei Diskriminierungen einzelner Toxapheninhaltsstoffe nicht auszuschließen.

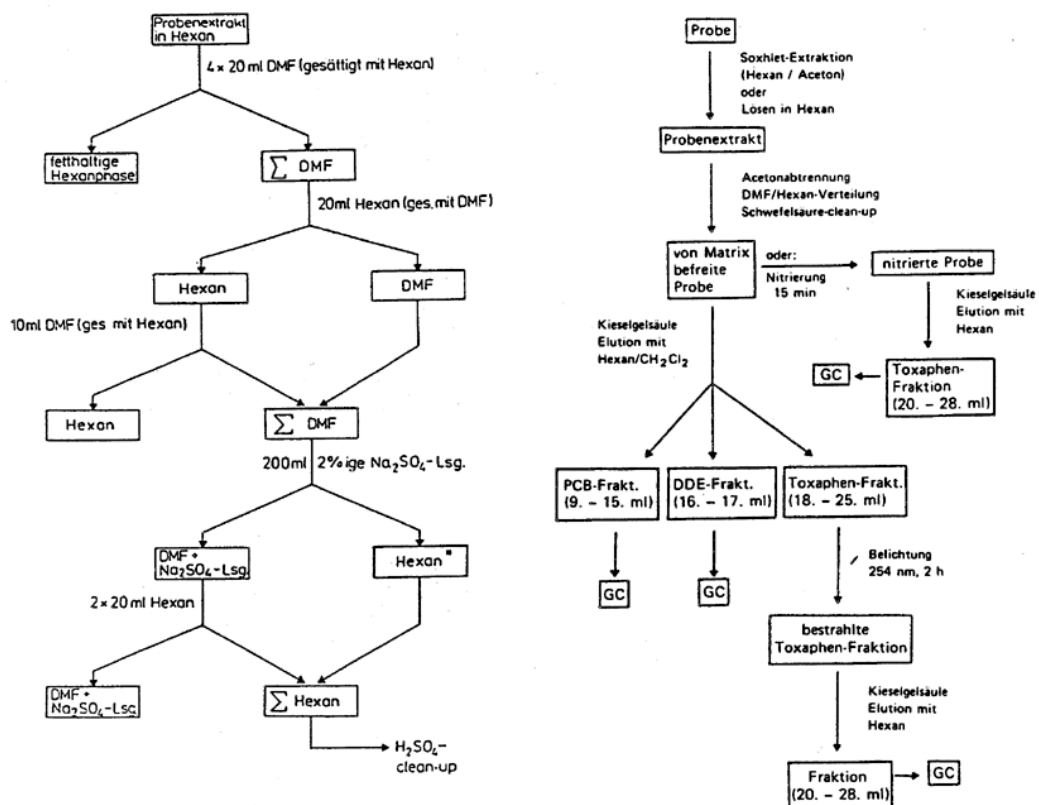


Abb. 26: Probenaufarbeitungsschema für die Analytik von Toxaphenrückständen (aus: PARRAR ET AL.,1989)

Das größte Problem bei der Rückstandsanalytik von Toxaphen war bislang das Fehlen geeigneter Vergleichsstandards zur Quantifizierung. Aufgrund unterschiedlichen Dispersions-, Akkumulations- und Abbauverhalten der unterschiedlichen Toxaphenkomponenten weisen alle Rückstände in gewachsenen Umweltproben eine vom technischen Toxaphen mehr oder weniger deutlich abweichende Zusammensetzung auf, die zusätzlich auch vom Alter des Rückstandes abhängig ist. Mit der Änderung der stofflichen Qualität, ändern sich auch die Responseeigenschaften am ECD bei der gaschromatographischen- und der NCI-SIM-Detektion bei der massenspektrometrischen Analyse. Daher ist es nicht möglich, technisches Toxaphen als Vergleichsstandard zu verwenden. Ein im Jahre 1987 durchgeführter Ringversuch, an dem zehn Laboratorien beteiligt waren, bestätigte diese Aussage (SPECHT ET AL., 1987). Während alle Labors zwar eine mit technischen Toxaphen dotierte Lebertranprobe mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ analysieren konnten, variierten dagegen die Werte für zwei gewachsene Lebertranproben von 0.6 bis 3.1 ppm bzw. von 1.4 bis 3.9 ppm. Eine Verbesserung erbrachte der von LACH ET AL., 1990 entwickelte CB-Standard (CB = Camphechlor Bestrahlt) in neuerlich durchgeführten Ringversuchen. Dieser Standard, hergestellt durch zweistündige Bestrahlung von technischem Toxaphen mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Hexan als Eluent), ähnelte stark den Rückständen, die man in Fischen und Fischprodukten fand (siehe Kap.: 2.3.3; Abiotischer Abbau). Zur Quantifizierung wurden die 20 intensivsten Signale herangezogen, die man auch als Hauptkomponenten in den Fischproduktproben wiederfand (siehe Abb.: 15). Bezüglich dieser Matrix führten die Analysen mit dem CB-Standard zu genaueren Ergebnissen als mit technischem Toxaphen. Jedoch bestanden in Bezug auf die Einheitlichkeit der Signale Fehlerquellen. Durch GC-MS-Messungen konnte festgestellt werden, daß nicht jedem der 20 Signale eine einzelne Verbindung zugeordnet werden konnte, sondern daß es sich bei einigen, durch Coelutionen bedingt, um Substanzgemische von mehreren Verbindungen handelte. Weiterhin bewirkte schon eine etwas abweichende Intensitätsverteilung dieser Signale in der zu untersuchenden Probe eine andere Response ihrer Gesamtfläche, denn nur identische Signalmuster von Probe und Standard haben bezogen auf die Gesamtfläche gleiche Responseeigenschaften.

Um letztendlich dieser vielschichtigen Problematik zu entgehen, war es unmöglich auf die Bereitstellung von Einzelkomponenten des Toxaphengemisches als Referenzstandards zu verzichten. Den bislang größten Schritt in diese Richtung gelang BURHENNE, 1993 und HAINZL, 1994 mit ihren synthetisierten bzw. isolierten Toxaphenkomponenten. Mit der Zusammenarbeit des Bundesgesundheitsamt (BGA) wurde ein Standard-Mix aus fünf isolierten Toxaphenkomponenten zusammengestellt, der kommerziell bei der Firma Ehrenstorfer, BRD erhältlich ist. Es handelt sich dabei um die Verbindungen Toxikant Ac [XXIX], T_2 [XV], Toxikant B [II], (\pm)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan)[XXXIII] und (\pm)-2,2,5,5,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5,5,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan)[XL]. Das Octachlorbornan T_2 und Toxikant Ac gehören aufgrund ihrer schon beschriebenen sehr hohen Stabilität (siehe Kap.: 2.3.3) zu den am stärksten angereicherten Substanzen in fast allen Toxaphenrückständen. Dies zeigten vor allem die von MUIR ET AL., 1988; 1990; 1992, STERN ET AL., 1992 und BIDDLEMAN ET AL., 1993 durchgeführten Rückstandsuntersuchungen an Fettgeweben von Seehunden, Walen und Delphinen, bei denen diese beiden Komponenten fast ausschließlich und größtenteils in sehr hohen Konzentrationen auftraten (siehe Kap.: 2.3.1). Ebenfalls konnte eine enorme Anreicherung, insbesondere von Toxikant Ac, in Muttermilchproben aus Skandinavien (VAZ ET AL., 1985), Nicaragua (MÜLLER, 1989) und Honduras (DE BOER ET AL., 1993), sowie, wenn auch nicht so stark belastet, aus der BRD (MATTHIAS, 1992) festgestellt werden.

Ebenso gehört die Verbindung [XXXIII] zu den sogenannten Leitsubstanzen. Man findet sie vorzugsweise in fettreichen Nahrungsmitteln, wie Lebertran, überdurchschnittlich angereichert, was höchstwahrscheinlich auf ihre hohe Lipophilie zurückzuführen ist (HARGRAVE ET AL., 1993).

Die Komponenten Toxikant B und Verbindung [XL] wurden dem Standard zugesetzt, um Proben, die Umwandlungsprozessen nur schwach oder überhaupt nicht ausgesetzt waren, identifizieren und bestimmen zu können. Hierzu gehören zum Beispiel frische Applikationen von Toxaphen oder Rückstandsproben mit einer Kontamination jüngerer Ursprungs, bei denen das Decachlorbornan [XL] noch nachweisbar ist. Selbiges gilt für Toxikant B, daß im technischen Toxaphen zu den Hauptkomponenten zählt, allerdings ebenfalls unter biotischen und abiotischen Bedingungen relativ schnell abgebaut wird (siehe Kap.: 2.3.3).

1994 wurden erstmals von LI XU ET AL. Toxaphenrückstände in ausgewählten Meeresorganismen unter Benutzung des 5er-Standards quantifiziert. Die analysierten Fische und Fischprodukte stammten aus Island, Grönland und Deutschland. Die Fischproben wurden mit Na_2SO_4 zermörsert und das erhaltene Pulver einer vierstündigen Soxhletextraktion mit Cyclohexan/Dichlormethan (2:1) unterzogen. Die Extrakte wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt und zur Zerstörung der Lipide solange mit konz. H_2SO_4 versetzt bis die Säurephase farblos wurde. Danach wurden die gesammelten organischen Phasen säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf ein Volumen von 0.5ml eingeeengt. Die Fischölproben konnten direkt in n-Hexan aufgenommen werden und wurden zur Fettabtrennung einer DMF/Hexan-Verteilung mit anschließenden Schwefelsäure-Clean up unterworfen, säurefrei gewaschen und ebenfalls auf 0.5ml eingeeengt. Die Separierung störender anderer Chlorkohlenwasserstoff-Pestizide erfolgte über eine standardisierte Mini-Kieselgel-Säulenchromatographie (4.3g, Eluationsgeschwindigkeit: 7.1ml/min), wobei die erste Fraktion PCB's, die zweite größtenteils DDE und die dritte Toxaphenrückstände enthielt. Zur weiteren Analyse wurden die ersten beiden Fraktionen verworfen und nur die Dritte (Toxaphenfraktion) auf ein Volumen von 0.5ml eingestellt und weiter untersucht. Die Quantifizierung erfolgte gaschromatographisch mit zwei unterschiedlichen Detektionsystemen. Zum einen wurde ein Gaschromatograph mit ECD, zum anderen ein GC/MS-System unter Anwendung der NCI/SIM-Methode, benutzt. Bei der SIM-Methode wurden 10 Massen verwendet, die bevorzugt von Chlorbornanen und -bornenen unter MS-Bedingungen gebildet werden:

m/z 340/342 : [M]⁻ - Ionen von Hexachlorbornanen/bornenen

m/z 341/343 : [M-Cl]⁻ - Ionen von Heptachlorbornanen/bornenen

m/z 375/377 : [M-Cl]⁻ - Ionen von Octachlorbornanen/bornenen

m/z 411/413 : [M-Cl]⁻ - Ionen von Nonachlorbornanen/bornenen

m/z 447/449 : [M-Cl]⁻ - Ionen von Decachlorbornanen/bornenen

Andere Organochlor-Pestizide, wie Dieldrin, Heptachlor oder cis/trans-Chlordan und cis/trans-Nonachlor aus dem technischen Chlordan-Gemisch, die Fragmente bei gleichen Massen bilden, wurden schon bei der gaschromatographischen Trennung aufgrund zu den Standardsubstanzen unterschiedlichen Retentionszeiten eliminiert.

Abbildung 27 zeigt eine Gegenüberstellung der GC-ECD-Gaschromatogramme von CB-Standard, einem Lebertranextrakt aus Island und dem 5er-Standard-Mix.

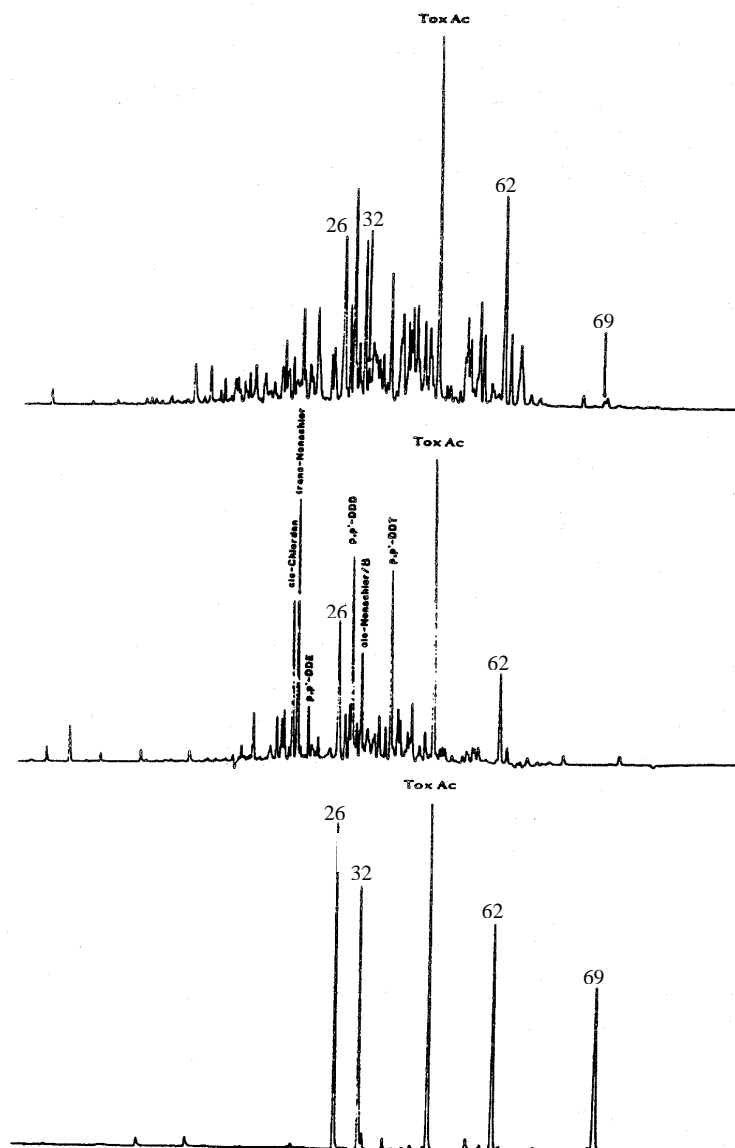


Abb. 27: GC-ECD-Gaschromatogramme von a) CB-Standard; b) Lebertranextrakt aus Island; c) 5er-Standard-Mix; Bezeichnung: Parlar Nr. 26, 32, 62 und 69 siehe Tab. 4; Kap. 2.2.2 (aus: LI XU ET AL., 1994)

Die Ergebnisse zeigten, daß die Summe der drei Leitverbindungen Toxikant Ac, T₂ und Verb. [XXXIII] bei den untersuchten Kaviar- und Fischproben immer ca. 8-12% des mit dem CB-Standard bestimmten Gesamtgehaltes an Toxaphen betrug, während bei Lebertranproben, die sich durch eine selektivere Zusammensetzung auszeichnen, bis zu 30% festgestellt werden konnten. Eine korrekte Quantifizierung von Toxaphenkontamination ist allerdings auch mit diesem 5er-Standard-Mix nicht möglich. Hierzu müßten sämtliche Komponenten des technischen Toxaphengemisches zuzüglich ihrer Metaboliten, deren mögliche umweltchemische Relevanz überhaupt noch nicht in Betracht gezogen wurde, in reiner Form isoliert werden und als Standards zur Verfügung gestellt werden. Dennoch bietet dieser Standard zumindest die Möglichkeit einer genauen Konzentrationsangabe der Hauptkontaminanten, sowie eine gute Reproduzierbarkeit und damit verbundene Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse (HAINZL, 1994).

3. Zielsetzung

Nach wie vor bestehen bei der Analytik von Toxaphen, wie bereits in Kap. 2.5 erwähnt, eine Vielzahl von ungelösten Problemen. Obwohl in den letzten Jahren eine Vielzahl von Toxaphenkomponenten isoliert bzw. synthetisch hergestellt wurden und mit der Einführung des von BURHENNE, 1993 und HAINZL, 1994 entwickelten 5er-Standard-Mix eine erhebliche Verbesserung in der Rückstandsanalytik stattfand, bedarf es einer noch größeren Anzahl, möglichst sämtlicher Komponenten, um eine absolut genaue Toxaphenanalytik durchführen zu können. Bei den meisten der bislang bekannten Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um höher chlorierte Bornane. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden insgesamt ein Hexa-, elf Hepta-, vierzehn Octa-, zwölf Nona- und fünf Decachlorbornane entweder aus technischen Toxaphen bzw. aus mit UV-Licht bestrahltem Toxaphen (=CB-Standard) isoliert oder durch photolytische Chlorierung von 2-exo,10-Di- bzw. 2-exo,10,10-Trichlorbornan synthetisiert. SALEH, 1983 erkannte mittels hochauflösender Kapillargaschromatographie und MS-Detektion 202 verschiedene Komponenten im technischen Toxaphen, davon allein 76% polychlorierte Bornane. Laut seinen Untersuchungsergebnissen besitzt der Hauptanteil dieser Chlorbornane im Toxaphengemisch sieben bis acht Chloratome (Hepta und Octachlorbornane), während sehr niedrig ($Cl < 5$) bzw. sehr hoch ($Cl < 10$) chlorierte Bornane eine mengenmäßig untergeordnete Rolle spielen. Elf Jahre später stellten HAINZL ET AL., 1994 eine theoretische Berechnung unter Berücksichtigung aller bislang isolierten chlorierten Bornanen und deren Strukturmerkmale auf und kamen auf eine nahezu identische Anzahl von Isomeren, erweiterten allerdings den Hauptanteil von Hexa- bis Octachlorbornane (beide: siehe: Kap. 2.1.1). Vergleicht man die errechneten einzelnen Kongeneranzahlen für Penta- bis Decachlorbornane aus den beiden Prognosen mit den bis heute isolierten Hexa- bis Decachlorbornanen, so stellt man fest, daß bis Heute 0% aller Penta-, ~5% Hexa-, ~40% Hepta-, ~50% Octa-, ~80% Nona- und ~55% Decachlorbornane bekannt sind. Es ist ersichtlich, daß gerade im nieder chlorierten Bereich (Penta- bis Heptachlorbornane) wenige Komponenten bekannt sind. Zwar gelang den Arbeitsgruppen TRIBULOVICH ET AL., 1994 und NIKIFOROV ET AL., 1995 mit der Synthese von neun der elf bislang bekannten Heptachlorbornane ein entscheidender Schritt in diese Richtung, allerdings wurde kein Vergleich von GC-MS-Messungen mit technischem Toxaphen vorgenommen, um festzustellen, daß es sich bei diesen Verbindungen tatsächlich um Toxaphenkomponenten handelt. Desweiteren setzten sie als Ausgangsprodukt für ihre photolytischen Chlorierungen 2-exo,10,10-Trichlorbornan ein, um eine selektivere Chlorierung zu erreichen und damit leichter zu trennende Chlorierungsgemische zu erhalten. Dieses entsteht im primär vermuteten Reaktionsschritt bei der technischen Toxaphenherstellung, der ionischen Chloraddition an Camphen, als zweites Hauptprodukt neben 2-exo,10-Dichlorbornan - jedoch in weitaus geringeren Mengen. Sämtliche nach der photolytischen Chlorierung isolierten Chlorbornane besitzen demnach auch eine Dichlormethylgruppe in C-10-Position des Bornanringes, ein Strukturmerkmal das zwar bei fast allen bislang bekannten Nona- und Decachlorbornanen beobachtet werden konnte, nicht aber bei allen niedrig chlorierten Bornanen. So weisen beispielsweise die als Hauptkomponenten im Toxaphengemisch nachgewiesenen Verbindungen Toxikant B, Toxikant A₁ und Toxikant A₂ nur eine Monochlormethylgruppe in C-10-Position auf.

Eine weitere nicht zu vernachlässigende Substanzgruppe im technischen Toxaphen sind polychlorierte einfach ungesättigte Verbindungen, die SALEH, 1983 mit einem Anteil von 18% bezifferte. Die Anfangs angenommene Vermutung, daß es sich bei diesen Verbindungen gänzlich um polychlorierte Bornane handelt, konnte von HAINZL, 1994 widerlegt werden. Er isolierte aus mit UV-Licht bestrahlten technischen Toxaphen (=CB-Standard) fünf polychlo-

rierte Camphene, eine Substanzklasse, die bisher bei Toxapheninhaltsstoffen nicht bekannt war. Dies zeigte, daß ein Großteil in der Vergangenheit als Bornene bezeichneten, einfach ungesättigten Toxaphenkomponenten in der Realität ein Camphen Grundgerüst besitzen. Der Grund für die späte Entdeckung dieser Substanzklasse liegt vor allem an der Tatsache, daß chlorierte Camphene massenspektroskopisch von chlorierten Bornanen im Fragmentierungsschema von Electron-Impact-Spektren kaum zu unterscheiden sind. Auch im CI-Spektrum (Chemische Ionisation) ist keine Unterscheidung möglich, da die gleichen Molekülmassen in identischen Molekülionen-Clustern resultieren. Erst mit der Isolierung und anschließenden kernresonanzspektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen konnte eine eindeutige Unterscheidung getroffen werden (siehe: Kap. 2.4). Gleiches gilt ebenfalls für die Differenzierung zwischen chlorierten Bornanen und Dihydrocamphenen. Möglicherweise sind in der Vergangenheit eine Vielzahl chlorierter Dihydrocamphene fälschlicherweise als chlorierte Bornane interpretiert worden, was bei einem geschätzten Hauptanteil von 76% an chlorierten Bornanen im Toxaphengemisch nicht gerade unerheblich wäre. Gerade im niedriger chlorierten Bereich sind bislang nur wenige Bornane isoliert worden. Eine Zuordnung aller anderen Komponenten dieses Bereiches zu Bornanen geschah bislang nur über massenspektroskopische Untersuchungen. Eine Verstärkung dieser Vermutung ist die Isolierung eines Heptachlordihydrocamphens [XLIV] aus technischen Toxaphen, die 1975 SEIBER ET AL. gelang.

Mit jedem weiter isolierten Inhaltsstoff werden daher die Aussagen über die wirkliche Komponentenanzahl und die exakte Zusammensetzung des technischen Gemischs genauer. Zusätzlich können dabei prägnante Substitutionsmerkmale erkannt werden, wie z.B. bestimmte Chlorsubstitutionen bei Bornanen, die bei vielen Komponenten wiederholt auftreten bzw. nie beobachtet werden. Auf diese Weise können einige rein theoretische Kombinationsmöglichkeiten von Anfang an ausgeschlossen werden.

Ein weiteres Problem ist die Herstellung größerer Substanzmengen einzelner Toxaphenkomponenten. Die bislang mengenmäßig größte isolierte Substanz ist bis zum heutigen Tage das von TURNER ET AL., 1977 synthetisierte Toxikant B mit 700mg. Ansonsten bewegen sich die Substanzmengen aller bekannten Komponenten in einem Bereich von 3 – 500mg. Insbesondere die drei sogenannten Leitverbindungen des 5er-Standard-Mix Toxikant Ac, T₂ und Verb. [XXXIII], die bei Rückstandsuntersuchungen im Fettgewebe marinaler Organismen fast ausschließlich und größtenteils in hohen Konzentrationen auftreten, liegen nur in sehr geringen Mengen vor (8 – 120mg).

Ziel dieser Arbeit war es einen Beitrag zur Lösung der eben angesprochenen Probleme zu leisten. Hierbei stand vor allem die Synthese und Isolierung neuer Toxaphenkomponenten, insbesondere Verbindungen des niedriger chlorierten Bereichs (Penta- bis Heptachloridivate), im Vordergrund. Zur Durchführung sollten dabei primär zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen werden:

Zum einen eine parallel verlaufende schrittweise Photochlorierung der beiden Ausgangsprodukte 2-exo,10-Dichlorbornan und 2-exo,10,10-Trichlorbornan mit moläquivalenten Mengen Chlor, angefangen mit einem Ausgangsprodukt/Cl₂-Verhältnis von 1:1 bis zur erschöpfenden Chlorierung 1:11. Anhand von GC/MS-Messungen der einzelnen Chlorierungsgemische und von technischem Toxaphen, sollte dann durch Vergleich der Retentionszeiten einzelner Verbindungen und deren zugehörigen Fragmentierungsmuster in den MS-EI-Spektren eine Zuteilung als Toxaphenkomponente erfolgen. Zusätzlich durchgeführte GC/MS-NCI-Messungen sollten dabei als Kontrolle und zur Ermittlung des Chlorierungsgrad der einzelnen Verbindungen dienen. Desweiteren sollte durch einen MS-Spektren-Vergleich der einzelnen Chlorierungsstufen der beiden Ausgangsprodukte festgestellt werden, ob identische Verbindungen

entstehen. Aus den erhaltenen Ergebnissen können möglicherweise auch schon genauere Aussagen über den Reaktionsverlauf der sehr unspezifisch verlaufenden Photochlorierung (photoinduzierte radikalische Substitution von Chlor gegen Wasserstoff) getroffen werden d.h. ob es bestimmte Positionen am Bornanring gibt, die bevorzugt angegriffen werden. Dieses wäre natürlich mit der Isolierung einzelner Substanzen und anschließender exakter Strukturaufklärung mit weiteren analytischen Methoden noch besser möglich.

Als zweiter Weg sollte eine schrittweise durchgeführte Photochlorierung an einer neuen Ausgangsverbindung eingeschlagen werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um 2,2-Dichlorbornan, das von MEERWEIN UND WORTMANN, 1923 erstmalig synthetisiert wurde. Das Vorhandensein von zwei Chloratomen im Bornanring sollte es ermöglichen die Bildung von zahlreichen Kongeneren bei der Photochlorierung zu vermeiden und somit leichter zu trennende Chlorierungsgemische zu erhalten. Die resultierenden Chlorierungsprodukte sollten sich alle aufgrund der strukturellen Vorgabe durch eine gemeinsame Dichlorsubstitution in 2-Position am Bornanring auszeichnen. Somit könnte dieser Weg eine selektivere Synthese zur Herstellung von Toxaphenkomponenten wie beispielsweise Toxikant B (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Heptachlorbornan (IUPAC: B (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Heptachlorbornan)[II], Toxikant A₁ (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan)[XIII], Toxikant A₂ (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan (IUPAC: A₂ (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9b,10a-Octachlorbornan)[XIV] und insbesondere dem umweltrelevanten (\pm)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan)[XXXIII], eine der drei sog. Leitverbindungen des 5er-Standard-Mix, bedeuten.

Eine chromatographische Auftrennung sollte bevorzugt an nieder chlorierten Gemischen mit Penta- bis Heptachlorderivaten vorgenommen werden, die bislang aufgrund ihrer Komplexität außer acht gelassen wurden. Als geeignetes Trennverfahren bot sich die Säulenchromatographie an Kiesegel mit Petrolether, zum einen wegen ihrer Leistungsfähigkeit größere Substanzmengen zu trennen und zum anderen wegen ihrer kostengünstigen Durchführung, an. Hierbei sollte allerdings auf die Verwendung extrem langer und dicker Säulen, wie sie von Arbeitsgruppen in der Vergangenheit benutzt wurden (siehe Kap. 2.2), verzichtet werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Benutzung solcher Säulen zu zeitaufwendig ist und die Verluste durch Adsorption an der stationären Phase, vor allem bei polaren Verbindungen, die lange in der Säule verweilen zu hoch sind. Daher stand in dieser Arbeit eine Optimierung der Säulenchromatographie durch geeignete Vortrennungen und Kombination unterschiedlicher Säulen im Vordergrund, um eine schnellere Isolierung einzelner Komponenten und höhere Ausbeuten zu erreichen. Mit dieser Optimierung sollte es auch möglich sein, die schon angesprochenen bekannten umweltrelevanten Toxaphenkomponenten aus hochchlorierten Gemischen in größeren Mengen zu isolieren.

Die exakte Strukturaufklärung der isolierten Substanzen sollte primär mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfolgen und durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden. Hierbei boten sich sowohl die eindimensionale ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, als auch die zweidimensionale H-H-COSY, C-H-COSY (Correlated Spectroscopy) und NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) an. In erforderlichen Fällen bestand zusätzlich die Möglichkeit NOE-Differenz-, sowie 1D-TOCSY-Messungen (Total Correlation Spectroscopy) durchzuführen. Bei Substanzen, die in kristalliner Form vorliegen, sollte desweiteren eine zusätzliche Strukturaufklärung über Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

4. Experimenteller Teil und Ergebnisse

4.1 Verwendete Chemikalien, Geräte und Arbeitsbedingungen

Chemikalien

Acetonitril, HPLC Grade, Riedel-de Haen
 Camphechlor (Toxaphen) 62,7 Gew.% Chlor, Ehrenstorfer
 (+)-Camphen, z. Synthese >95%, Merck
 (±)-Campher, purum, synth. >95%, Fluka
 Chlorgas, 2.8, Messer Griesheim
 Dichlormethan, zur Rückstandsanalyse, Merck
 Dimethylether, reinst, Merck
 Ethanolamin (2-Amino-ethanol), p.A. >99%, Fluka
 Methanol, HPLC Grade, Rathburn Chemicals LTD.
 Natriumhydrogensulfat, p.A., Fluka
 n-Hexan, zur Rückstandsanalyse, Merck
 Phosphorpentachlorid, p.A. >98%, Fluka
 Phosphortrichlorid, reinst >99%, Fluka
 Petrolether (Wundbenzin 40-65, Fa Chemie Partner Kassel, Hausdestillation 40-60°C
 Kieselgel 60, 63-200µm, Merck
 Seesand, mit Säure gereinigt, z.A., Merck
 Tetrachlorkohlenstoff, z.A. 99.8%, Merck

Geräte und Arbeitsbedingungen

GC-FID

Gaschromatograph	Varian 3300
Injektor	Splitless (0.5min)/Split, 250°C
Säule	HP-5; 30m x 0.25mm x 0.25µm
Trärgas	Stickstoff 5.0 (1,5ml/min)
Temperaturprogramm	120°C (0min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250°C (Kap. 4.2.1-4.2.3) 120°C (1min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200°C $\xrightarrow{2^{\circ}/\text{min}}$ 220°C $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250°C (Kap. 4.3.1-4.4.6)
Detektor	FID, 280°C
Integrator	Varian 4290

GC/MS

Gaschromatograph	HP 5890 I
Injektor	Splitless (0.5min)/Split, 250°C
Säule	HP-5-MS; 30m x 0.25mm x 0.25µm
Trägergas	Helium (2ml/min)
Temperaturprogramm	120°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C (5min) (Kap. 4.3.1-4.3.2) 70°C (1min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200°C (1min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230°C (1min) $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C (5min) (Kap. 4.4)
Massenspektrometer	HP 5988 A
Interface	280°C
Ionenquelle (EI)	200°C, 70eV
EI/Scan	Massenbereich 45 – 500amu
Ionenquelle (NCI)	100°C, Reaktantgas CH ₄ , 1Torr
NCI/Scan	Massenbereich 170 – 550amu

HPLC

Pumpen	Waters 501 und 510
Detektor	HP 1050 Multiwellenlängendetektor
Software	Base Line 810 V.2.0 / Waters
Säule	Nucleosil C-18-120A 5µ; 250 x 8mm
Mobile Phase	80% MeOH / 20% H ₂ O
Flußrate	3.6 ml/min
Detektion	UV, 215nm
Aufgabenmenge	5mg in 100µl

Röntgenstrukturanalyse

Gerät	Enraf-Nonius CAD4 V5.0
Strahlung	Mo K α (Graphit-monochromatisiert), $\lambda = 0.71073\text{Å}$
Winkelbereich	1.5 – 25°
Auswertung	Datenaufbereitung: XCAD4PC (Harms, 1993) Strukturlösung: SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) Strukturverfeinerung: SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Graphik: ZORTEP (Zsolnai, 1993)

NMR

Gerät	Inova-500, Varian
Meßfrequenz	500MHz (¹ H) / 125MHz (¹³ C)
Meßtemperatur	303K
Probenkopf	Inverse Detection bzw. Breitband
CDCl ₃ bzw. C ₆ D ₆ als Lösungsmittel und TMS als Nullstandard	

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

In diesem Kapitel wird die präparative Herstellung der drei Ausgangsverbindungen 2-exo, 10-Di-, 2-exo,10,10-Tri- und 2,2-Dichlorbornan für die anschließend folgende Photochlorierung zur Darstellung von Toxaphenkomponenten beschrieben.

4.2.1 Synthese von 2-exo,10-Dichlorbornan

Bis zum heutigen Zeitpunkt ist kein direktsynthetischer Weg zur selektiven Darstellung von 2-exo,10-Dichlorbornan bekannt. Die bislang einzige Möglichkeit zur Gewinnung dieser Substanz führt über die Chlorierung von Camphen im Dunkeln, die bereits von JENNINGS ET AL, 1965 und RICHEY ET AL, 1965 beschrieben wurde (siehe: Kap. 2.1.1) und von BURHENNE, 1993 modifiziert werden konnte. Hierbei wird zunächst ein Chlorkation an die Doppelbindung des Camphens addiert, woraufhin sich ein positiv geladener Übergangszustand bildet. Dieser kann bei gleichzeitiger Anlagerung eines Chloranions nach dem Mechanismus der Wagner-Meerwein-Umlagerung zum Bornanring isomerisieren und zur Bildung des Hauptproduktes 2-exo,10-Dichlorbornan führen. Nebenbei können allerdings Deprotonierungen am Übergangszustand auftreten, die zu einer Reihe von monochlorierten Camphenderivaten führen, deren Abtrennung in der Vergangenheit mit einigen Schwierigkeiten versehen waren. Eine besonders hartnäckige Verunreinigung bildet zudem das aus cis- und trans-10-Chlorcamphen, durch weitere Chloraddition, entstehende 2-exo,10,10-Trichlorbornan, welches als zweites Hauptprodukt bei der Camphenchlorierung auftritt. Dieses konnte von BURHENNE, 1993 nur durch eine aufwendig betriebene Säulenchromatographie von 2-exo,10-Dichlorbornan abgetrennt werden.

Die im folgenden beschriebene Methode zur präparativen Herstellung von 2-exo,10-Dichlorbornan richtet sich weitgehend nach der Vorschrift von Burhenne, wurde allerdings in der Abtrennung der begleitenden Störsubstanzen modifiziert. Durch geeignete Destillation und Umkristallisation konnte die Ausbeute in gleicher Reinheit um einiges erhöht werden und die Dauer der Präparation zeitlich enorm verkürzt werden:

a) Chlorierung von Camphen

In einem 500ml-Zweihalskolben wurden 136g (1Mol) (+)-Camphen in 250ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Alufolie abgedunkelt. In die mit Eiswasser gekühlte und stark gerührte Lösung wurde 1Mol Chlorgas aus einer Chlorbombe mittels einer feinen Spitze (gezogene Pasteurpipette) mit einer Geschwindigkeit von 80ml/min eingeleitet. Die exakte Chlorgasmenge wurde hierbei über einem Gasblasenzähler ermittelt.

Die erste mit H₂O gefüllte Waschflasche diente der Abtrennung von HCl (Verunreinigung im Chlorgas), die zweite mit konz. H₂SO₄ gefüllte Gaswaschflasche der Trocknung des Chlorgases und die dritte leere Flasche als Rückschlagsicherung. Nach fünf Stunden war die gesamte Chlorgasmenge eingeleitet worden und die Reaktionslösung nahm eine gelb-grüne Farbe an. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde nach Beendigung der Einleitung weitergerührt, wobei sich die Lösung leicht entfärbte. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und die Charakterisierung und prozentuale Zusammensetzung des Rückstandes über GC/MS-EI- und GC-FID-Messungen ermittelt. Die Chromatogramme zeigten die Bildung der Hauptkomponente 2-exo,10-Dichlorbornan (ca. 50% Flächenanteil), neben 2-exo,10,10-Trichlorbornan (ca.17%), Monochlor-Derivaten

(Σ =ca.30%) und nicht umgesetzten Camphen (ca.3%). Der von BURHENNE, 1993 erreichte Anteil des Dichlorbornans von 30-40% konnte somit um einiges erhöht werden.

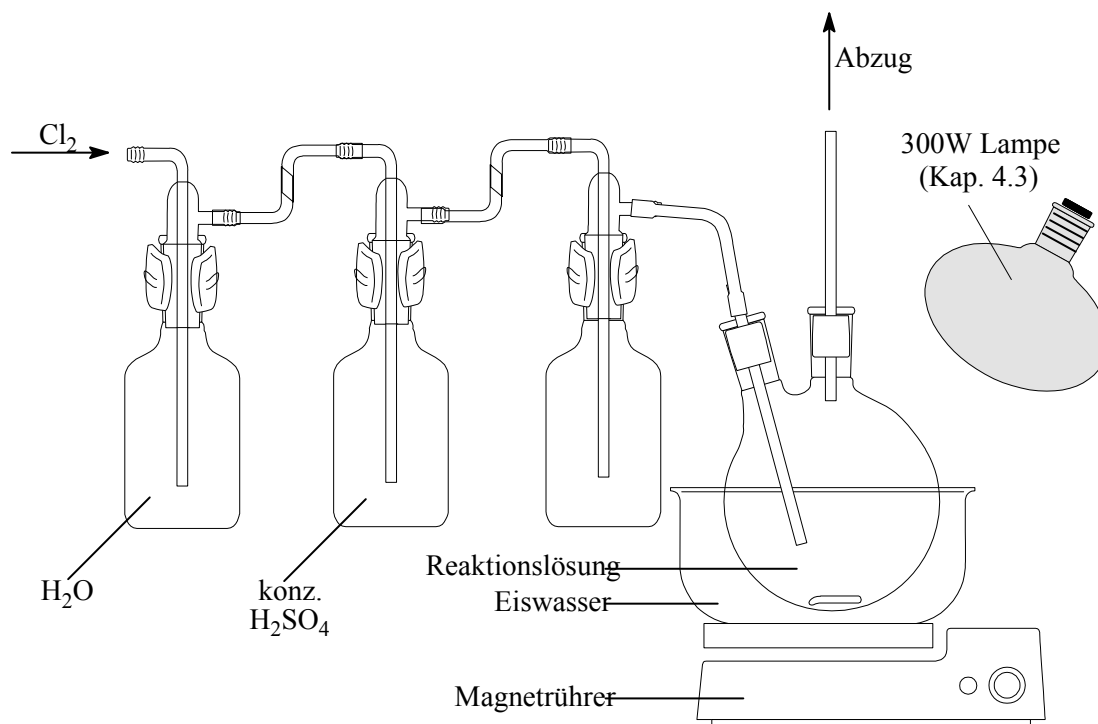


Abb. 28: Versuchsaufbau zur Chlorierung von (+)-Camphen

b) Destillative Abtrennung der Nebenprodukte

Das vom Lösungsmittel befreite Gemisch wurde einer konventionellen Destillation (Ölbad, 30cm Vigreux-Kolonne, Liebig-Kühler, Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff) mit einem Wasserstrahlvakuum von $p=15-17$ Torr unterworfen. Um eine Verstopfung der Vigreux-Kolonne zu vermeiden, wurde diese zusätzlich mit Alufolie verkleidet. Bei einer Ölbadtemperatur von 130°C fraktionierten das leichter flüchtige Camphen sowie die Monochlor-Derivate in einem Bereich von $70-110^{\circ}\text{C}$ (1.Fraktion). Die einsetzende Destillation von 2-exo,10-Dichlorbornan begann bei 120°C , wobei es zur Kristallisation der Substanz im Kühler kam. Diese Tatsache war von den Forschungsergebnissen Burhennes her bekannt, der die Destillation an dieser Stelle abbrach und einen Rückstand mit einer Zusammensetzung von ca. 50% an Dichlorbornan, ca. 20% an Camphen und Monochlor-Derivaten und ca.15-20% an 2-exo,10,10-Trichlorbornan erhielt. Die dabei nur geringfügige Anreicherung des Dichlorbornans von ca.30-40% vor, auf ca.50% nach der Destillation und das störende Trichlorbornan zwangen ihn den Rückstand säulenchromatographisch zu trennen. Durch Erhöhung der Ölbadtemperatur auf 150°C und Temperierung des Liebig-Kühlers mit Hilfe eines Heißluftfönes konnte die Destillation allerdings fortgeführt werden und eine 2.Fraktion bis 128°C mit einem Anteil von ca.76% Dichlorbornan (ca.11% Trichlorbornan und ca.13% Monochlor-Derivate) erhalten werden. Die dritte und letzte Fraktion bei einer Temperatur bis 135°C zeigte eine starke Anreicherung des Trichlorbornanes (ca.55%) und Reste von Dichlorbornan.

c) Aufreinigung durch Umkristallisation

Die mengenmäßig erhaltene größte 2.Fraktion mit dem stark angereicherten Dichlorbornan wurde zur weiteren Aufreinigung mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Insgesamt konnten auf diese Weise 67g 2-exo,10-Dichlorbornan in einer durch GC-FID- bzw. GC/MS-EI-Messungen überprüften Reinheit von ca.95% gewonnen werden. Im Vergleich hierzu erreichte BURHENNE,1993 durch zeitaufwendige zweimalige säulenchromatographische Trennung des Rückstandes nach der Destillation nur 52g in gleicher Reinheit.

Die Synthese wurde noch ein zweites Mal durchgeführt, so daß insgesamt über 130g 2-exo,10-Dichlorbornan zur Verfügung standen.

d) Strukturaufklärung

Die Identifizierung von 2-exo,10-Dichlorbornan erfolgte über ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen. Bei den ermittelten Daten der ^1H -NMR-Untersuchungen (siehe Tab. 11) kam es dabei zur Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen von JENNINGS ET AL.,1965; PARLAR ET AL.,1976 + 1977 und BURHENNE, 1993. Für die gemessenen ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 12) gibt es dagegen keine vergleichbaren Literaturangaben, da diese Messungen bislang nicht durchgeführt wurden.

Protonen	δ (ppm); Multiplizität	Kopplungen J	J-Konstanten (Hz)
H-2endo	4.12 dd	H-2endo-H-3endo	8.6
H-3exo	2.20 dddd	H-2endo-H-3exo	4.5
H-3endo	2.05 dd	H-3exo-H3endo	14.1
H-4	1.85 dd	H-3exo-H-4	4.3
H-5exo	1.74 ddddd	H-3exo-H-5exo	3.2
H-5endo	1.14 ddd	H-4-H-5exo	4.3
H-6exo	1.81 ddd	H-5exo-H5endo	12.2
H-6endo	1.46 ddd	H-5exo-H6endo	4.3
H-8a,b,c	1.12 s	H-5endo-H-6exo	4.0
H-9a,b,c	0.90 s	H-5endo-H6endo	9.0
H-10b	3.49 d	H-5exo-H-6exo	12.0
H-10c	3.92 d	H-6exo-H-6endo	13.2
		H-10b-H-10c	10.9

s = Singulett, d = Doublett, dd = doppeltes Doublett, ddd = dreifaches Doublett, dddd = vierfaches Doublett, ddddd = fünftes Doublett

Tab. 11: ^1H -NMR-Daten von 2-exo,10-Dichlorbornan

C-Atome	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
δ (ppm)	54.2 q	64.2 t	41.7 s	47.4 t	26.4 s	32.8 s	48.7 q	20.3 p	21.0 p	46.0 s

Tab. 12: ^{13}C -NMR-Daten von 2-exo,10-Dichlorbornan (p=primäres, s=sekundäres, t=tertiäres, q=quartäres C)

4.2.2 Synthese von 2-exo,10,10-Trichlorbornan

Für die Darstellung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan existieren zwei unterschiedliche Reaktionswege. Zum einen kann es aus dem resultierenden Produktgemisch der Chlorierung von Camphen im Dunkeln (siehe Kap. 4.2.1), bei dem es mit einem Anteil von ca. 17% als zweites Hauptprodukt vorliegt, isoliert werden. Zum anderen gelingt eine Darstellung über die Chlorierung des Isomerengemisches cis- und trans-10-Chlorcamphen, welches durch Dehydrohalogenierung von 2-exo,10-Dichlorbornan erhalten werden kann.

Die Isolierung aus dem Produktgemisch der Camphenchlorierung gelang BURHENNE, 1993: Ausgehend von einer eingesetzten Menge von 136g (1Mol) (+)-Camphen, konnte er durch destillative Abtrennung der entstandenen Monochlor-Derivate nach der Chlorierung im Dunkeln und zweimalig durchgeführter Säulenchromatographie des verbliebenen Rückstandes, neben dem Hauptprodukt 2-exo,10-Dichlorbornan insgesamt 4-5g 2-exo,10,10-Trichlorbornan mit einer Reinheit von ca. 90% gewinnen. Die geringe Ausbeute und die aufwendig durchgeführten säulenchromatographischen Trennungen, für die aufgrund ähnlicher Elutionseigenschaften von Di- und Trichlorbornan ca. 10 l mobile Phase notwendig waren, führten jedoch zu dem Entschluß 2-exo,10,10-Trichlorbornan aus cis- und trans-10-Chlorcamphen herzustellen.

Die erstmalige Synthese des Isomerengemisches cis- und trans-10-Chlorcamphen durch Dehydrochlorierung von 2-exo,10-Dichlorbornan mit N,N-Dimethylanilin und anschließender destillativer Aufreinigung wurde bereits von JENNINGS ET AL, 1965 und RICHEY ET AL, 1965 erfolgreich durchgeführt. Eine Erhöhung der Ausbeute und Reinheit erreichte MICHNA, 1977, der durch Verwendung von Ethanolamin aus 5g Dichlorbornan (0.025Mol) nach abgeschlossener Vakuumdestillation 1.7g (0.010Mol) cis- und trans-10-Chlorcamphen im Isomerenverhältnis 3:2 darstellen konnte. Die letztendliche Herstellung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan durch Addition von Chlor an das Isomerengemisch ist ebenfalls auf die Forschungsarbeiten von Michna zurückzuführen. Hierzu wurde das Isomerengemisch in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Dunkeln bei -10°C mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlor versetzt. Nach 10 min wurde die Mischung im Vakuum eingengt und das entstandene Produkt gaschromatographisch untersucht. Ein angefertigtes ^1H -NMR-Spektrum bestätigte die Bildung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan neben einer geringen Verunreinigung an 2-exo,10-Dichlorbornan.

a) Darstellung von cis- und trans-10-Chlorcamphen

Die Durchführung der Synthese richtet sich weitgehend nach der Versuchsvorschrift von MICHNA, 1977. Es wurde allerdings in einem größeren Mengenmaßstab gearbeitet. Die Reaktionsdauer und die Substanzmengen der verwendeten Chemikalien wurden in Vorversuchen, durch ständig durchgeführte GC-FID-Kontrollmessungen der Reaktionslösung, optimiert. Auf

eine Aufreinigung mittels Vakuumdestillation konnte verzichtet werden – eine schneller durchgeführte Kieselgel-Filtration zur Abtrennung der Verunreinigungen lieferte ein nahezu reines Endprodukt:

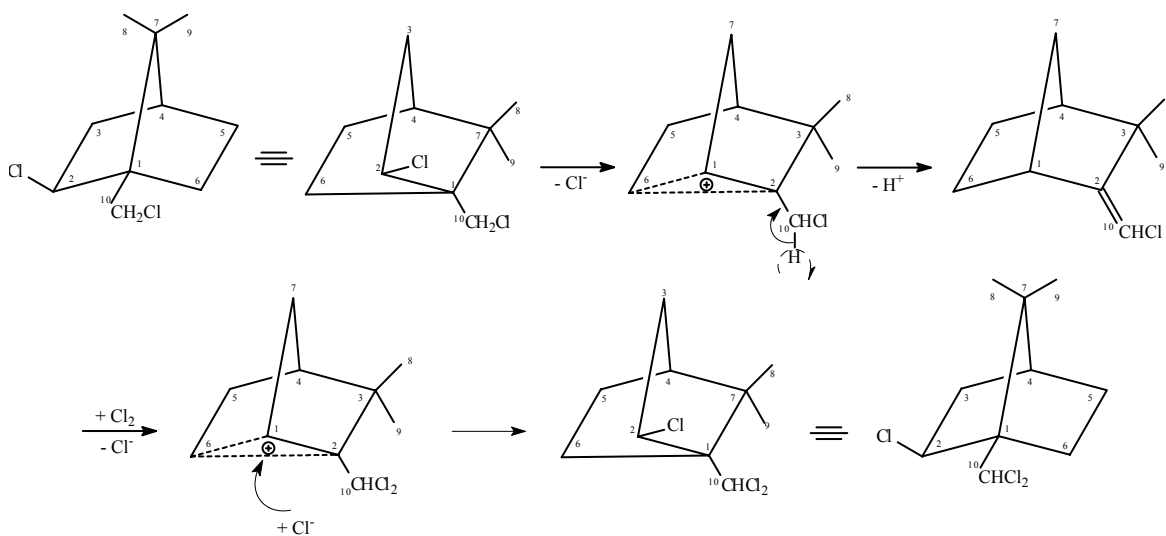


Abb. 29: Reaktionsmechanismus zur Bildung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan aus dem durch Dehydrohalogenierung von 2-exo,10-Dichlorbornan erhaltenen Isomerengemisch cis- und trans-10-Chlorcamphen

58g (0.28Mol) 2-exo,10-Dichlorbornan wurden in einem 500ml Rundkolben mit 250ml Ethanolamin unter Rückfluß gekocht. GC-FID-Messungen der Reaktionslösung zeigten, daß nach einer Dauer von vier Stunden sämtliches Dichlorbornan dehydrochloriert worden war und das dabei entstandene Isomerengemisch cis- und trans-10-Chlorcamphen mit einem Anteil von ca. 78% vorlag. Parallel durchgeführte GC/MS-EI-Messungen bestätigten zusätzlich den Anteil und die Bildung des Isomerengemisches. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200ml n-Hexan versetzt und ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der Hexan-Phase wurde das Gemisch mit 300ml wäßriger 5%iger $NaHSO_4$ -Lösung gewaschen und erneut mit 150ml n-Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigten Hexan-Phasen wurden ein weiteres Mal mit 300ml wäßriger 5%iger $NaHSO_4$ -Lösung gewaschen und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach diesem Aufarbeitungsschritt zeigte das flüssige cis- und trans-10-Chlorcamphen bereits eine Reinheit von ca. 85%. Die letztendliche Aufreinigung geschah über eine Kieselgel-Filtration. Hierzu wurde das Isomerengemisch in eine mit 200g trockenem Kieselgel gefüllte Glassäule (25x4cm), deren unteres Ende mit Glaswolle und Seesand vor Kieselgelverlust geschützt wurde, aufgegeben und mit Petrolether 40-60°C eluiert. Bei einer Tropfgeschwindigkeit von 5ml/min. wurden Fraktionen à 10ml mit Hilfe eines automatischen Fraktionsammlers aufgefangen und gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung überprüft. Nach einer Stunde Laufzeit war die Filtration beendet und die Fraktionen mit hoch angereicherten Isomerengemisch wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer vom Laufmittel befreit. Die Ausbeute des auf diese Weise erhaltenen cis- und trans-10-Chlorcamphen betrug 32.5g (0.19Mol) in einer über GC-FID- und MS-EI-Messungen ermittelten Reinheit von über 95%.

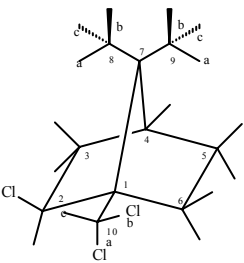
b) Darstellung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan aus cis- und trans-10-Chlorcamphen

Als Grundlage der beschriebenen Methode zur Herstellung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan diente wiederum die Synthesevorschrift von MICHNA, 1977 in modifizierter Form:

31.5g (0.18Mol) des Isomerengemisches cis- und trans-10-Chlorcamphen wurden in einem Zweihalskolben in 150ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Alufolie abgedunkelt. In der gleichen Versuchsanordnung, wie bei der Herstellung von 2-exo,10-Dichlorbornan (siehe Kap. 4.2.1; Abb. 29), wurden in die mit Eiswasser gekühlte und stark gerührte Lösung 4032ml (0.18Mol) Chlorgas mittels einer feinen Spitze (gezogene Pasteurpipette) eingeleitet. Die über einem Gasblasenzähler eingestellte Einleitungsgeschwindigkeit betrug hierbei 21ml/min. Nach Beendigung der Einleitung wurde die Reaktionslösung noch eine halbe Stunde weitergerührt und gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung überprüft. Das Ergebnis zeigte einen gebildeten Anteil von ca. 65% an 2-exo,10,10-Trichlorbornan, neben ca. 15% 2-exo,10-Dichlorbornan und weiteren nicht identifizierten Verunreinigungen.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand zur weiteren Aufreinigung, analog zur Herstellung von cis- und trans-10-Chlorcamphen, einer Kieselgel-Filtration unterworfen. Dazu wurde der Rückstand in möglichst wenig Petrolether 40-60°C gelöst auf eine mit 200g trockenen Kieselgel gefüllte Glassäule (25x4cm) aufgegeben und mit Petrolether bei einer Tropfgeschwindigkeit von 5ml/min innerhalb von zwei Stunden eluiert. Die gaschromatographisch untersuchten gesammelten Fraktionen zeigten ein Elutionsprofil bei dem zuerst die nicht identifizierten Verunreinigungen, danach das Trichlorbornan und zum Schluß das Dichlorbornan die Säule verließen. Die mit Trichlorbornan hoch angereicherten Fraktionen wurden vereinigt und zur Trockene eingengt. Nach Umkristallisation aus Methanol wurden insgesamt 22g (0.09Mol) 2-exo,10,10-Trichlorbornan mit einer geringfügigen Verunreinigung an 2-exo,10-Dichlorbornan erhalten.

Die Identifizierung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die erhaltenen Daten (siehe Tab. 13) bestätigten dabei die Literaturangaben von PARLAR ET AL., 1976 + 1977 und BURHENNE, 1993.

			
Protonen	δ (ppm); Multiplizität	Kopplungen J	J-Konstanten (Hz)
H-2endo	4.14 dd	H-2endo-H-3endo	8.1
H-3exo	2.30 dddd	H-2endo-H-3exo	4.3
H-3endo	2.10 dd	H-3exo-H3endo	14.3
H-4	1.87 dd	H-3exo-H-4	4.2
H-5exo	1.70 ddddd	H-3exo-H-5exo	3.0
H-5endo	1.08 ddd	H-4-H-5exo	4.4
H-6exo	1.85 ddd	H-5exo-H5endo	12.4
H-6endo	1.51 ddd	H-5exo-H6endo	4.5
H-8a,b,c	1.28 s	H-5endo-H-6exo	4.2
H-9a,b,c	1.13 s	H-5endo-H6endo	9.4
H-10c	6.30 s	H-5exo-H-6exo	12.2
		H-6exo-H-6endo	13.6

s = Singulett, d = Doublett, dd = doppeltes Doublett, ddd = dreifaches Doublett, dddd = vierfaches Doublett, ddddd = fünftes Doublett

Tab. 13: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 2-exo,10,10-Trichlorbornan

4.2.3 Synthese von 2,2-Dichlorbornan

Die erste Darstellung von 2,2-Dichlorbornan geht auf Forschungsarbeiten von PFAUNDLER, 1860 zurück und wurde von MEERWEIN und WORTMANN, 1923 wieder aufgenommen. Aus einer Reaktion von Campher und Phosphorpentachlorid, gelöst in Phosphortrichlorid, entstand 2,2-Dichlorbornan nach einer Reaktionsdauer von vier Wochen bei einer Temperatur von 0°C. Bereits damals stellte man fest, daß sich das Produkt leicht unter HCl-Abspaltung zersetzt und nur im Exsikkator über KOH einige Zeit ohne wesentlichen Veränderungen aufbewahren läßt. Dieser HCl-Abspaltung geht eine zu dieser Zeit postulierte Umlagerung zum 2,6-Dichlorbornan voran. Zehn Jahre später korrigierten HOUBEN und PFANNKUCH, 1933 dieses Ergebnis, indem sie anstelle einer 2,6-Umlagerung eine 2,4-Umlagerung feststellten. Hierbei bildet sich 2,4-Dichlorbornan über die Zwischenstufe 1-Chlorcamphen-hydrochlorid und über die durch Umlagerung entstandene zweite Zwischenstufe 4-Chlorcamphenhydrochlorid unter zweimaliger Ringisomerisierung (siehe Abb. 30).

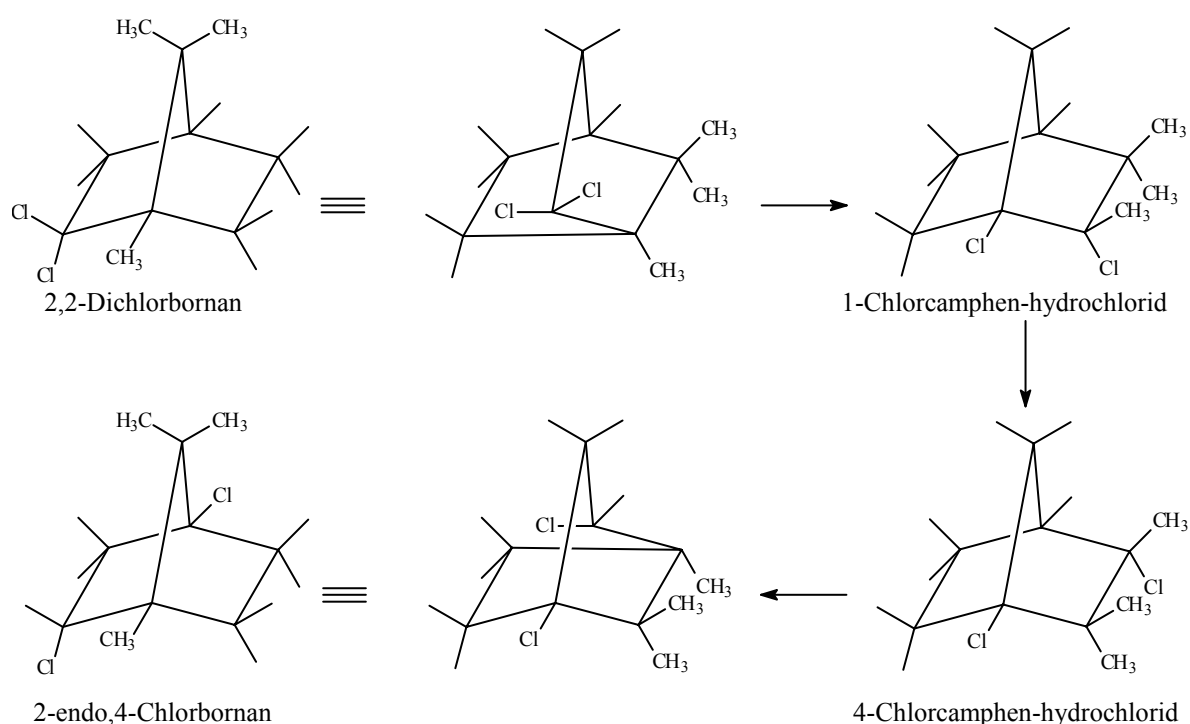


Abb. 30: Umlagerung von 2,2-Dichlorbornan zu 2-endo,4-Dichlorbornan (aus: HOUBEN und PFANNKUCH, 1933)

Bei ihren durchgeführten Synthesen stellten sie fest, daß ein nicht unerheblicher Teil des zunächst gebildeten 2,2-Dichlorbornan, schätzungsweise 20%, einer Umlagerung zu 2-endo,4-Dichlorbornan verfallen. Gleichzeitig verwiesen sie allerdings darauf hin, daß die Darstellung durch geeignete Änderung der Reaktionsdauer und -temperatur, sowie der Konzentrationsverhältnisse, quantitativ gestaltet werden könnte.

NICKON ET AL., 1971 gelang es 2,2-Dichlorbornan ohne das Umlagerungsprodukt herzustellen. Ihre Methode wurde als Grundlage für die folgende Versuchsdurchführung genommen:

Eine Mischung aus 100g (0.66Mol) (±)-Campher, 85g (0.62Mol) Phosphortrichlorid und 147g (0.70Mol) Phosphorpentachlorid wurden in einem 500ml Rundkolben bei einer

Temperatur von 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Das eingesetzte PCl_3 diente dabei nur zur Verdünnung des Reaktionsgemisches und zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Reaktion, da es ein hohes Lösungsvermögen für Campher und auch teilweise für PCl_5 besitzt. Zur Überprüfung der Reaktion wurden im Abstand von drei Tagen gaschromatographische Kontrolluntersuchungen der Mischung durchgeführt. Nach 25 Tagen konnte eine vollständige Umsetzung des Camphers und eine neu entstandene Hauptkomponente (ca.65% Flächenanteil), die auf die Bildung von 2,2-Dichlorbornan hinwies, im Gaschromatogramm beobachtet werden. Bei einem parallel durchgeführten Versuchsansatz bei Zimmertemperatur bildete sich nach der gleichen Reaktionsdauer neben der Hauptkomponente noch eine weitere Verbindung. Die Vermutung lag nahe, daß es sich hierbei um das isomere Umlagerungsprodukt 2-endo,4-Dichlorbornan handelte, was aber im Folgenden noch geklärt werden soll.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in einem 3l Becherglas auf 2.1l zerstoßenes Eis gegeben und gerührt. Nach etwa einer halben Stunde war alles Eis geschmolzen und eine ölige Substanz bildete sich unter der wäßrigen Phase. Die ölige Substanz wurde über eine Fritte abgesaugt und ging nach dem Trocknen in einen grauen Feststoff über. Der Feststoff wurde in der Fritte mit insgesamt 2 l Wasser bis zur pH-Neutralität des Waschwassers gewaschen und im Exsikkator über KOH 12h getrocknet. Die Ausbeute des entstandenen weißen Produkts betrug 112g in einer über GC-FID- und GC/MS-EI-Messungen ermittelten Reinheit von ca. 92%. Über sofort angefertigte ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Strukturklärung) erfolgte die Identifizierung als 2,2-Dichlorbornan (0.55Mol).

Die erhaltenen ^1H -NMR-Daten (siehe Tab.14) lagen dabei in Übereinstimmung mit den von NICKON ET AL.,1971 gemessenen Werten. Die ^{13}C -NMR-Messung (siehe Tab. 15) wurde dagegen erstmalig in dieser Arbeit durchgeführt.

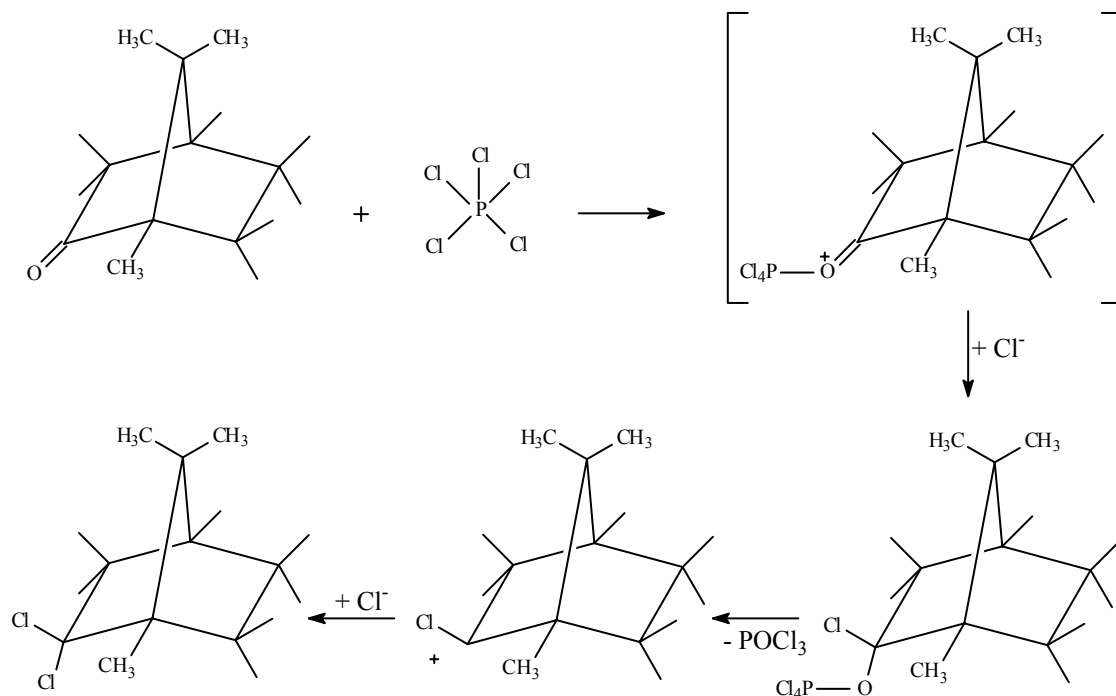
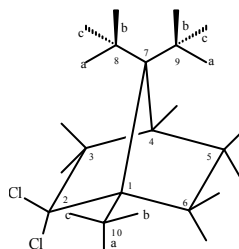


Abb. 31: Reaktionsmechanismus zur Bildung von 2,2-Dichlorbornan



Protonen	δ (ppm); Multiplizität	Kopplungen J	J-Konstanten (Hz)
H-3exo	2.32 ddd	H-3exo-H3endo	14.8
H-3endo	2.44 d	H-3exo-H-4	4.5
H-4	1.90 dd	H-3exo-H-5exo	3.1
H-5exo	1.70 dddd	H-4-H-5exo	4.3
H-5endo	1.20 ddd	H-5exo-H5endo	12.3
H-6exo	1.78 ddd	H-5exo-H6endo	4.2
H-6endo	1.78 ddd	H-5endo-H-6exo	4.0
H-8a,b,c	1.10 s	H-5endo-H6endo	9.2
H-9a,b,c	0.92 s	H-5exo-H-6exo	12.2
H-10a,b,c	1.05 s	H-6exo-H-6endo	13.4

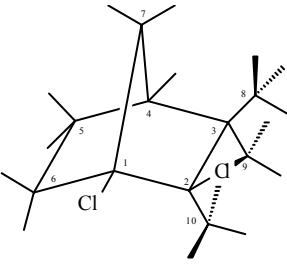
s = Singulett, d = Doublett, dd = doppeltes Doublett, ddd = dreifaches Doublett, dddd = vierfaches Doublett

Tab. 14: ^1H -NMR-Daten von 2,2-Dichlorbornan

C-Atome	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
δ (ppm)	57.0 q	89.2 q	45.2 s	48.0 t	26.4 s	33.0 s	49.1 q	20.9 p	21.5 p	18.3 p

Tab. 15: ^{13}C -NMR-Daten von 2,2-Dichlorbornan (p=primäres, s=sekundäres, t=tertiäres, q=quartäres C)

Das frisch hergestellte 2,2-Dichlorbornan wurde noch am gleichen Tag zur weiteren Photochlorierung (Kap. 4.3.2) eingesetzt, da innerhalb von einer Woche eine Veränderung der Verbindung eintrat. GC-FID-Messungen zeigten hierbei primär die Bildung der gleichen Verbindung, wie bei dem Versuchsansatz bei Zimmertemperatur. Zur Überprüfung, ob es sich dabei um das vermutete isomere Umlagerungsprodukt 2-endo,4-Dichlorbornan handelt, wurden erneute NMR-Messungen durchgeführt. Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 16) fielen besonders sehr viele kleine Kopplungen auf, deren Gegenpartner kaum zu bestimmen war. Weder bei 2,2-Di-, noch bei 2-exo-10-Di- und 2-exo-10,10-Trichlorbornan beobachtet man ähnliche Kopplungen. Auch die chemischen Verschiebungen der C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 17) zeigten recht untypische Werte für ein Bornangerüst. Mit den später folgenden Kernresonanzergebnissen (Kap. 4.6.2) und den daraus abgeleiteten Erkenntnissen, konnte festgestellt werden, daß es sich nicht um das vermutete 2-endo,4-Dichlorbornan, sondern um die erste Zwischenstufe der Umlagerung, 1-Chlorcamphenhydrochlorid, handelt.



Protonen	δ (ppm); Multiplizität	Kopplungen J	J-Konstanten (Hz)
H-4	1.86 m	H-4-H-5exo	4.0
H-5exo	1.70 m	H-4-H-7a	1.6
H-5endo	1.61 dddd	H-4-H-7b	1.8
H-6exo	2.02 m	H-5exo-H5-endo	12.0
H-6endo	2.00 m	H-5exo-H-6endo	4.2
H-7a	1.74 dd	H-5endo-H-6exo	5.9
H-7b	2.61 dddd	H-endo-H-6endo	6.6
H-8a,b,c	1.26 s	H-5exo-H6exo	12.6
H-9a,b,c	1.62 s	H-6exo-H-6endo	13.7
H-10a,b,c	1.06 s	H-6exo-H-6endo	13.4
		H-7a-H7b	10.0
		H-7b-H-5endo	2.0
		H-7b-H-6endo	2.0

s = Singulett, dd = doppeltes Doublett, dddd = vierfaches Doublett, m = Multiplett

Tab. 16: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 1-Chlorcamphenhydrochlorid

C-Atome	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
δ (ppm)	85.6 q	78.4 q	45.7 q	46.9 t	25.6 s	33.5 s	43.4 s	31.2 p	21.8 p	24.1 p

Tab. 17: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 1-Chlorcamphenhydrochlorid (p=primäres, s=sekundäres, t=tertiäres, q=quartäres C)

4.3 Photolytische Chlorierung der Ausgangsverbindungen

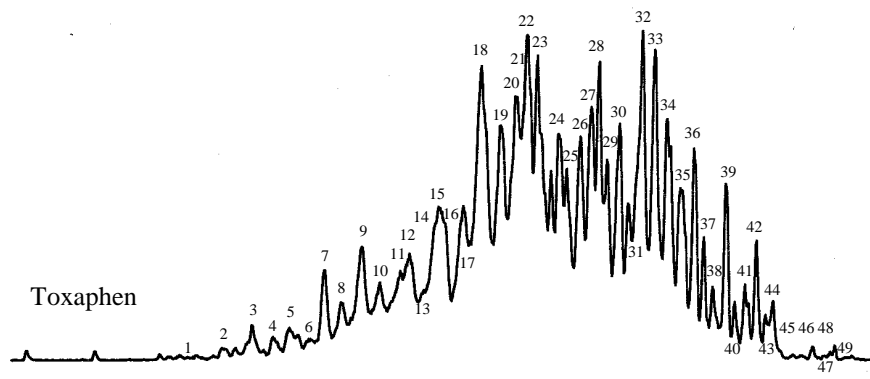
Die drei Ausgangsverbindungen 2-exo,10-Dichlor-, 2-exo,10,10-Trichlor- und 2,2-Dichlorbornan wurden einer schrittweise durchgeführten Photochlorierung mit moläquivalenten Mengen Chlor, angefangen mit einem Ausgangsprodukt/Cl₂-Verhältnis von 1:1 bis zur erschöpfenden Chlorierung 1:11 unterworfen. Anhand von GC-MS-Messungen der entstandenen Chlorierungsgemische jeder einzelnen Chlorierungsstufe und von technischem Toxaphen, wurde durch Vergleich der Retentionszeiten einzelner entstandener Verbindungen in den Chromatogrammen und deren zugehörigen Fragmentierungsmuster in den EI-Spektren eine Zuteilung als Toxaphenkomponente getroffen. Parallel durchgeführte GC/MS-NCI-Messungen dienten zusätzlich als Kontrolle und zur Ermittlung des Chlorierungsgrades, d.h. Anzahl der am Molekül befindlichen Chloratome, der gebildeten Verbindungen. Desweiteren wurde durch einen direkten MS-Spektren-Vergleich der einzelnen Chlorierungsstufen der beiden Ausgangsverbindungen 2-exo,10-Dichlor- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan festgestellt, ob bei der Chlorierung identische Verbindungen entstehen.

Zur Gewinnung neuer Toxaphenkomponenten, insbesondere Verbindungen des nieder chlorierten Bereichs (Penta- bis Heptachlororderivate), wurden dann für die später folgende säulenchromatographische Trennung interessante Chlorierungsgemische in größerem Maßstab hergestellt.

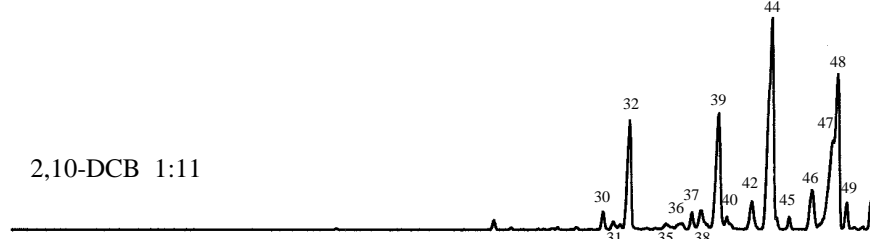
4.3.1 Photolytische Chlorierung von 2-exo,10-Dichlor- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan und Charakterisierung der resultierenden Gemische

5.2g (0.025Mol) 2-exo,10-Dichlorbornan und 6g (0.025Mol) 2-exo,10,10-Trichlorbornan wurden jeweils in einem 250ml Zweihalskolben in 100ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die photolytische Chlorierung der beiden eisgekühlten und stark gerührten Lösungen wurde in der bereits in Kap. 4.2.1; Abb. 28 erläuterten Versuchsanordnung zur Chlorierung von Camphen, die durch eine Bestrahlungsquelle ergänzt wurde, durchgeführt. Als Quelle wurde hierzu ein handelsüblicher 220V/300W Sonnenlichtstrahler (Osram Ultra-Vitalux®; λ_{max} : 400-800nm) verwendet. Um einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf zu gewährleisten und um unerwünschte Temperatureffekte auszuschließen, wurde die Eiskühlung ständig erneuert. Zur Herstellung der einzelnen Chlorierungsstufen wurden jeweils 0.025Mol Chlorgas (560ml) mit einer Geschwindigkeit von 15ml/min über eine feine Glasspitze eingeleitet und die Reaktionslösung nach Beendigung noch 15min unter Bestrahlung weitergerührt. Von den entstandenen Chlorierungsgemischen wurden nun Proben für eine sofort durchgeführte Überprüfung mittels GC-FID-Messung und für später folgende GC/MS-EI- und -NCI-Untersuchungen genommen, bevor die Chlorierung zur nächsten Stufe fortgesetzt wurde. Beendet wurde die Photochlorierung der beiden Ausgangsprodukte schließlich bei einem Ausgangsprodukt/Cl₂-Verhältnis von 1:11, als in den erhaltenen GC-FID-Chromatogrammen der Chlorierungsgemische keine Änderung der Zusammensetzung mehr festgestellt werden konnte.

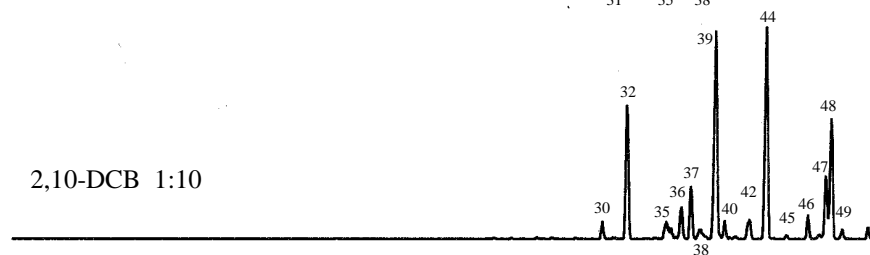
In Abbildung 32 sind die GC/MS-EI-Chromatogramme der einzelnen Chlorierungsstufen (1:2 bis 1:11) im Vergleich zu technischem Toxaphen aufgeführt.



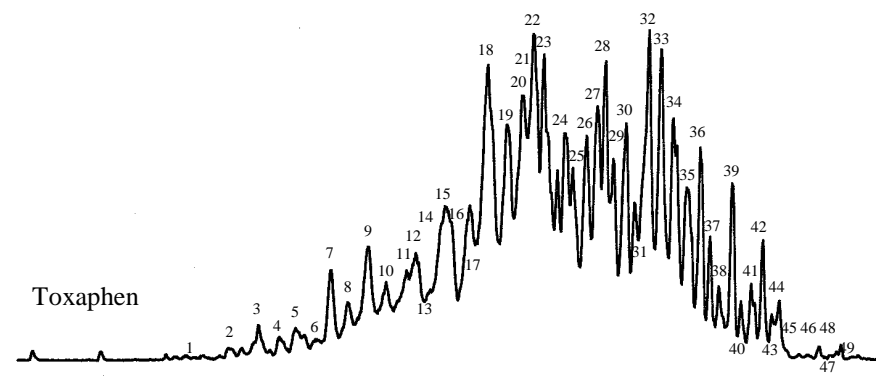
2,10-DCB 1:11



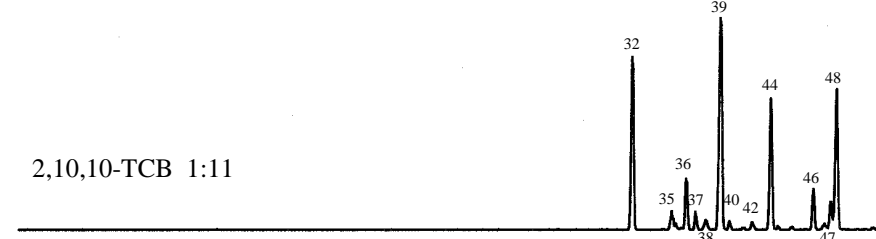
2,10-DCB 1:10



2,10-DCB 1:9



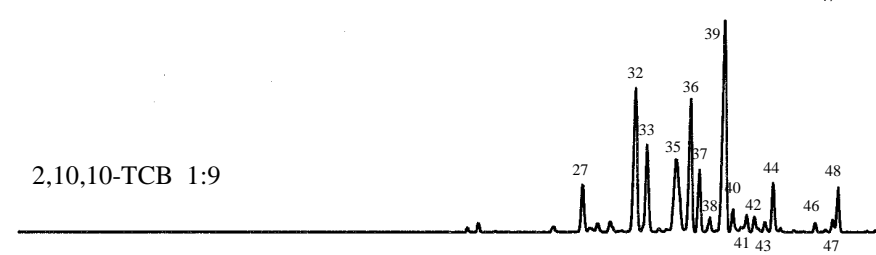
2,10,10-TCB 1:11



2,10,10-TCB 1:10



2,10,10-TCB 1:9



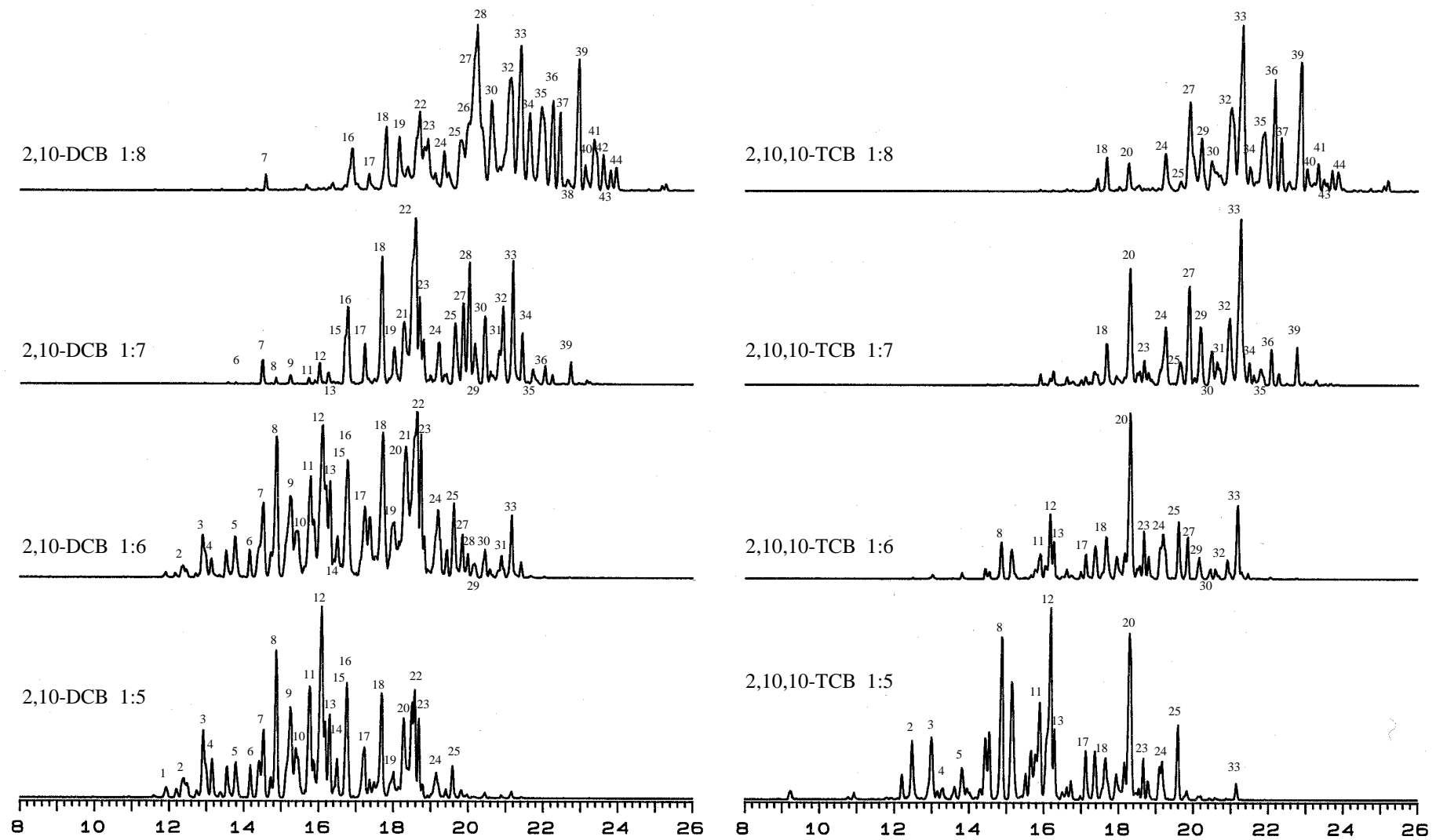


Abb. 32: GC/MS-EI-Chromatogramme der bei der schrittweise durchgeführten Photochlorierung von 2-exo,10-Dichlor- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan erhaltenen Chlorierungsgemische im Vergleich zu technischem Toxaphen

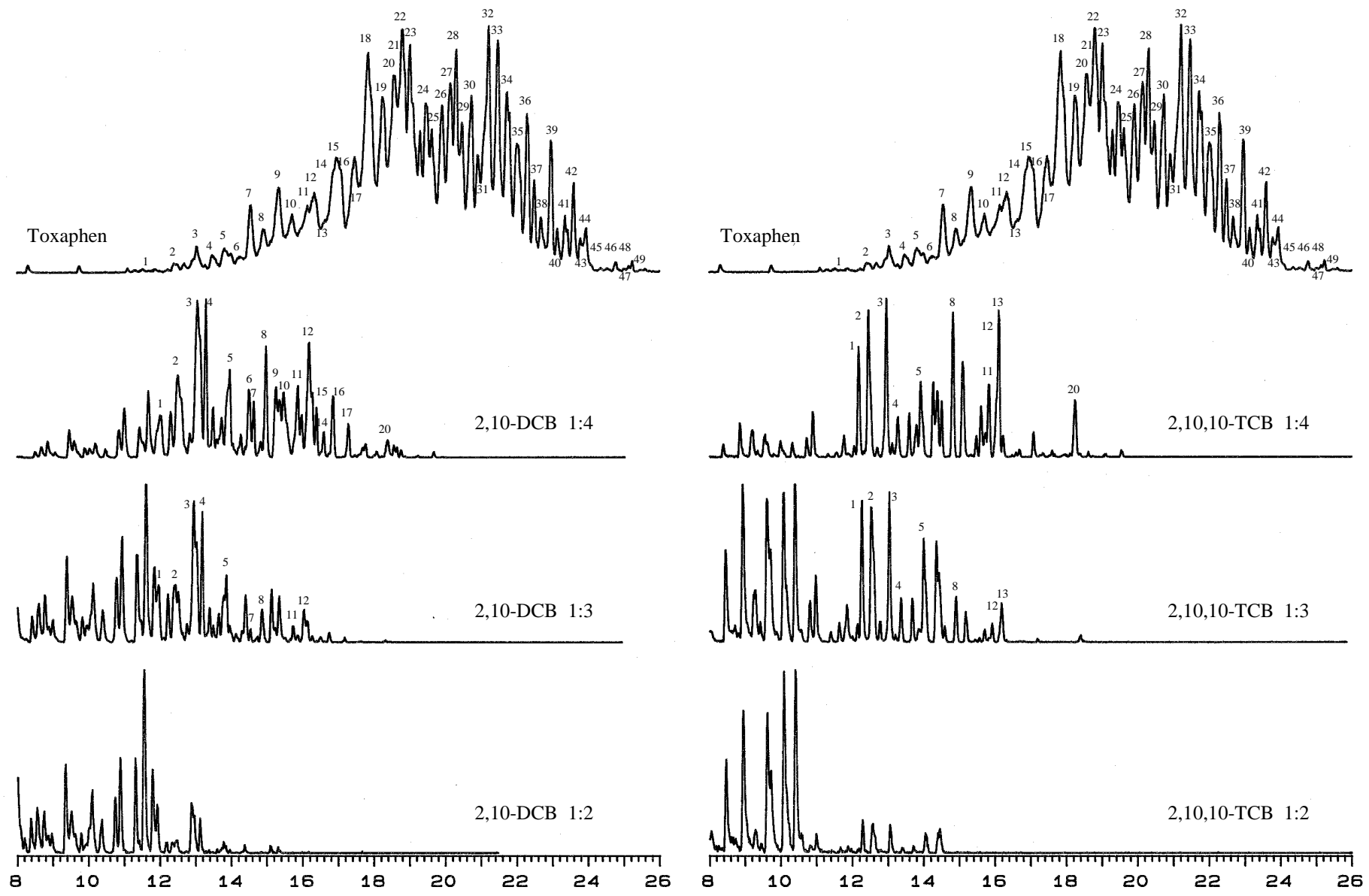


Abb. 32: GC/MS-EI-Chromatogramme der bei der schrittweise durchgeführten Photochlorierung von 2-exo,10-Dichlor- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan erhaltenen Chlorierungsgemische im Vergleich zu technischem Toxaphen (Forts.)

Man erkennt, daß entsprechend des Chlorierungsgrades der resultierenden Gemische die Peakmuster sich mit steigendem Chlorgehalt zu höheren Retentionszeiten verschieben. Ebenso nimmt mit steigendem Chlorgehalt die Anzahl der Einzelkomponenten ab. Die höchsten Chlorierungen (1:11) der beiden Ausgangsstoffe enthalten im wesentlichen nur noch fünf Hauptkomponenten. Die niedrigeren Chlorierungen zeigen dagegen komplexere Peakmuster, bei denen allerdings, insbesondere bei den Chlorierungsgemischen von 2-exo,10,10-Trichlorbornan, Komponenten auftreten, deren Anteile gegenüber weiteren Bestandteilen deutlich erhöht sind. Wie erwartet, verläuft die stufenweise durchgeführte Chlorierung von 2-exo,10,10-Trichlorbornan selektiver, d.h. es entstehen weniger Komponenten, als bei der Chlorierung von 2-exo,10-Dichlorbornan, was auf das Vorhandensein des zusätzlich vorliegenden Chloratoms in C-10-Position des Bornanringes zurückzuführen ist.

Durch Vergleich der Retentionszeiten der einzelnen entstandenen Verbindungen in den GC/MS-EI-Chromatogrammen und deren zugehörigen Fragmentierungsmuster in den MS-EI-Spektren mit den Komponenten des technischen Toxaphens, konnten insgesamt 49 Verbindungen aus den Chlorierungsgemischen als Toxapheninhaltsstoffe zugeordnet werden (siehe Numerierung in Abb. 32). Im Fall von 2-exo,10-Dichlorbornan ist fast jede entstandene Verbindung der Chlorierungsstufen 1:4 bis 1:11 eine Toxaphenkomponente. Bei 2-exo,10,10-Trichlorbornan können dagegen, trotz selektiver entstandener Chlorierungsgemische, gerade im Chlorierungsstufenbereich von 1:4 bis 1:7 mehrere Verbindungen als Inhaltsstoffe ausgeschlossen werden. Als zusätzliche Kontrolle und zur Bestimmung des Chlorierungsgrades (siehe: Kap. 2.4.2 und 4.6.3.1) der 49 zugeordneten Komponenten wurden parallel GC/MS-NCI-Messungen durchgeführt, deren Auswertung folgendes Resultat ergab:

Komponenten	Chlorierungsgrad
1-5, 10, 11	Pentachlorderivate
7-9, 12, (14), 16, 17, 20	Hexachlorderivate
6, 13, (14), 15, 19, 21-25	Heptachlorderivate
18, 26-31, 33, (34)	Octachlorderivate
32, (34), 35-43	Nonachlorderivate
44-49	Decachlorderivate

Aufgrund der gebildeten Massen der M^+ - bzw. der $[M-Cl]^+$ -Ionen in den MS-NCI-Spektren, handelt es sich bei allen Derivaten um gesättigte Verbindungen, d.h. entweder um chlorierte Bornane oder, was man nicht ausschließen kann, um chlorierte Dihydrocamphene, die sich massenspektroskopisch kaum von Bornanen unterscheiden lassen. Die Komponenten 1-5, 8, 11-13, 17, 18, 20, 23-25, 27 und 29-49 werden sowohl bei der Chlorierung von 2-exo,10-Di-, als auch von 2-exo,10,10-Trichlorbornan gebildet. Sie besitzen demnach als gemeinsames Strukturmerkmal eine $CHCl_2$ -Gruppe in C-10-Position des Bornan- bzw. Dihydrocamphen-gerüsts. Die Verbindungen 6, 7, 9, 10, 14-16, 19, 22, 26 und 28 werden allerdings ausschließlich in den Chlorierungsgemischen von 2-exo,10-Dichlorbornan gefunden. Bei ihnen muß es im ersten Schritt der radikalischen Substitution zur sterischen Blockierung der C-10-Position kommen, was eine weitere Einführung eines Chloratoms an dieser Stelle nicht ermöglicht und zur Gemeinsamkeit einer CH_2Cl -Gruppe an dieser Position führt. Daß diese Komponenten nicht unerheblich für das technische Toxaphen sind, beweist die Existenz von Toxikant B, Toxikant A₁ und Toxikant A₂, drei Hauptkomponenten, die aus dem Gemisch in der Vergangenheit isoliert wurden. Da alle drei Verbindungen sich durch eine gemeinsame

Dichlorsubstitution in C-2-Position auszeichnen, liegt die Vermutung nahe, daß die Blockierung der C-10-Position aus sterischen Gründen durch die Einführung eines Chloratoms in die 2-endo-Position des Ringes im primären Schritt der photolytischen Chlorierung zurückzuführen ist.

Die größte Anzahl bislang unbekannter und nicht isolierter Toxaphenkomponenten des niederchlorierten Bereichs (Penta- bis Heptachlororderivate) befinden sich in den Chlorierungsstufen 1:5 bis 1:7 von 2-exo,10-Dichlorbornan. Aus diesem Grund wurden für die später folgende säulenchromatographische Trennung die Chlorierungsgemische 1:5 und 1:7 in größerem Maßstab hergestellt. Zur Überprüfung, ob tatsächlich teilweise identische Verbindungen bei der Chlorierung der beiden Ausgangsstoffe gebildet werden, wurde die Chlorierungsstufe 1:4.5 von 2-exo,10,10-Trichlorbornan ebenfalls in höheren Mengen dargestellt. Zusätzlich wurde zur Gewinnung größerer Substanzmengen der umweltrelevanten Komponenten Toxikant Ac und (\pm)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan), die bislang nur im mg-Bereich isoliert werden konnten und zur Ermittlung weiterer, möglicherweise noch nicht bekannter hochchlorierter Toxaphenkomponenten, das Chlorierungsgemisch 1:11 von 2-exo,10-Dichlorbornan bereitgestellt.

Herstellung der Chlorierungsgemische 1:5, 1:7 und 1:11 von 2-exo,10-Dichlorbornan und 1:4.5 von 2-exo,10,10-Trichlorbornan

Jeweils 12.36g (0.06Mol) 2-exo,10-Dichlorbornan bzw. 12g (0.05Mol) 2-exo,10,10-Trichlorbornan, gelöst in je 170ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden unter den bereits erwähnten photolytischen Bedingungen mit definierten Chlorgasmengen (Einleitungsgeschwindigkeit: 20ml/min) umgesetzt. Nach Beendigung der Chlorierung wurden die Reaktionslösungen noch 30min unter Bestrahlung weitergerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Tabelle 18 faßt die wesentlichen Parameter zusammen:

Ausgangsverbindung	Chlorierungsgemisch	Eingeleitete Chlorgasmenge	Entstandene Gemischmenge
2-exo,10-DCB	1:5	6720ml (0.30Mol)	22.69g
2-exo,10-DCB	1:7	9408ml (0.42Mol)	25.15g
2-exo,10-DCB	1:11	14784ml (0.66Mol)	30.05g
2-exo,10,10-TCB	1:4.5	5040ml (0.23Mol)	23.24g

Tab. 18: Parameter zur Herstellung der Chlorierungsgemische von 2-exo,10-Di- (DCB) und 2-exo,10,10-Trichlorbornan (TCB)

4.3.2 Photolytische Chlorierung von 2,2-Dichlorbornan und Charakterisierung der resultierenden Gemische

Analog zu den beiden Ausgangsstoffen 2-exo,10-Dichlorbornan und 2-exo,10,10-Trichlorbornan wurden 5.2g (0.025Mol) 2,2-Dichlorbornan der schrittweise durchgeführten photolytischen Chlorierung unterworfen (siehe Kap. 4.3.1). Von den entstandenen Gemischen der einzelnen Chlorierungsstufen, beginnend bei einem Ausgangsprodukt/Cl₂-Verhältnis von 1:1 bis zur erschöpfenden Chlorierung von 1:11, wurden ebenfalls GC/MS-EI- und -NCI-Messungen durchgeführt, die wiederum im Vergleich mit technischem Toxaphen zu einer Zuordnung von Toxapheninhaltsstoffen führen sollten.

Abbildung 33 zeigt die GC/MS-EI-Chromatogramme der einzelnen Chlorierungsstufen (1:2 bis 1:11) im Vergleich zu technischem Toxaphen.

Ebenso wie bei den anderen beiden Ausgangsstoffen verschieben sich die Peakmuster der resultierenden Gemische, entsprechend des Chlorierungsgrades, mit steigendem Chlorgehalt zu höheren Retentionszeiten. Die Anzahl der Einzelkomponenten nimmt dagegen allerdings mit steigendem Chlorgehalt nicht ab. Gegenteiliges ist der Fall. Zum einen ändert sich die Produktzusammensetzung der Gemische ab Chlorierungsstufe 1:7 nicht mehr, d.h. zwischen Stufe 1:7 und 1:11 findet lediglich nur eine Intensitätsverschiebung der Peaks zu höheren Retentionszeiten statt. Zum anderen zeigen die Gemische der niedrigeren Chlorierungsstufen (1:2 bis 1:5) ein weniger komplexes Peakmuster und damit weniger Einzelkomponenten, als die höheren Chlorierungsstufen. Im Gemisch der Stufe 1:4 beispielsweise befindet sich eine Hauptkomponente deren Flächenanteil im Chromatogramm über 30% beträgt. Somit verläuft photolytische Chlorierung von 2,2-Dichlorbornan gerade im niedrigeren Chlorierungsbereich selektiver, als bei 2-exo,10-Dichlorbornan und 2-exo,10,10-Trichlorbornan.

Durch Vergleich der Retentionszeiten der einzelnen entstandenen Verbindungen in den GC/MS-EI-Chromatogrammen und deren zugehörigen Fragmentierungsmuster in den MS-EI-Spektren mit den Komponenten des technischen Toxaphens, konnten allerdings keine Verbindungen aus den Chlorierungsgemischen als Toxapheninhaltsstoffe zugeordnet werden. Die Verbindungen liegen zwar im gleichen Retentionszeitbereich wie Toxaphenkomponenten, unterscheiden sich aber im Fragmentierungsmuster der MS-EI-Spektren. Nahezu alle Verbindungen bilden einen Basepeak der Masse $m/z=135$, ein Massenfragment, welches bei Toxapheninhaltsstoffen nie, geschweige denn in dieser Intensität, auftritt.

Als zusätzliche Kontrolle, vor allem aber zur Bestimmung des Chlorierungsgrades (siehe: Kap. 2.4.2 und 4.6.3.1) der bei der Chlorierung gebildeten Substanzen (siehe Numerierung in Abb. 33), wurden parallel GC/MS-NCI-Messungen mit folgendem Resultat durchgeführt:

Verbindungen	Chlorierungsgrad
A1-A3	Tetrachloridivate
A4-A10, A12	Pentachloridivate
A11, A13-A16, A18-A20, A23	Hexachloridivate
A17, A21, A22, A24-A27	Heptachloridivate
A28-A33, A35-A37	Octachloridivate
A34, A38-A48	Nonachloridivate

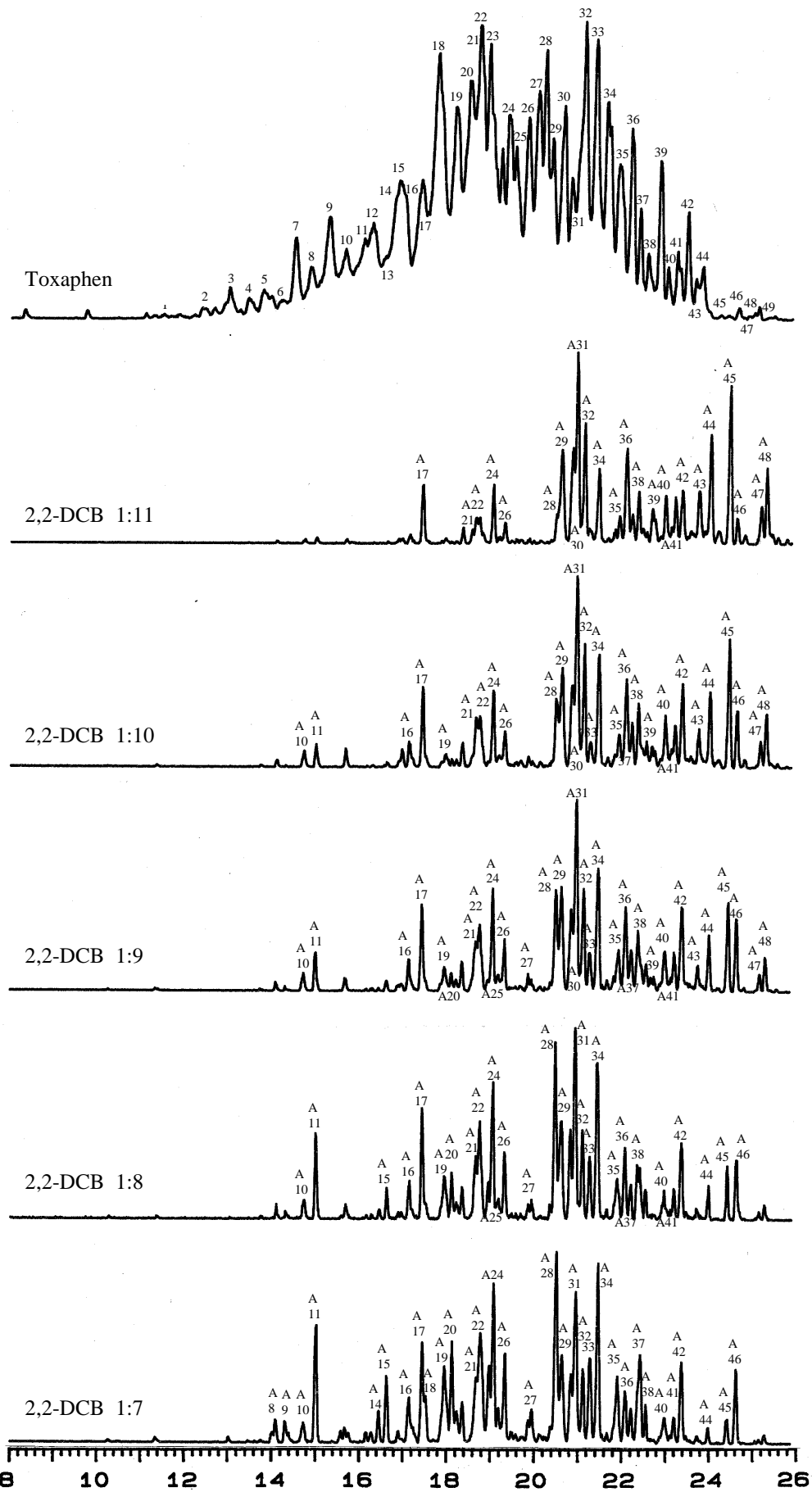


Abb. 33: GC/MS-EI-Chromatogramme der bei der schrittweise durchgeführten Photochlorierung von 2,2-Dichlorbornan erhaltenen Chlorierungsgemische im Vergleich zu technischem Toxaphen

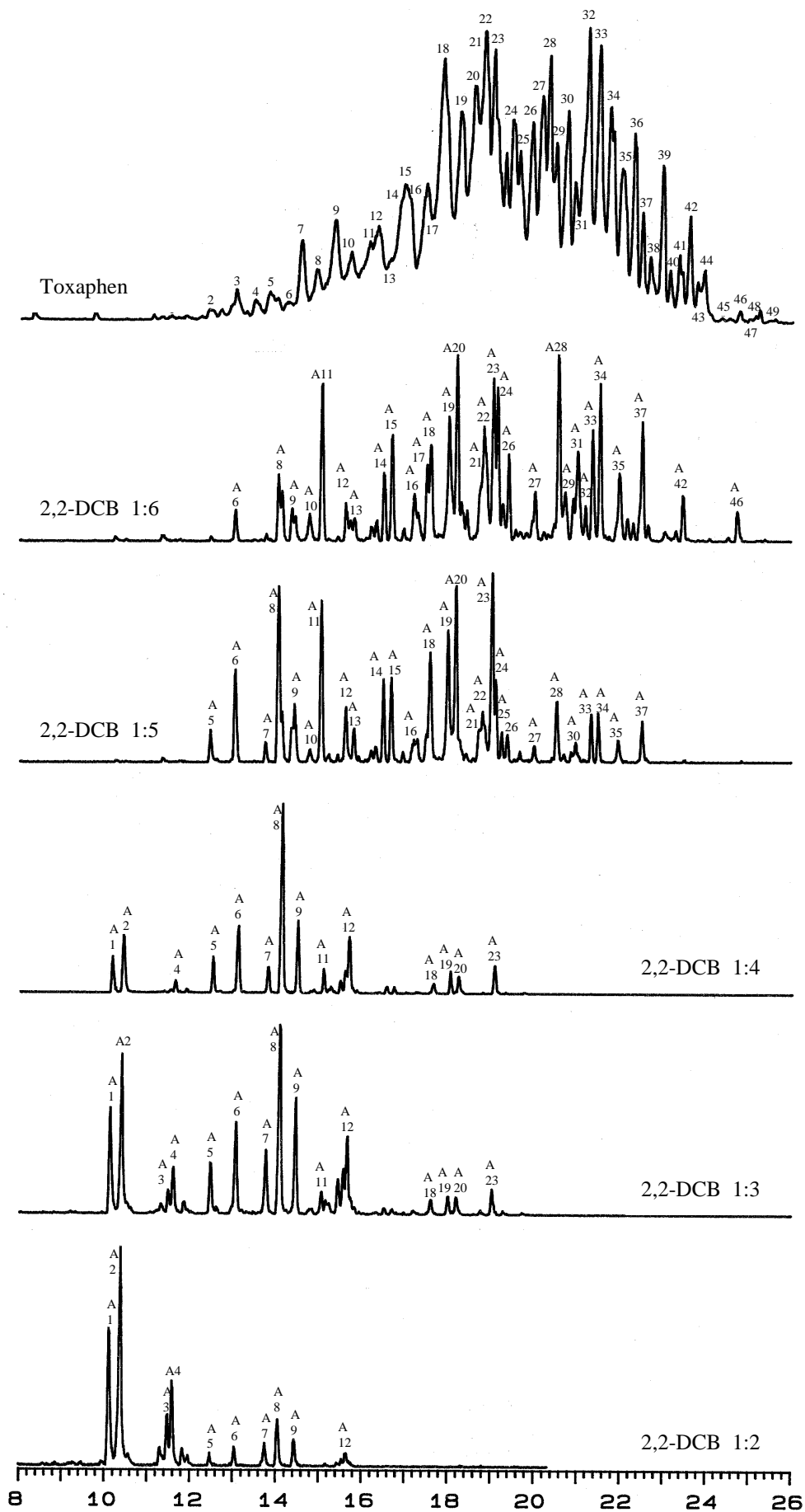


Abb. 33: GC/MS-EI-Chromatogramme der bei der schrittweise durchgeführten Photochlorierung von 2,2-Dichlorbornan erhaltenen Chlorierungsgemische im Vergleich zu techn. Toxaphen (Forts.)

Bei allen Derivaten handelt es sich, aufgrund der gebildeten Massen der M^+ - bzw. der $[M-Cl]^+$ -Ionen in den MS-NCI-Spektren, um gesättigte Verbindungen. Ebenso wie bei der Photochlorierung von 2-exo,10-Dichlorbornan und 2-exo,10,10-Trichlorbornan, kann es sich bei den Verbindungen entweder um chlorierte Bornane oder, was man nicht ausschließen kann, um chlorierte Dihydrocamphene, die sich massenspektroskopisch kaum von Bornanen unterscheiden lassen, handeln. Da aber keine dieser Verbindungen als Toxaphenkomponente zugeordnet werden kann, muß eine strukturelle Begebenheit, d.h. eine bestimmte Chlorsubstitution, vorliegen, die bei Toxapheninhaltsstoffen nicht auftritt. Eine genaue Strukturaufklärung dieser Substanzen ist allerdings erst mit der Isolierung und anschließenden Untersuchungen mit weiteren analytischen Methoden, wie NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse möglich. Aus diesem Grund wurden für die später folgende säulenchromatographische Trennung die Chlorierungsgemische 1:4 und 1:11 in größerem Maßstab hergestellt.

Herstellung der Chlorierungsgemische 1:4 und 1:11 von 2,2-Dichlorbornan

Jeweils 10.4g (0.05Mol) 2,2-Dichlorbornan, gelöst in je 170ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden unter den bereits erwähnten photolytischen Bedingungen mit definierten Chlorgasmengen (Einleitungsgeschwindigkeit: 20ml/min) umgesetzt. Nach Beendigung der Chlorierung wurden die Reaktionslösungen noch 30min unter Bestrahlung weitergerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Tabelle 19 faßt die wesentlichen Parameter zusammen:

Ausgangsverbindung	Chlorierungsgemisch	Eingeleitete Chlorgasmenge	Entstandene Gemischmenge
2,2-DCB	1:4	4480ml (0.20Mol)	14.52g
2,2-DCB	1:11	12320ml (0.55Mol)	21.25g

Tab. 19: Parameter zur Herstellung der Chlorierungsgemische von 2,2-Dichlorbornan (DCB).

4.4 Isolierung von Einzelsubstanzen

Zur Isolierung von Einzelsubstanzen, insbesondere der zugeordneten Toxaphenkomponenten, aus den bereitgestellten Chlorierungsgemischen, wurde als geeignetes Trennverfahren die Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als mobile Phase eingesetzt. Dieses chromatographische Trennverfahren zeichnet sich zum einen durch die Leistungsfähigkeit größere Substanzmengen zu trennen und zum anderen durch die kostengünstige Durchführung aus. Auf den Einsatz extrem langer Säulen mit einem großen Durchmesser, wie sie von Arbeitsgruppen in der Vergangenheit zur Isolierung von Toxaphenkomponenten verwendet wurden, wurde allerdings verzichtet. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Durchführung der Säulenchromatographie unter Benutzung dieser Art von Säulen zu zeitaufwendig ist und die Verluste durch Adsorption an der stationären Phase, vor allem bei polaren Verbindungen, die lange in der Säule verweilen zu hoch sind. HAINZL, 1994, verwendete beispielsweise zur Trennung von 10g seines bestrahlten Toxaphengemisches eine 170x5cm Glassäule, gefüllt mit 1.8kg Kieselgel, sammelte insgesamt 1650 Fraktionen bei einer Dauer von 20 Tagen und mußte einen Verlust von über 40% durch Adsorption hinnehmen. In den erhaltenen Fraktionen fand zudem nur eine Anreicherung weniger Substanzen auf 20-50% statt, so daß zur weiteren Auftrennung die Durchführung einer kostenintensiven präparativen HPLC, in manchen Fällen sogar eine zusätzliche Nachtrennung durch semi-präparative HPLC, notwendig war. Letztendlich isolierte er 25 Einzelverbindungen einer Reinheit von 80-99% in einer bescheidenen Ausbeute von 2-38mg. Um eine schnellere Isolierung einzelner Komponenten und um höhere Ausbeuten zu erreichen, erfolgte daher in dieser Arbeit eine Optimierung der Säulenchromatographie. Hierzu wurden die Chlorierungsgemische zuerst vortrennt und die erhaltenen weniger komplexen Fraktionen danach, entsprechend ihrer Polarität, durch Kombination unterschiedlicher Säulen weitergetrennt (BEHR ET AL., 1998).

Als geeignete Vortrennung erwies sich dabei die schon zur Aufreinigung von cis- und trans-10-Chlorcamphen und 2,10,10-Trichlorbornan (siehe Kap. 4.2.2) verwendete Kieselgel-Filtration. Je nach Menge des zu trennenden Chlorierungsgemisches (14.52-30.05g) wurden Glassäulen der Dimensionen 15x4cm bis 30x4cm benutzt, die mit trockenem Kieselgel (120g bis 240g) gefüllt waren und deren unteres Ende mit Glaswolle und Seesand vor Kieselgelverlust geschützt wurde. Die zähflüssigen Gemische wurden mit Hilfe einer Glaspipette auf das Kieselgel gegeben und nach dem Einsickern mit Petrolether 40-60°C eluiert. Bei einer Eluationsgeschwindigkeit von 7ml/min wurden Fraktionen à 25ml unter Verwendung eines automatischen Fraktionsammlers aufgefangen und gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung überprüft. Gegen Ende der Kieselgel-Filtration wurden der mobilen Phase 30% Dimethylether zugesetzt um die polarsten noch am Kieselgel hafteten Substanzen zu eluieren. Fraktionen mit ähnlicher Zusammensetzung wurden zu Hauptfraktionen für die später erfolgende säulenchromatographische Weitertrennung vereinigt und vom Laufmittel befreit. Aufgrund der geringen Menge an Kieselgel und der hohen Eluationsgeschwindigkeit konnte die Filtration innerhalb eines Tages durchgeführt werden. Die größten Vorteile dieses Vortrennungsverfahrens lagen aber darin, daß die komplexen Chlorierungsgemische, die zum Teil über 25 Einzelsubstanzen enthielten, vereinfacht wurden. Die, je nach Chlorierungsgemisch, gebildeten drei bis fünf Hauptfraktionen mengenmäßig sehr viel geringer als das ursprüngliche Gemisch vorlagen und somit bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Trennung auf sehr lange Säulen mit hohem Durchmesser und damit verbundenen großen Menge an stationärer Phase, deren Laufzeit erfahrungsgemäß über 20 Tage beträgt, verzichtet werden konnte. Eine Trennung von polaren und unpolaren Komponenten stattfand, wobei sich die Unpolaren in den ersten, die Mittelpolaren in den mittleren und die Polarsten in der mit Ether eluierten

letzten Hauptfraktion befanden. Bei zwei Hauptfraktionen der Chlorierungsgemische 2-exo,10-Dichlorbornan 1:7 und 1:11 kristallisierten sogar zwei Toxaphenkomponenten in größeren Mengen aus und lagen nach Umkristallisieren aus n-Hexan in einer Reinheit von >95% vor (1:7: Komponente 22; 1:11: Komponente 44).

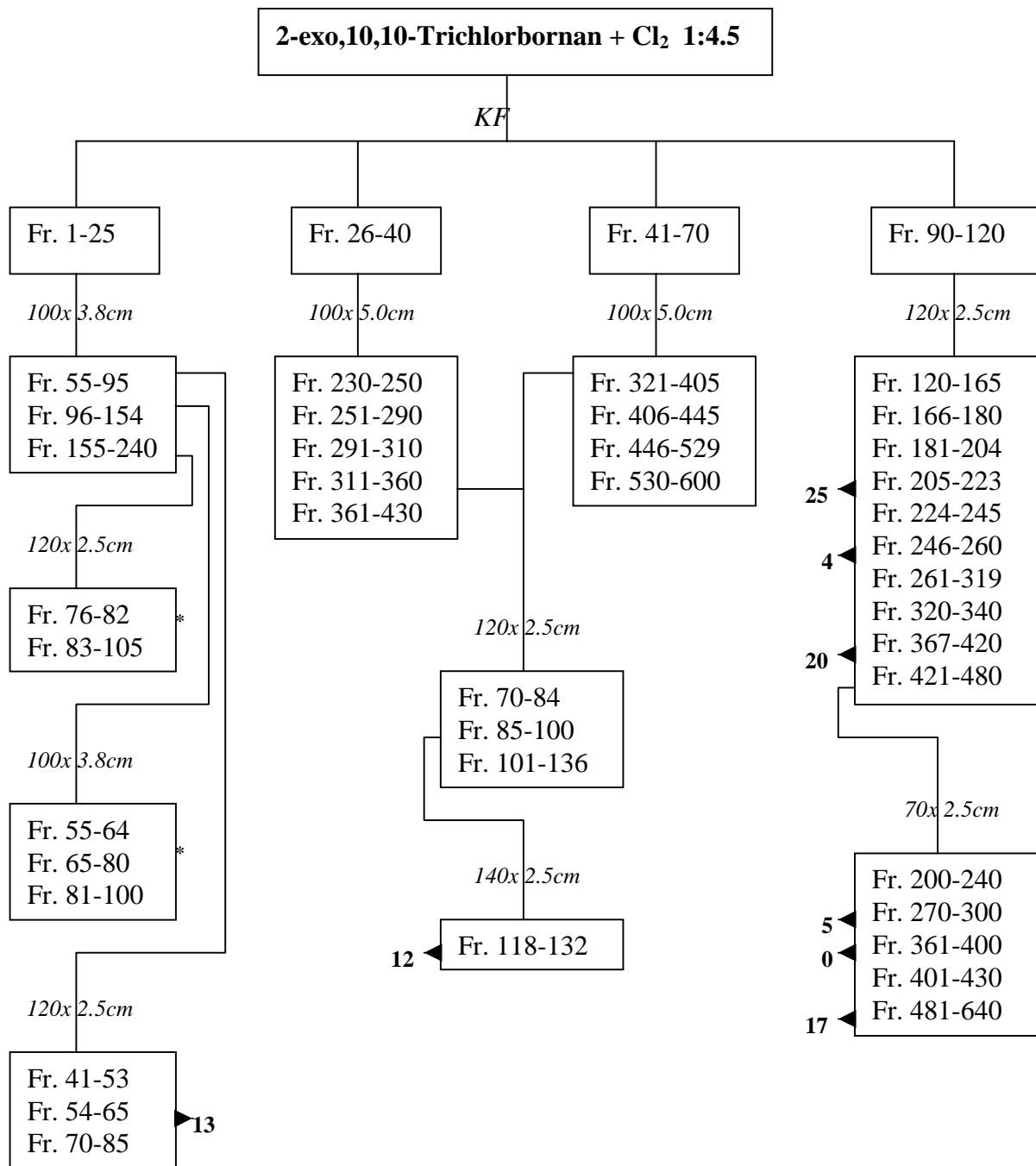
Die weitere Auftrennung der Hauptfraktionen zur Gewinnung einzelner Komponenten erfolgte gemäß ihrer Polarität und der Menge durch die Wahl der geeigneten Säule:

Die mit Ether eluierten polaren Hauptfraktionen wurden aufgrund ihrer hohen Adsorptionsaffinität an Kieselgel mit Säulen der Dimensionen 70x2.5cm bis 120x2.5cm, je nach Komplexität und Menge, getrennt. In den meisten Fällen führte die einmalige Durchführung der Säulenchromatographie schon zur Isolierung von Einzelkomponenten.

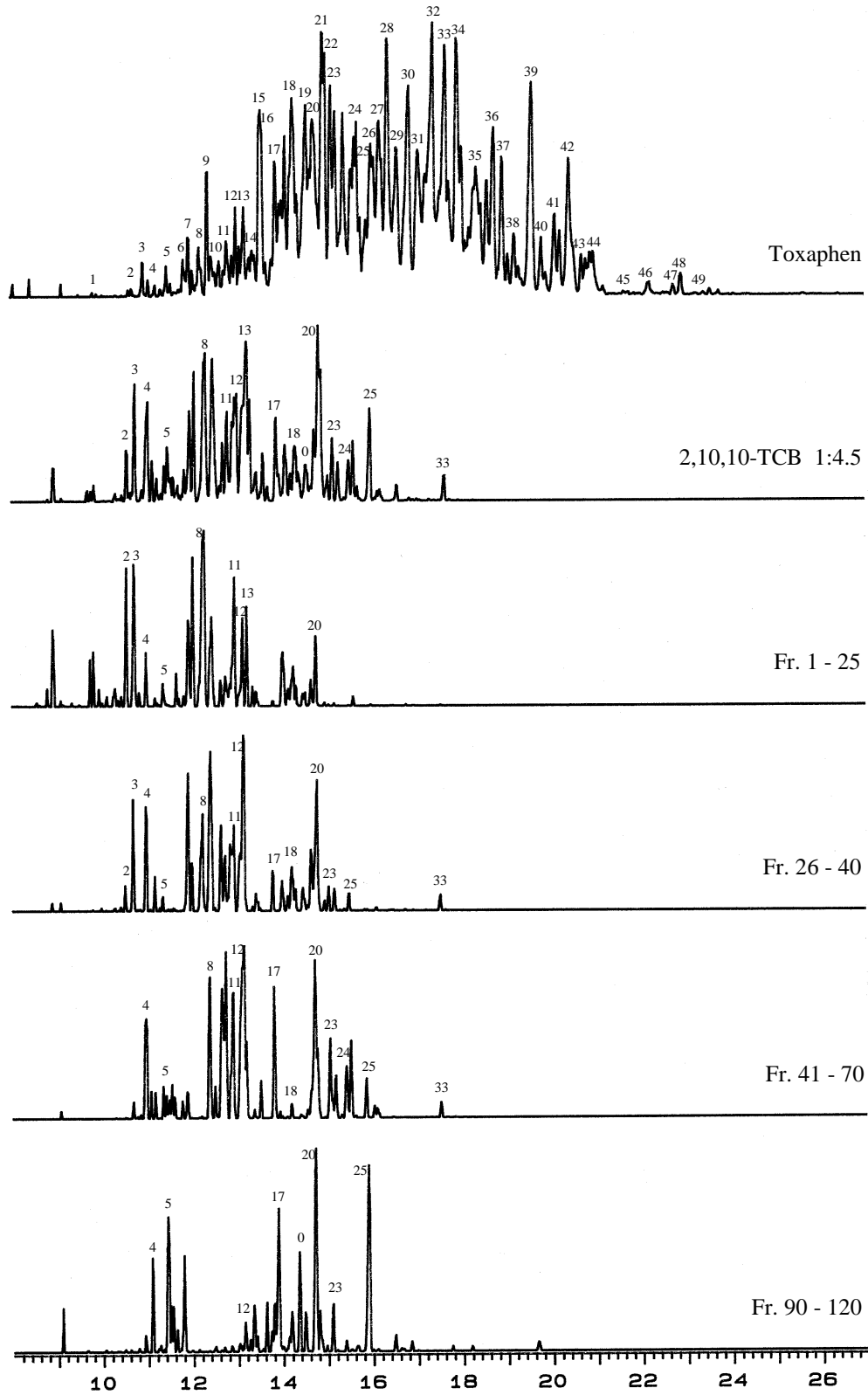
Zur Trennung der mittelpolaren und unpolaren Hauptfraktionen, die wenig bzw. kaum an Kieselgel adsorbieren und somit recht schnell eluierten, wurden in der Regel Säulen der Größenordnung 120x2.5cm bis 150x2.5cm verwendet. Ausnahmen fanden nur bei der zu allererst durchgeführten Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10,10-Trichlorbornan 1:4.5 statt, bei der teilweise Säulen mit größerem Durchmesser eingesetzt wurden. Zur Isolierung einzelner Komponenten mußten hier allerdings aufgrund der geringen Adsorptionsaffinität größtenteils mehrere Durchläufe in Kauf genommen werden, was aber wegen der schnellen Elution und der Wiederverwendbarkeit der Säulen keinen besonders hohen Zeit- bzw. Kostenaufwand darstellte.

Eine Übersicht über die durchgeführten säulenchromatographischen Trennungen der einzelnen Chlorierungsgemische zeigen die Schaubilder auf den folgenden Seiten. Die einzelnen Parameter befinden sich im Anhang. Nach jedem Schaubild befinden sich zum besseren Überblick die GC-MS-EI-Chromatogramme von technischem Toxaphen, des zu trennenden Chlorierungsgemisch und der daraus durch Kieselgel-Filtration entstandenen Hauptfraktionen.

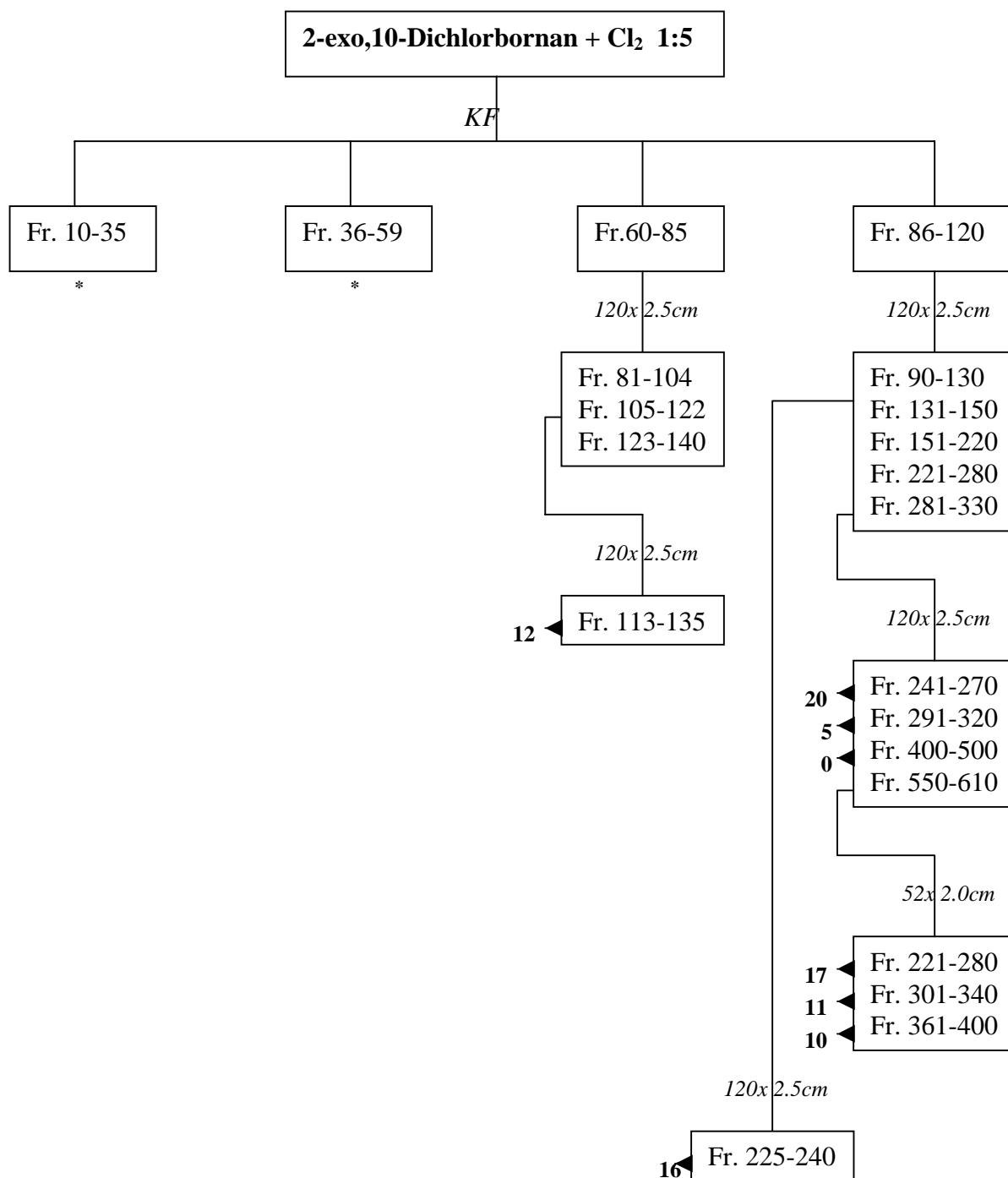
4.4.1 Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10,10-Trichlorbornan 1:4.5



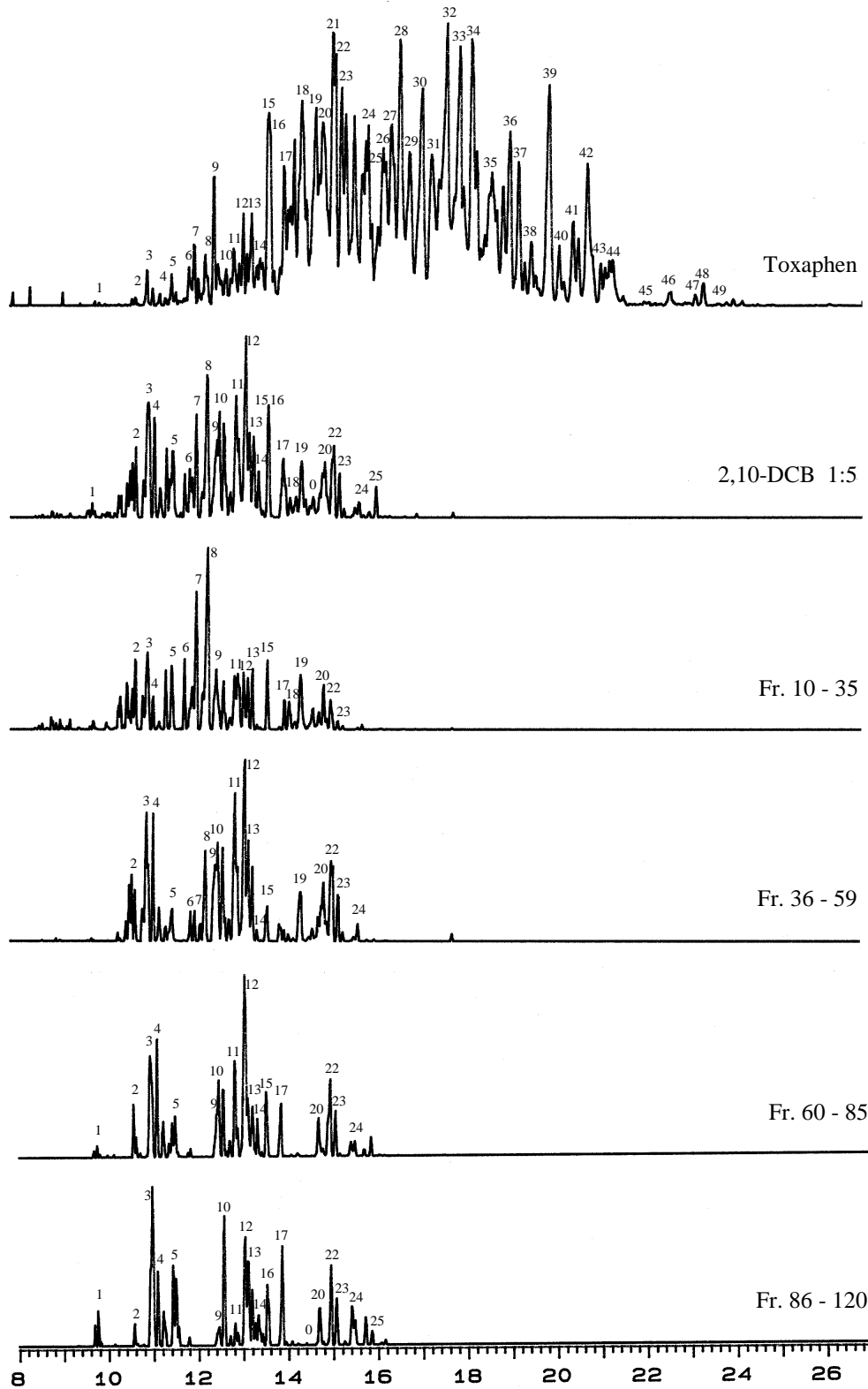
* keine Auftrennung möglich



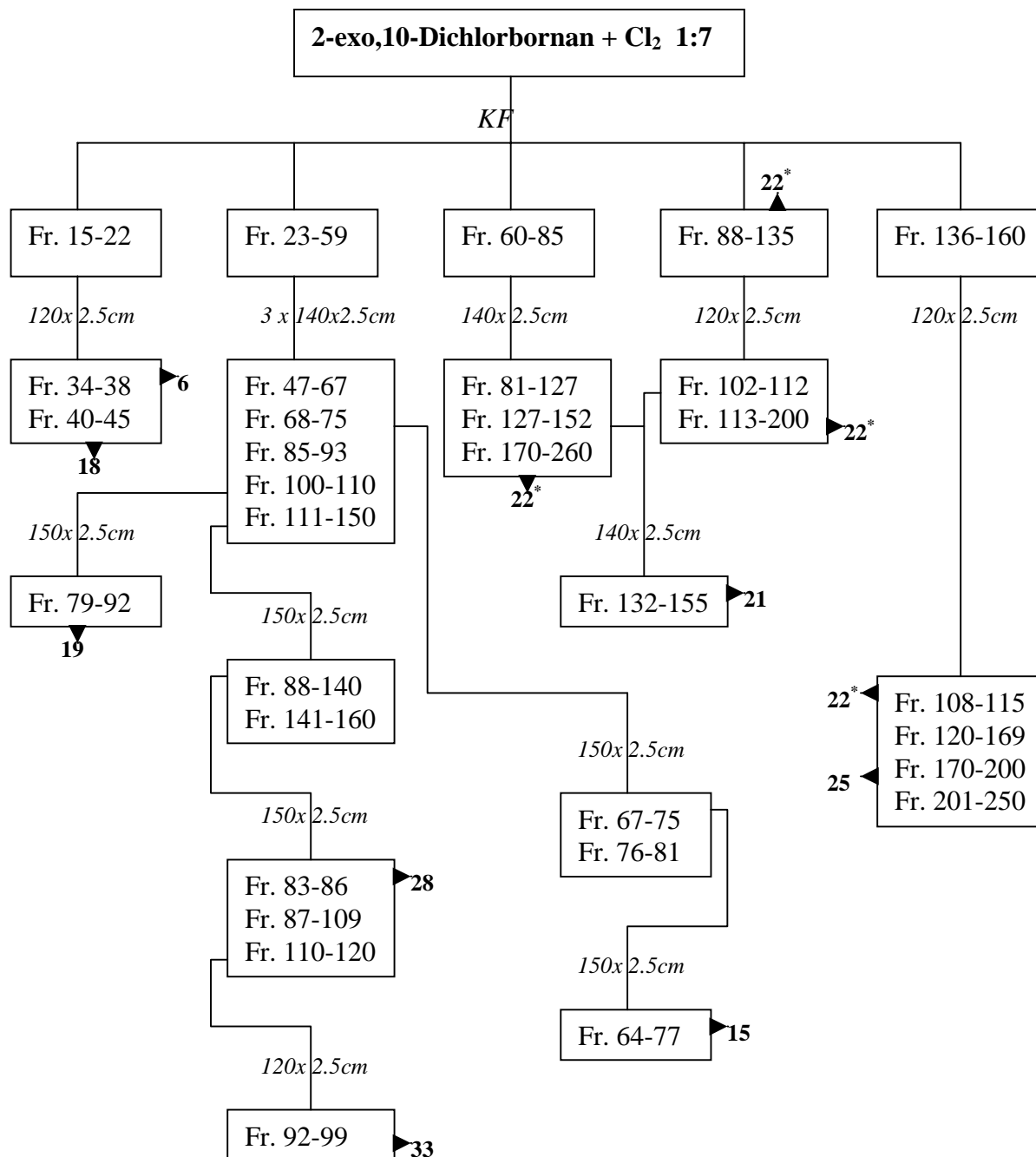
4.4.2 Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:5



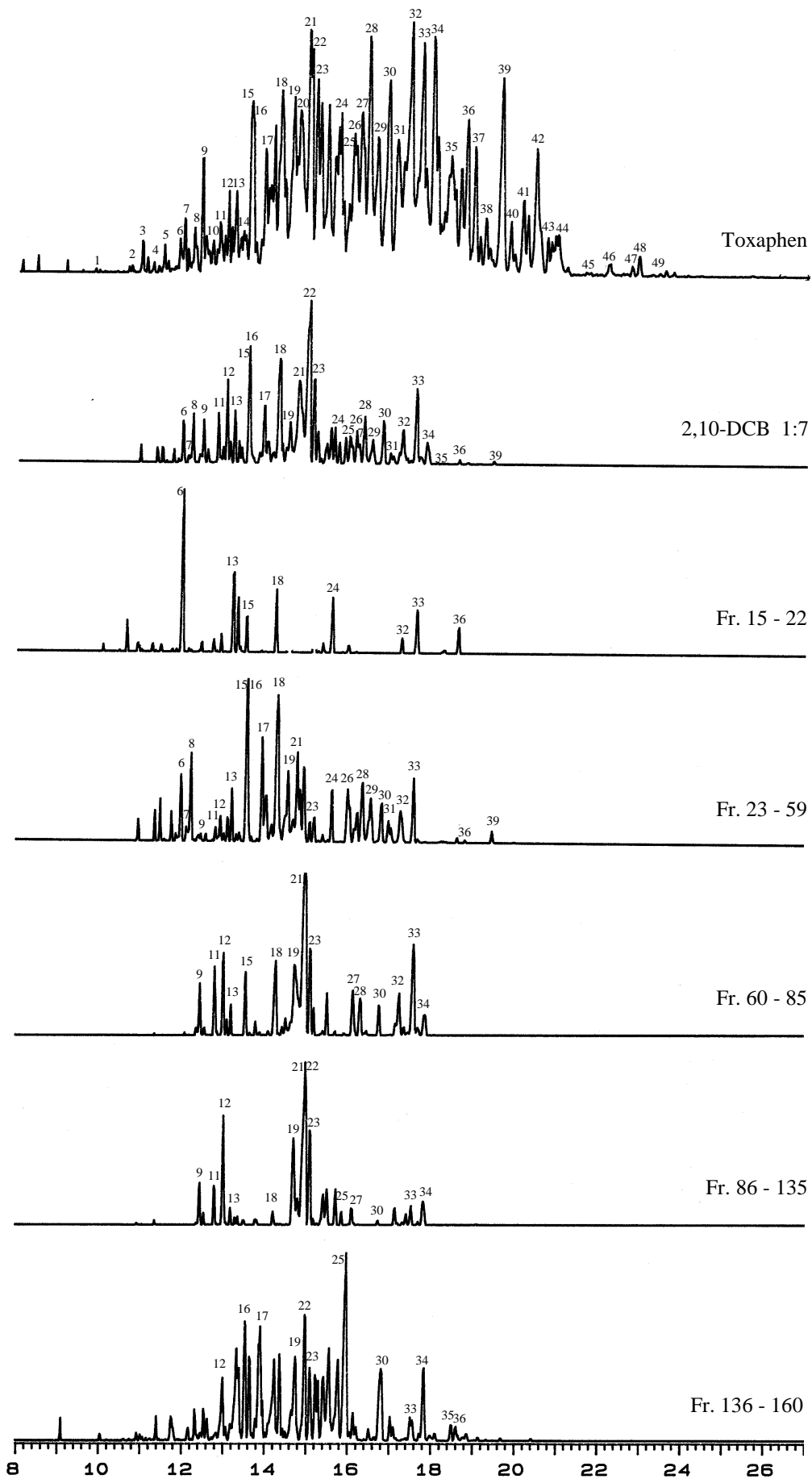
* keine Auftrennung möglich



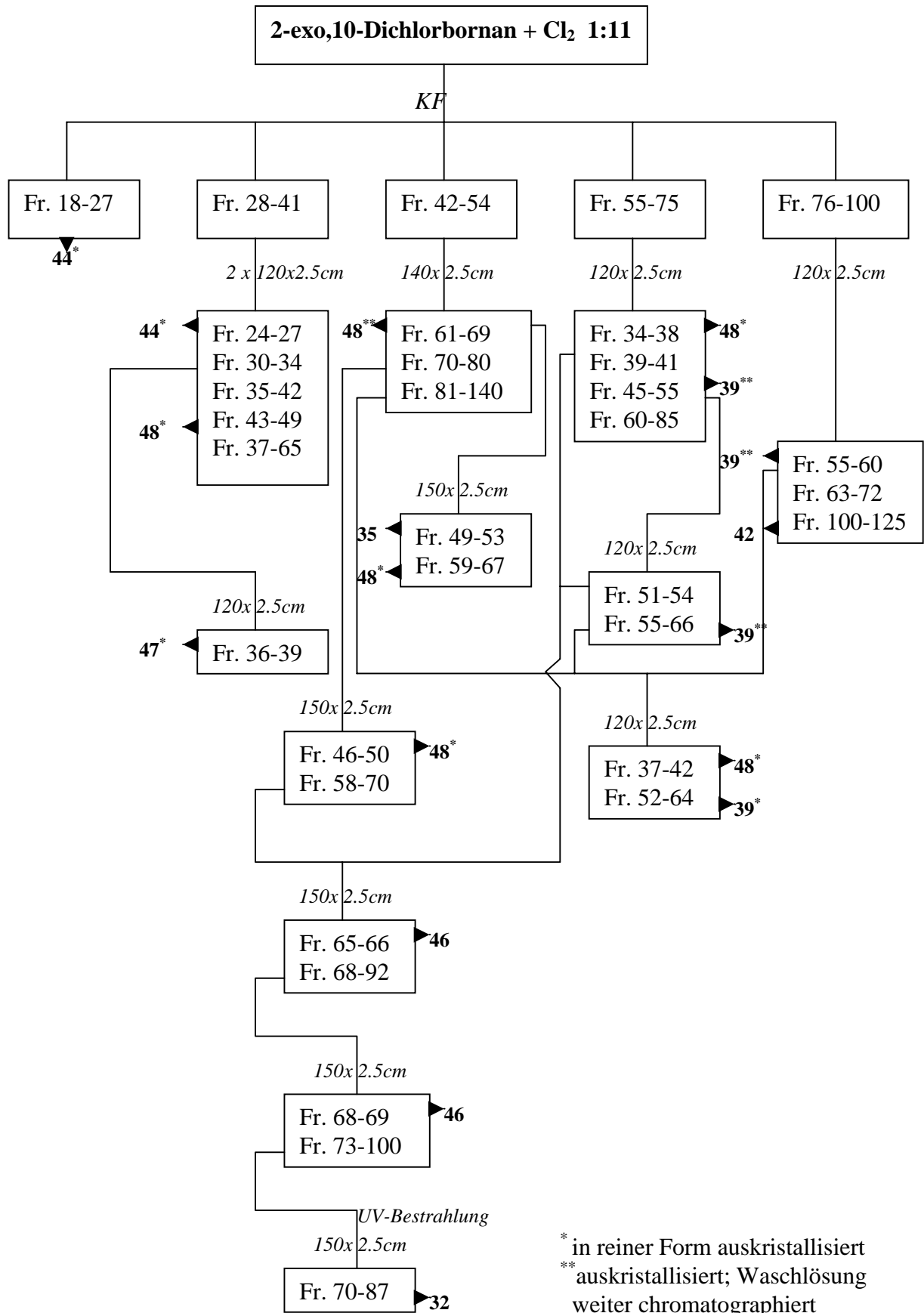
4.4.3 Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:7

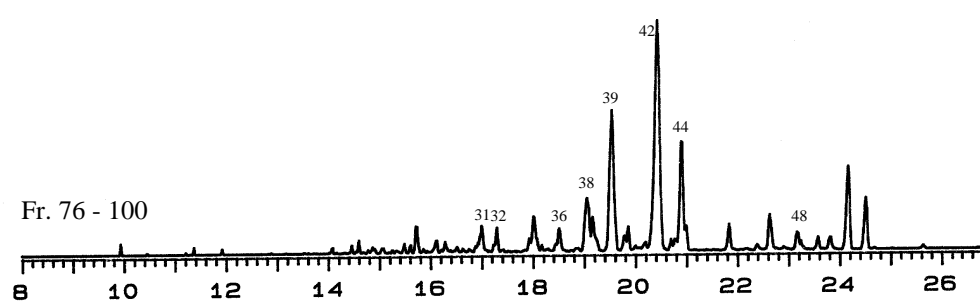
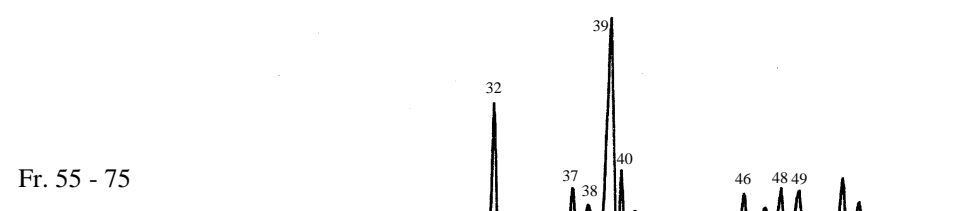
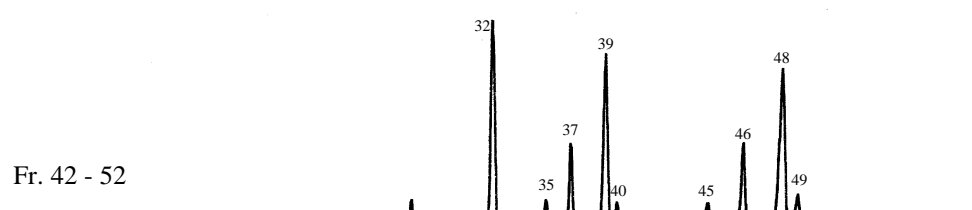
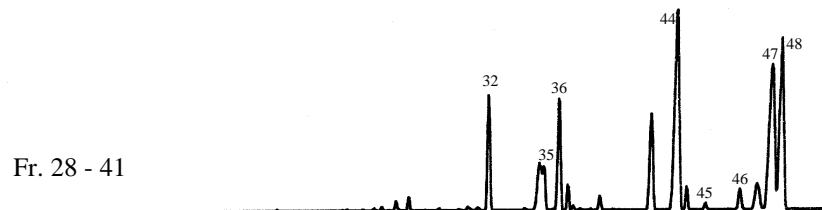
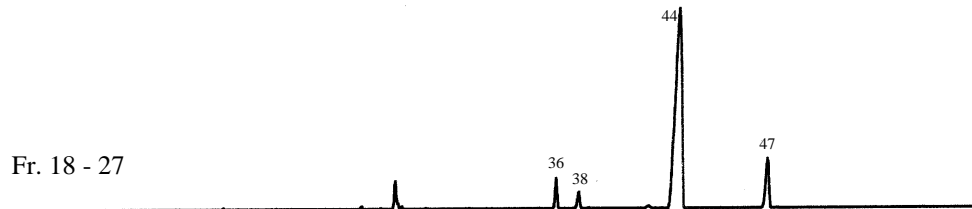
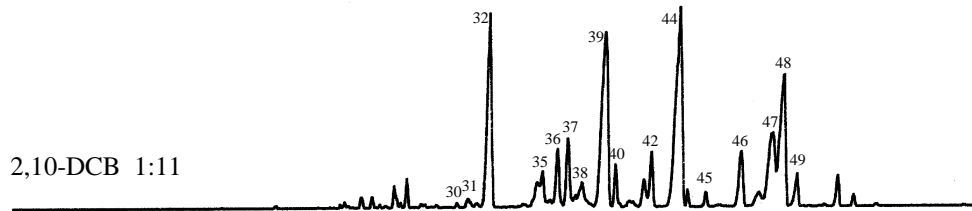
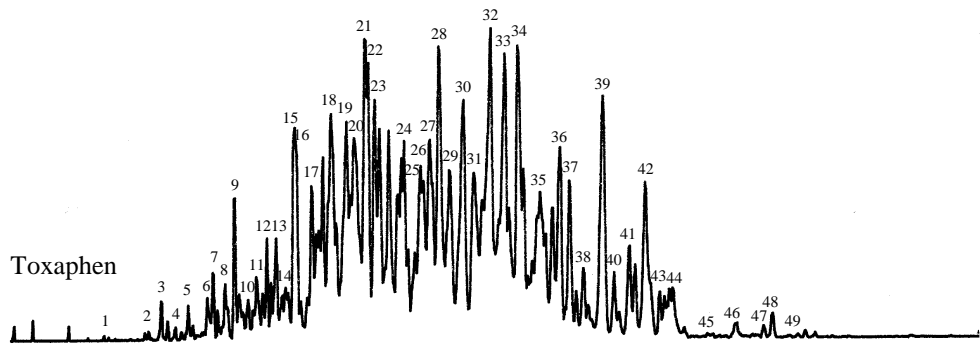


* in reiner Form auskristallisiert

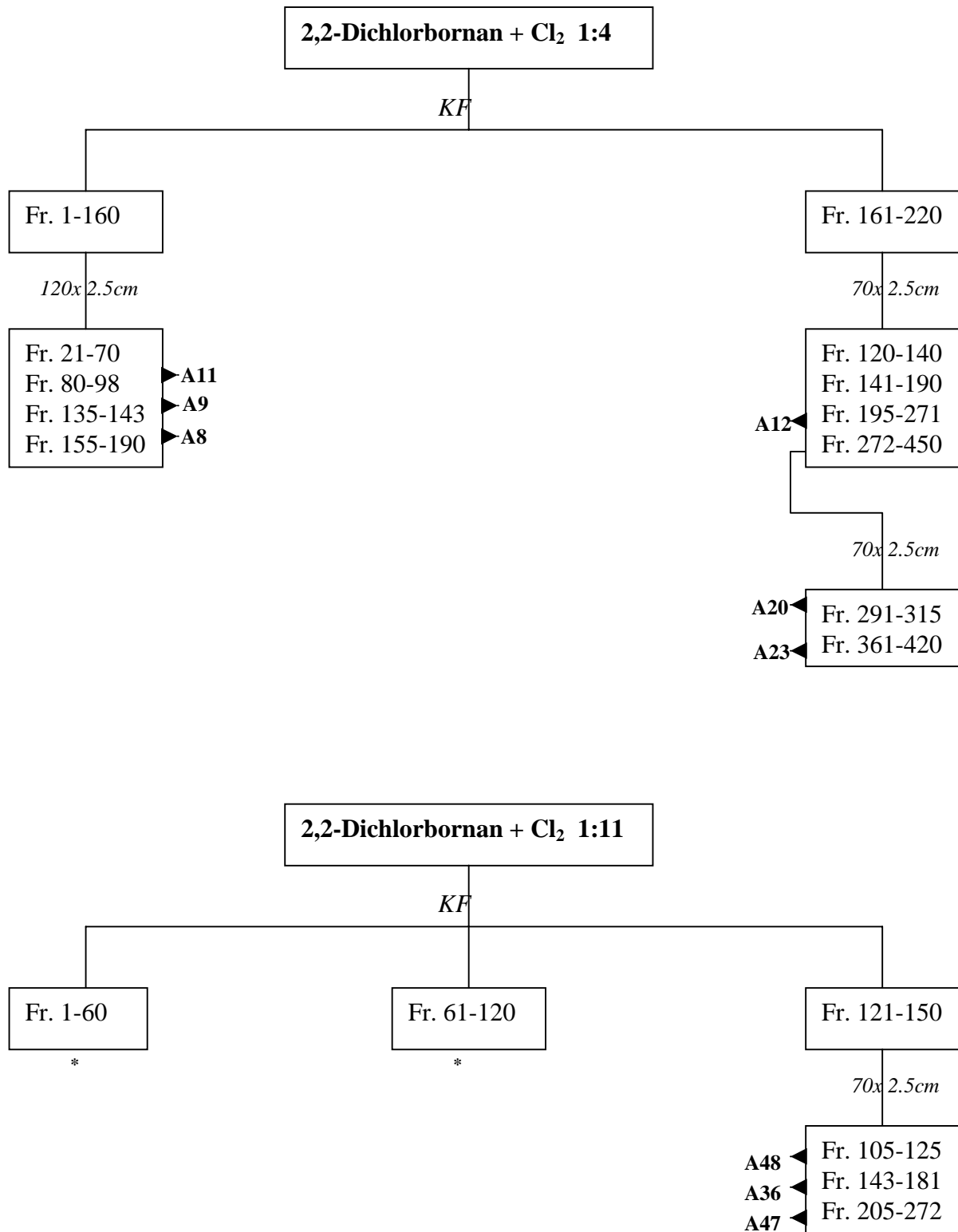


4.4.4 Säulenchromatographische Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:11

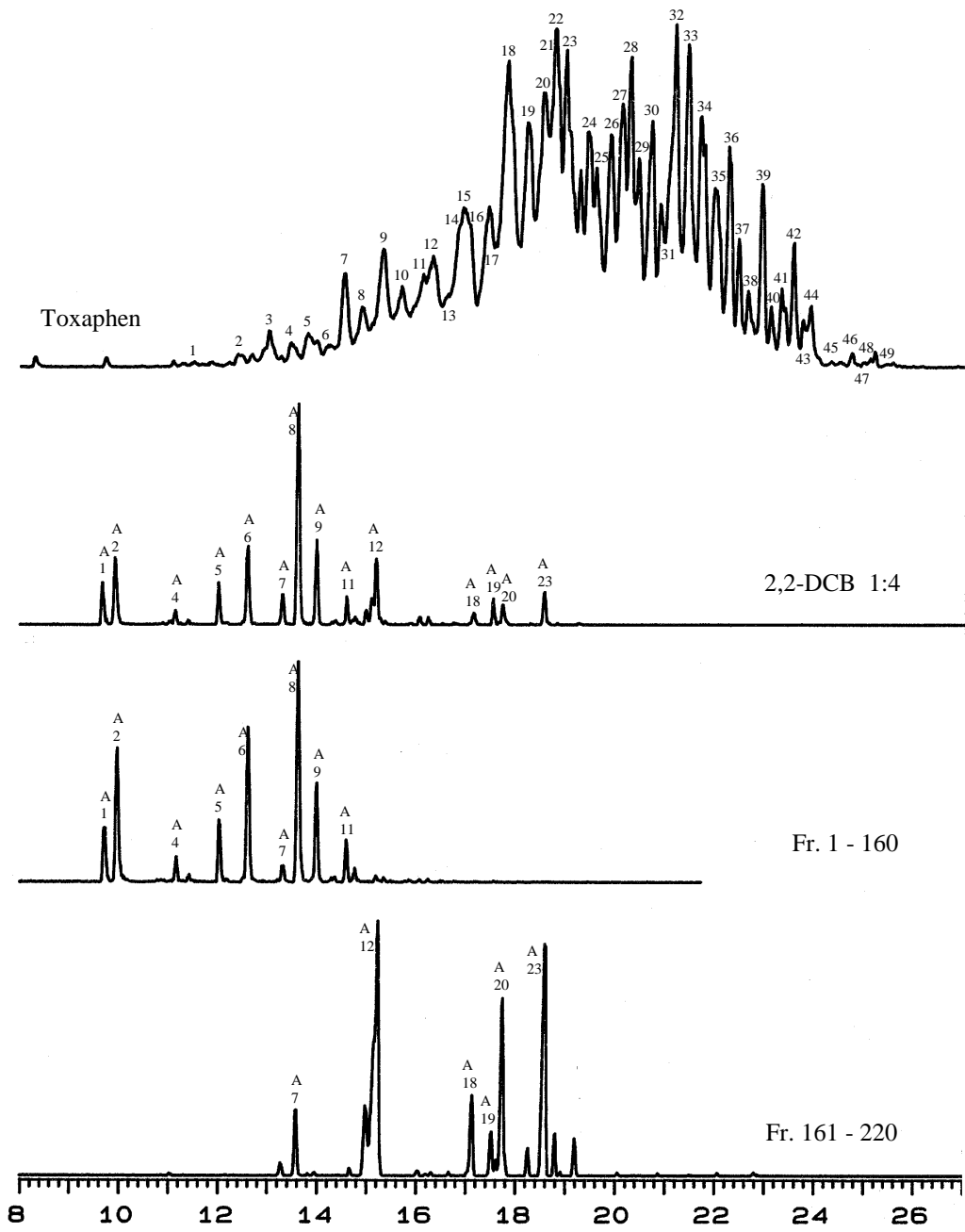


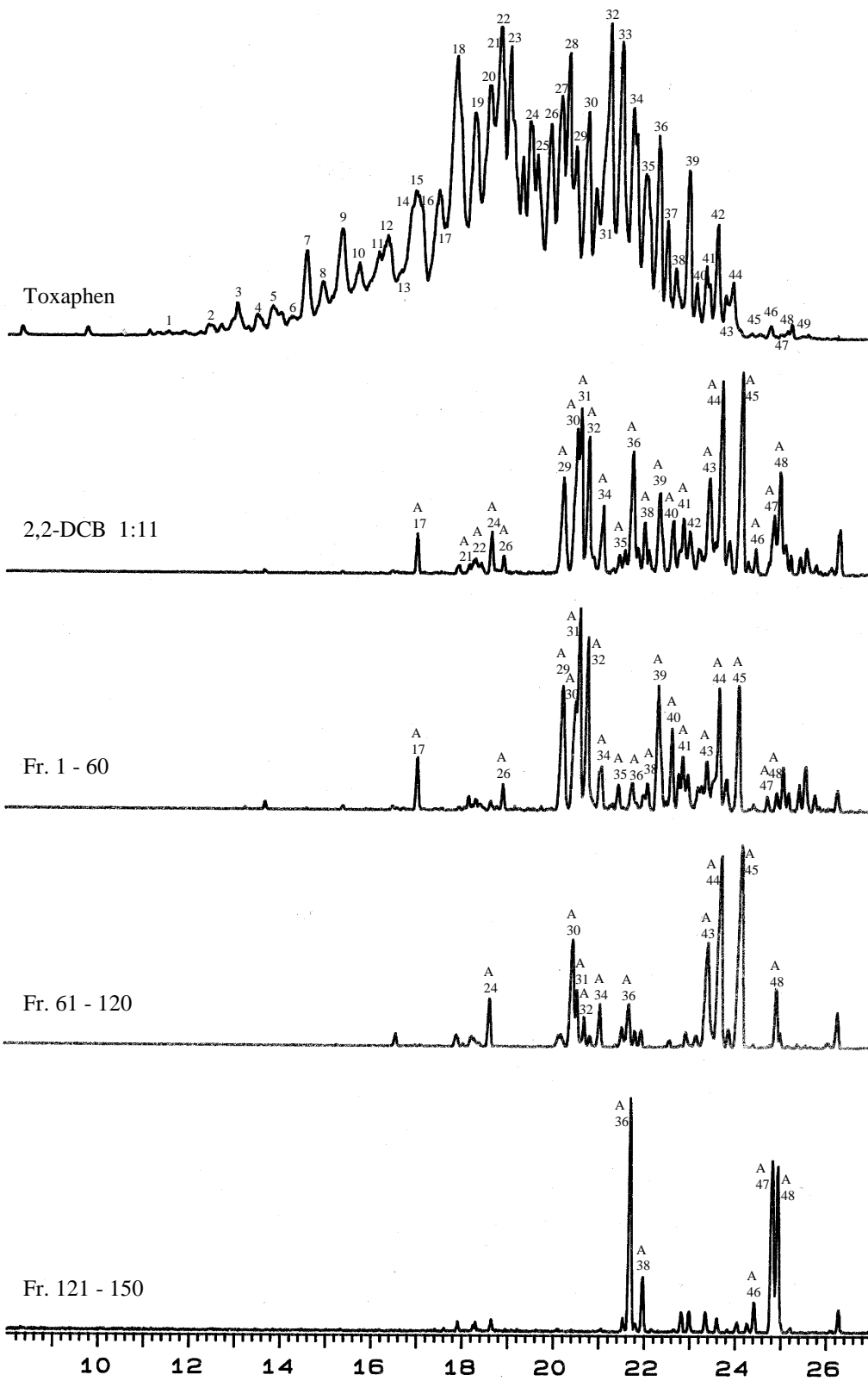


4.4.5 Säulenchromatographische Trennung der Chlorierungsgemische 2,2-Dichlorbornan 1:4 und 1:11



* keine Auftrennung möglich





4.5 Resultat der chromatographischen Trennungen

Insgesamt konnten 36 unterschiedliche Substanzen in Ausbeuten von 20-2331mg, deren Reinheiten von 65 bis über 99% (GC/MS-EI) variierten, isoliert werden. Teilweise kristallisierten die Substanzen aus den eingeeengten säulenchromatographischen Fraktionen in hohen Reinheiten aus und konnten durch einmalige Umkristallisierung aus n-Hexan, bzw. aus Dichlormethan bei den polareren Verbindungen, in nahezu reiner Form erhalten werden. Bei den restlichen Substanzen konnte dagegen, trotz mehrmalig durchgeführter Säulenchromatographie und Umkristallisation kein höherer Reinheitsgrad erreicht werden.

Aus den Chlorierungsgemischen von 2-exo,10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan konnten 26 der 49 in Kapitel 4.3.1 zugeordneten Toxaphenkomponenten isoliert werden. Einige dieser Komponenten konnten dabei gleichzeitig aus den Gemischen beider Ausgangsverbindungen erhalten werden, ein Beweis dafür, daß tatsächlich teilweise identische Verbindungen bei der Chlorierung entstehen, deren gemeinsames Strukturmerkmal eine CHCl_2 -Gruppe in C-10-Position des Bornan- bzw. Dihydrocamphengerüsts sein muß. Zusätzlich wurde eine identische Substanz (Verb.0) aus den Chlorierungsgemischen 2-exo,10-Dichlorbornan 1:5 und 2-exo,10,10-Trichlorbornan 1:4.5 isoliert, die allerdings im technischen Toxaphen nicht nachzuweisen ist. Gleiches gilt für die übrigen neun Verbindungen (Verb.A8 bis A48), die aus den Chlorierungsgemischen von 2,2-Dichlorbornan stammen.

In Tabelle 20 sind alle 36 isolierten Substanzen mit Angaben ihrer Ausbeute, Reinheitsgrad Chlorierungsgrad und Isolierungsursprung aufgelistet. Die Bezeichnungen richten sich nach der in Kap. 4.3.1 und 4.3.2 erfolgten Numerierung.

Substanz	Cl-Atome*	Isolierungsursprung	Menge [mg]	Reinheit [%]**
Komp. 4	5	2-exo,10,10-TCB 1:4.5	83	81
Komp. 5	5	2-exo,10-DCB 1:5	61	72
		2-exo,10,10-TCB 1:4.5	67	95
Komp. 6	7	2-exo,10-DCB 1:7	98	85
Komp. 10	5	2-exo,10-DCB 1:5	23	73
Komp. 11	5	2-exo,10-DCB 1:5	20	88
Komp. 12	6	2-exo,10-DCB 1:5	394	65
		2-exo,10,10-TCB 1:4.5	304	65
Komp. 13	7	2-exo,10,10-TCB 1:4.5	283	69
Komp. 15	7	2-exo,10-DCB 1:7	281	72
Komp. 16	6	2-exo,10-DCB 1:5	315	70
Komp. 17	6	2-exo,10-DCB 1:5	105	97
		2-exo,10,10-TCB 1:4.5	130	99
Komp. 18	8	2-exo,10-DCB 1:7	28	92
Komp. 19	7	2-exo,10-DCB 1:7	306	73
Komp. 20	6	2-exo,10-DCB 1:5	81	70
		2-exo,10,10-TCB 1:4.5	207	99
Komp. 21	7	2-exo,10-DCB 1:7	722	71
Komp. 22	7	2-exo,10-DCB 1:7	543	98
Komp. 25	7	2-exo,10-DCB 1:7	280	69
		2-exo,10,10-TCB 1:4.5	154	87

Komp. 28	8	2-exo,10-DCB 1:7	45	88
Komp. 32	9	2-exo,10-DCB 1:11	1577 (426)	60 (99) ^{***}
Komp. 33	8	2-exo,10-DCB 1:7	90	67
Komp. 35	9	2-exo,10-DCB 1:11	169	69
Komp. 39	9	2-exo,10-DCB 1:11	1906	99
Komp. 42	9	2-exo,10-DCB 1:11	559	86
Komp. 44	10	2-exo,10-DCB 1:11	2331	93
Komp. 46	10	2-exo,10-DCB 1:11	130	72
Komp. 47	10	2-exo,10-DCB 1:11	337	97
Komp. 48	10	2-exo,10-DCB 1:11	969	95
Verb. 0	6	2-exo,10-DCB 1:5 2-exo,10,10-TCB 1:4.5	126 76	75 84
Verb. A8	5	2,2-DCB 1:4	1328	82
Verb. A9	5	2,2-DCB 1:4	266	67
Verb. A11	6	2,2-DCB 1:4	265	72
Verb. A12	5	2,2-DCB 1:4	578	75
Verb. A20	6	2,2-DCB 1:4	176	92
Verb. A23	6	2,2-DCB 1:4	212	80
Verb. A36	8	2,2-DCB 1:11	146	99
Verb. A47	9	2,2-DCB 1:11	259	99
Verb. A48	9	2,2-DCB 1:11	68	99

* Ermittelt durch MS-NCI-Messung

** Ermittelt durch Peakflächenintegration im GC/MS-EI-Chromatogramm

*** Nach Photochemischer Aufreinigung (siehe Kap. 4.5.1)

Tab. 20: Daten der isolierten Verbindungen

Die Komponenten 32, 39, 44, 47 und 48, die als Hauptprodukte bei der Chlorierung 2-exo,10-Dichlorbornan 1:11 entstehen, wurden schon von BURHENNE, 1993 in geringen Mengen isoliert und identifiziert:

- Komp. 32: Toxikant Ac (\pm)-2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8,8,9,10,10-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c-Nonachlorbornan) [XXIX]
- Komp. 39: (\pm)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan) [XXXIII]
- Komp. 44: (\pm)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan) [XXXIX]
- Komp. 47: (\pm)-2,2,5,5,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5,5,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan) [XL]
- Komp. 48: (\pm)-2,2,3-exo,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,3-exo,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan) [XLI]

Desweiteren kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei Komp. 22, die schon während der Kieselgel-Filtration des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:7 in größeren Mengen und hoher Reinheit auskristallisierte, um das von TURNER ET AL., 1977 isolierte Toxikant B (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Heptachlorbornan (IUPAC: (\pm)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Heptachlorbornan) [II] handelt. Ebenso wie Turner, verwiesen auch BURHENNE, 1993 und HAINZL, 1994 auf die vergleichsweise hohe Polarität dieser Komponente hin, die zur Kristallisation aus dem unpolaren Medium führt.

Bei den 20 anderen nachweislichen Toxaphenkomponenten kann allerdings ohne genaue Strukturaufklärung keine Aussage getroffen werden, ob es sich bei der einen oder anderen Substanz um eine schon in der Vergangenheit isolierte und bekannte Komponente handelt.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, u.a. die hochchlorierten umweltrelevanten Komponenten 32 und 39, die bei Rückstandsuntersuchungen im Fettgewebe marinaler Organismen in hohen Konzentrationen auftreten, in reiner Form und größeren Mengen darzustellen. Im Fall der Komp. 39 gelang dieses problemlos. Ähnlich wie bei Komp. 44 fand schon nach durchgeführter Kieselgel-Filtration des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:11 eine hohe Anreicherung dieser Komponente statt (52%;siehe Anhang). Bei der anschließend erfolgten Säulenchromatographie kam es dann zur Auskristallisation der reinen Substanz in den vereinigten und eingeeengten Fraktionen. Durch zusätzliche Säulenchromatographie der Restlösung und weiteren angereicherten Fraktionen konnte die Ausbeute nochmals erhöht werden, so daß insgesamt 1906mg der Komp. 39 in einer Reinheit von über 99% erhalten wurden. Im Vergleich dazu konnte BURHENNE,1993, der mengenmäßig die Hälfte des gleichen Chlorierungsgemisches auf einer 126x7cm dimensionierten Säule und einer Eluationsdauer von 18 Tagen auftrennte, lediglich 120mg dieser Komponente erlangen.

Die Isolierung größerer Mengen der Komp. 32 (Toxikant Ac) in reiner Form, gestaltete sich dagegen schwieriger. Es fand zwar ebenfalls eine Anreicherung nach der Kieselgel-Filtration statt, allerdings nicht nur von Toxikant Ac, sondern auch von den teilweise coeluiierenden Komponenten 39, 46 und 48. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung aller Toxikant Ac enthaltenen Fraktionen erwies sich dabei besonders Komp. 46 als hartnäckige Verunreinigung, so daß selbst nach mehreren Säulendurchläufen eine nur maximale Anreicherung von 60% der Komp. 32 stattfand. Vor dem gleichen Problem stand auch BURHENNE,1993, der nach Durchführung der Säulenchromatographie eine Fraktion mit einem Gehalt von ca. 45% erhielt. Unter Ausnutzung der Tatsache, daß diese Verbindung die stärkste Komponente im CB-Standard (siehe Kap. 2.5) darstellt und somit eine außerordentliche Stabilität gegenüber abiotischen Abbaumechanismen, wie der UV-Strahlung aufweist, konnte er durch photochemische Bestrahlung der Fraktion den Gehalt an Toxikant Ac auf ca. 70% steigern. Nach der Abtrennung der Abbauprodukte der störenden Begleitsubstanzen über Mitteldruck-Säulenchromatographie kristallisierten dann 95mg der Komp. 32 in einer Reinheit von 98% aus den volumenverringerten Fraktionen aus.

Mit einer etwas modifizierten photochemischen Aufreinigung (Kap. 4.5.1), gelang es in dieser Arbeit insgesamt 426mg der reinen Komponente Toxikant Ac zu isolieren.

Abbildung 34 zeigt nun eine Gegenüberstellung der GC/MS-EI-Chromatogramme von technischem Toxaphen und des Gemisches der 26 isolierten Toxaphenkomponenten.

Es wird deutlich, daß wesentliche Hauptkomponenten des technischen Toxaphens isoliert werden konnten. Geht man von den 49 zugeordneten Toxaphenkomponenten aus den Chlorierungsgemischen von 2-exo,10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan aus und betrachtet den Sachverhalt, daß insgesamt 95 Peaks im Chromatogramm von technischen Toxaphen detektiert wurden, so ergibt der über Peakflächenintegration ermittelte prozentuale Anteil dieser 49 Komponenten ca.72% und der Anteil der 26 isolierten Komponenten knapp 40% am Gesamtanteil des technischen Toxaphens. Eine Ungenauigkeit in dieser Berechnung ist allerdings die Tatsache, daß aufgrund der nicht vollständigen gaschromatographischen Auftrennung des Toxaphengemisches nicht jeder Peak im Chromatogramm eine Komponente repräsentiert, sondern teilweise mehrere coeluiierende Verbindungen verbirgt. Trotzdem ist dieses Ergebnis mit den Aussagen von HOLMSTEAD ET AL.,1974 und SALEH,1983 vergleichbar, die bei ihren GC/MS-Messungen einen Gesamtanteil von 76% an polychlorierten Bornanen

(und möglicherweise auch polychlorierten Dihydrocamphenen, die sich im Fragmentierungsmuster der EI-Spektren kaum voneinander unterscheiden lassen) im technischen Toxaphen-gemisch feststellten.

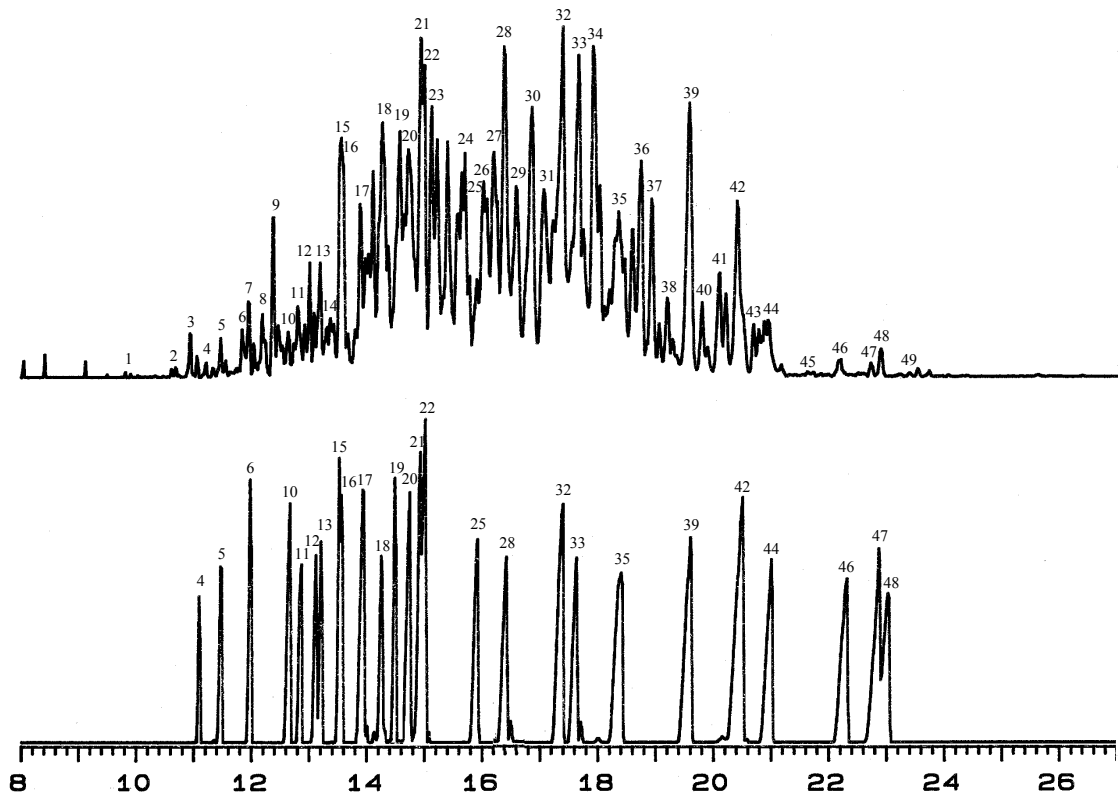


Abb. 34: GC/MS-EI-Chromatogramme (Parameter s. Kap.4.1) von technischem Toxaphen (oben) und dem Gemisch der isolierten Toxaphenkomponenten (unten)

4.5.1 Photochemische Aufreinigung der Komp. 32 (Toxikant Ac)

Die Komp. 32 (Toxikant Ac), deren Isolierung allein durch Kieselgel-Filtration und anschließende säulenchromatographischen Trennungen nicht über eine Reinheit von 65% führte, bildet eine der Hauptkomponenten der Toxaphenbelastung von Umweltproben. In Kap. 2.3.3 und in BEHR, 1991 wurde über die außerordentliche Stabilität dieser Substanz gegenüber abiotischen Abbaumechanismen, wie der UV-Bestrahlung, berichtet. Diese Eigenschaft wurde von BURHENNE, 1993 zur Aufreinigung seiner säulenchromatographisch angereicherten Toxikant Ac-Fraktion ausgenutzt und bildete auch in dieser Arbeit die Grundlage zur Isolierung der reinen Substanz:

Die nach mehrmaliger Durchführung der Säulenchromatographie erhaltene Substanzmenge von 1577mg der zu 60% angereicherten Komp. 32 wurde im Ultraschallbad in 180ml n-Hexan gelöst. Zur Entfernung des in ihr befindlichen Sauerstoffs wurde die Lösung mit Stickstoff begast und danach in Fraktionen a 60ml aufgeteilt. Die UV-Bestrahlung erfolgte in drei Durchgängen (3x60ml) mit der in Abbildung 35 dargestellten Apparatur.

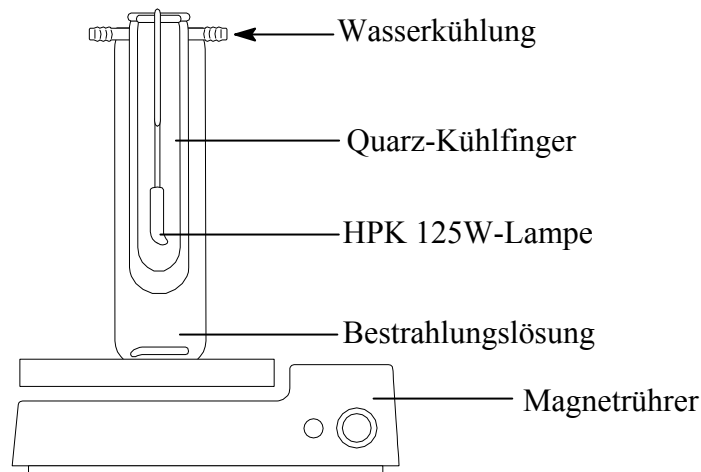


Abb. 35: Bestrahlungsapparatur zur Aufreinigung von Komp. 32 (Toxikant Ac)

Im Gegensatz zu Burhenne, der als Bestrahlungsquelle eine Quecksilber-Niederdrucklampe ($\lambda_{\max}=254\text{nm}$, Gräntzel Typ Vycor 250mA)) verwendete, wurde in dieser Apparatur eine Quecksilber-Hochdrucklampe (HPK 125W, Philips) eingesetzt. Diese zeichnet sich im Vergleich vor allem durch eine höhere Strahlungsleistung und ein breiteres Emissionsspektrum, beginnend bei einer Wellenlänge von $\lambda \geq 230\text{nm}$ bis in den längerwelligen Bereich, aus. Als Folge müßte ein schnellerer Photoabbau der störenden Begleitsubstanzen stattfinden bzw. die Möglichkeit zur Bestrahlung höherer Substanzmengen in einem Durchgang.

Das Ergebnis bestätigte die Annahme. GC-FID-Messungen der Reaktionslösungen, die alle 30min. angefertigt wurden, zeigten, daß nach einer Bestrahlungsdauer von jeweils zwei Stunden sämtliche Störkomponenten zu Abbauprodukten kürzerer Retentionszeiten photomineralisierten und der Anteil von Toxikant Ac auf 70-75% anstieg. Die bestrahlten Lösungen wurden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Übrig blieb ein Rückstand von 1367mg. Da die Abbauprodukte der Störkomponenten eine andere Polarität als ihre Mutterverbindungen aufweisen, war nun eine Abtrennung auf säulenchromatographischen Weg möglich. Hierzu wurde der Bestrahlungsrückstand in 1g n-Hexan/Dichlormethan-Gemisch gelöst und auf eine Säule der Dimensionen 150x2.5cm (Parameter:siehe Anhang) gegeben. Nach erfolgter Eluation konnte in den vereinigten Fraktionen eine Anreicherung von >85% an Toxikant Ac festgestellt werden. Das Lösungsmittel wurde entfernt und die erhaltenen 820mg in 10ml n-Hexan umkristallisiert. Innerhalb von Stunden bildeten sich Kristalle in einer Reinheit von über 99% und einer Ausbeute von 426mg. Die Waschlösung, die nach dem Eintrocknen 390mg wog, beinhaltete zusätzlich noch einen Anteil von 70% Toxikant Ac.

4.6 Strukturaufklärung der isolierten Verbindungen

4.6.1 Röntgenstrukturanalyse

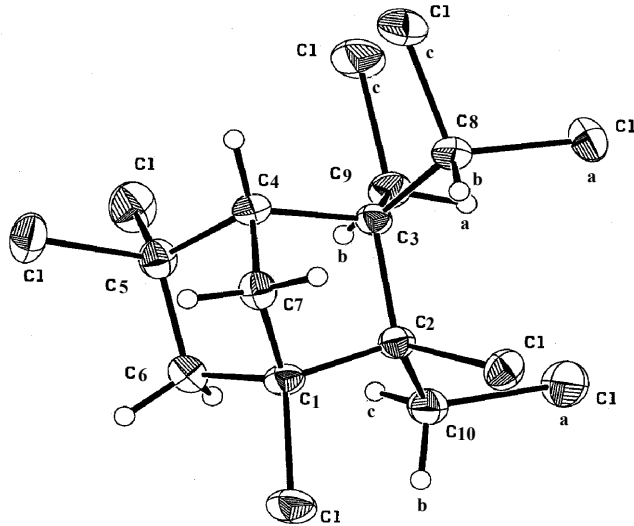
Wie bereits in Kap. 2.4.3 erwähnt, liefert die Röntgenstrukturanalyse, sofern die Substanzen in kristalliner Form vorliegen, ein Höchstmaß an strukturellen Informationen. Bei dieser Untersuchungsmethode können allerdings nur Aussagen über die Struktur im Festkörper getroffen werden. Informationen über eventuell vorkommende Rotationen oder andere dynamische Prozesse im Molekül sind nicht erhältlich und somit auch nicht über die exakte, physiologisch wirksame Struktur der jeweiligen Verbindung in Lösung.

Besonderes Interesse galt den bei der Chlorierung von 2,2-Dichlorbornan entstandenen Verbindungen, von denen beim massenspektrometrischen Vergleich mit technischem Toxaphen keine als Toxapheninhaltsstoff zugeordnet werden konnte. Aufgrund der Ergebnisse aus den MS-EI- und -NCI-Messungen (Kap.4.3.2), kann es sich bei diesen Substanzen nur um chlorierte Bornane oder Dihydrocamphene handeln, die eine für Toxaphenkomponenten untypische Chlorsubstitution besitzen. Eine Bestätigung dieser Theorie sollte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse möglich sein:

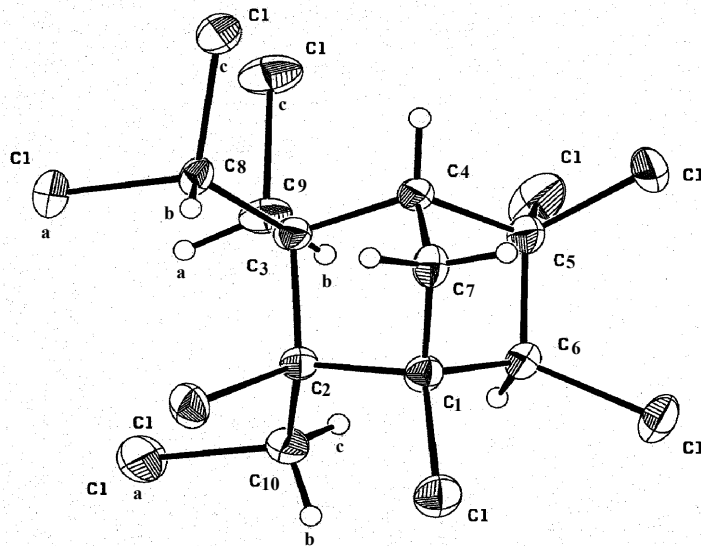
Von den Substanzen A36, A47 und A48, der insgesamt 9 aus den Chlorierungsgemischen isolierten Verbindungen (A8 bis A48), konnten für diese Messungen Einkristalle gezüchtet werden. Die Reflexintensitäten wurden bei Raumtemperatur (293K) mit einem Enraf Nonius CAD 4 Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung monochromatischer Mo K α -Strahlung ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) im Winkelbereich von 1.5-25° aufgenommen (siehe Kap. 4.1). Die drei erhaltenen Kristallstrukturen sind in Abbildung 36 dargestellt. Die Angaben über die Zellgeometrien, Symmetrien und Raumgruppen befinden sich in Tabelle 21 und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 22, 23 und 24 angegeben.

Verbindung	A36	A47	A48
Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₈	C ₁₀ H ₉ Cl ₉	C ₁₀ H ₉ Cl ₉
Molmasse	413.78	448.22	448.22
Dichte (berechnet)	1.861g/cm ³	1.896g/cm ³	1.920g/cm ³
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /a	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/c
Formeleinheit pro Zelle	Z=4	Z=4	Z=8
Gitterkonstanten			
a	12.400Å	8.667Å	12.530Å
b	8.679Å	8.720Å	10.930Å
c	14.027Å	20.772Å	22.744Å
α	90.0°	90.0°	90.0°
β	101.9°	90.0°	95.2°
γ	90.0°	90.0°	90.0°
Zellvolumen	1476.8Å ³	1569.9Å ³	3101.5Å ³
Absorptionskoeffizient	1.502mm ⁻¹	1.586mm ⁻¹	1.605mm ⁻¹

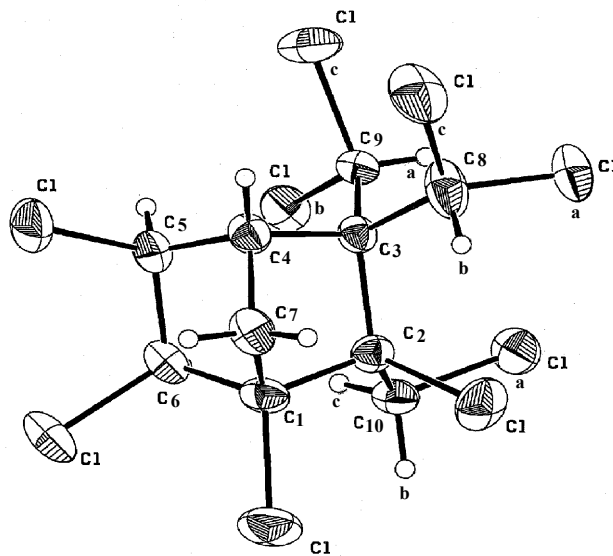
Tab. 21: Allgemeine und kristallographische Daten der Verbindungen A36, A47 und A48



Verb. Δ 36



Verb. Δ 47



Verb. Δ 48

Abb. 36: Molekülstrukturen der Verbindungen A36, A47 und A48 aus der Röntgenstrukturanalyse

Verbindung	A36	A47	A48
C ₁ -C ₇	1.536	1.521	1.514
C ₁ -C ₆	1.551	1.566	1.556
C ₁ -C ₂	1.556	1.582	1.575
C ₂ -C ₁₀	1.535	1.536	1.523
C ₂ -C ₃	1.624	1.617	1.632
C ₃ -C ₉	1.537	1.527	1.567
C ₃ -C ₈	1.575	1.570	1.561
C ₃ -C ₄	1.594	1.573	1.567
C ₄ -C ₇	1.548	1.542	1.530
C ₄ -C ₅	1.545	1.561	1.519
C ₅ -C ₆	1.529	1.550	1.548
C ₁ -Cl ₁	1.782	1.769	1.771
C ₂ -Cl _{2-exo}	1.814	1.807	1.812
C ₅ -Cl _{5-exo}	1.809	1.789	1.796
C ₅ -Cl _{5-endo}	1.775	1.780	-
C ₆ -Cl _{6-exo}	-	1.767	1.771
C ₈ -Cl _{8a}	1.782	1.781	1.768
C ₈ -Cl _{8c}	1.778	1.778	1.717
C ₉ -Cl _{9b}	-	-	1.779
C ₉ -Cl _{9c}	1.782	1.787	1.777
C ₁₀ -Cl _{10a}	1.785	1.782	1.775

Tab. 22: Bindungslängen [Å] zwischen den schweren Atomen

Verbindung	A36	A47	A48
C ₇ -C ₁ -C ₆	103.1	102.6	102.5
C ₇ -C ₁ -C ₂	101.1	101.7	101.8
C ₆ -C ₁ -C ₂	112.1	109.9	110.5
C ₅ -C ₆ -C ₁	102.4	101.9	102.1
C ₆ -C ₅ -C ₄	103.8	103.4	102.9
C ₅ -C ₄ -C ₇	98.8	98.0	100.8
C ₅ -C ₄ -C ₃	115.1	116.5	111.7
C ₇ -C ₄ -C ₃	100.5	101.5	103.7
C ₉ -C ₃ -C ₈	111.1	110.4	104.7
C ₉ -C ₃ -C ₄	117.5	117.6	114.9
C ₈ -C ₃ -C ₄	106.1	106.4	107.9
C ₉ -C ₃ -C ₂	109.1	110.3	115.5
C ₈ -C ₃ -C ₂	111.3	110.6	113.0
C ₄ -C ₃ -C ₂	101.3	101.1	100.8
C ₁₀ -C ₂ -C ₁	111.2	110.9	112.2
C ₁₀ -C ₂ -C ₃	118.6	118.6	122.2
C ₁ -C ₂ -C ₃	101.3	101.8	100.7
C ₁ -C ₇ -C ₄	93.3	94.3	93.7

Tab. 23: Bindungswinkel [°] zwischen den Kohlenstoffatomen

Verbindung	A36	A47	A48
C ₇ -C ₁ -Cl ₁	116.8	116.8	116.6
C ₆ -C ₁ -Cl ₁	110.1	112.5	113.0
C ₂ -C ₁ -Cl ₁	113.1	112.5	111.6
C ₆ -C ₅ -Cl _{5-exo}	110.5	113.4	114.9
C ₆ -C ₅ -Cl _{5-endo}	113.7	111.2	-
C ₄ -C ₅ -Cl _{5-exo}	107.0	106.0	108.6
C ₄ -C ₅ -Cl _{5-endo}	117.7	118.0	-
Cl _{5-exo} -C ₅ -Cl _{5-endo}	104.1	105.0	-
C ₁₀ -C ₂ -Cl _{2-exo}	105.4	105.5	102.9
C ₁ -C ₂ -Cl _{2-exo}	107.3	106.9	107.0
C ₃ -C ₂ -Cl _{2-exo}	112.7	112.7	111.3
C ₅ -C ₆ -Cl _{6-exo}	-	114.5	114.3
C ₁ -C ₆ -Cl _{6-exo}	-	113.3	113.5
C ₃ -C ₈ -Cl _{8a}	112.3	112.5	114.6
C ₃ -C ₈ -Cl _{8c}	115.4	115.2	120.8
Cl _{8a} -C ₈ -Cl _{8c}	107.4	107.9	112.4
C ₃ -C ₉ -Cl _{9b}	-	-	119.0
C ₃ -C ₉ -Cl _{9c}	115.0	113.5	110.7
Cl _{9b} -C ₉ -Cl _{9c}	-	-	106.2
C ₂ -C ₁₀ -Cl _{10a}	115.0	114.8	113.8

Tab. 24: Bindungswinkel [°] unter Berücksichtigung der Chloratome

Aus den ermittelten Strukturen ist ersichtlich, daß es sich bei diesen drei Verbindungen um chlorierte Dihydrocamphene handelt:

- Verb. A36: (±)-1,2-exo,5,5,8a,8c,9c,10a-Octachlordihydrocamphen
(IUPAC: 1,2-exo,5,5-tetrachlor,3-endo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-dichlormethyl,8,9,10-Trinorboman)
- Verb. A47: (±)-1,2-exo,5,5,6-exo,8a,8c,9c,10a-Nonachlordihydrocamphen
(IUPAC: (±)-1,2-exo,5,5,6-exo-pentachlor,3-endo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-dichlormethyl,8,9,10-Trinorboman)
- Verb. A48: (±)-1,2-exo,5-exo,6-exo,8a,8c,9b,9c,10a-Nonachlordihydrocamphen
(IUPAC: (±)-1,2-exo,5-exo,6-exo-tetrachlor,3,3-bis(dichlormethyl),2-chlormethyl,8,9,10-Trinorboman)

Die räumliche Anordnung der Chloratome in 8-, 9- und 10-Position ist gut zu erkennen. Am C-8-Tentakel, der im Molekül nach oben gerichtet ist (exo-Stellung), befinden sich die beiden Chloratome in 8a- (in der Papierebene) und in 8c-Position (hinter der Papierebene), während die nach vorn zeigende 8b-Position immer mit einem Wasserstoffatom besetzt ist. Am nach unten gerichteten (endo-Stellung) C-9-Tentakel, ist im Fall eines vorliegenden Cl-Atoms (A36 und A47), dieses in c-Position lokalisiert, während bei einem zweiten (A48) im Gegensatz zum C-8-Tentakel die b-Position eingenommen wird und 9a mit einem H-Atom substituiert ist. Das Cl-Atom am ebenfalls nach unten zeigenden C-10-Tentakel (endo-Stellung) bezieht dagegen allerdings wieder eine Position in der Papierebene (10a).

Hier offenbart sich ein deutlicher Unterschied zu chlorierten Bornanen und Camphenen, bei denen die 8a- und 9a-Positionen immer mit H-Atomen besetzt sind (siehe Kap.: 2.4.3).

Der Grund für solch eine veränderte räumliche Anordnung kann bei näherer Betrachtung der Dihydrocamphenmoleküle gefunden werden:

Die 8b-Position wird durch das in allen Verbindungen befindliche 2-exo-ständige Chloratom sterisch gehindert. Eine Einführung eines sperrigen Cl-Atoms an dieser Stelle würde mit Sicherheit zur Destabilisierung des Moleküls führen. Gleiches trifft auch für 9a zu, bei dem es zur unmittelbaren Nachbarschaft mit dem immer in 10a lokalisierten Cl-Atom kommen würde. Eine weitere Chlorsubstitution in C-10-Position müßte demnach vor der Papierebene (10b) erfolgen, falls sich am C-9-Tentakel ein zweites Cl-Atom (9b) befindet, was zur Blockierung von 10c führen würde.

Der wesentliche Unterschied zu dem von SEIBER ET AL., 1975 aus technischem Toxaphen isolierten (\pm)-2,5,6-exo,8,8,9,10-Heptachlordihydrocamphen (IUPAC: (\pm)-2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3,3-bis(chlormethyl),2-dichloro-methyl,8,9,10-Trinorboman) liegt darin, daß sich bei allen drei Verbindungen ein Chloratom am Brückenkopf (C-1-Position) befindet. Es muß daher angenommen werden, daß das Ausgangsprodukt 2,2-Dichlorbornan während der photolytischen Chlorierung der von HOUBEN und PFANNKUCH, 1933 postulierten Umlagerung (siehe Kap.4.2.3; Abb.30) unterlegen war. Die entstandenen Chlorierungsprodukte sind demnach nicht aus 2,2-Dichlorbornan, sondern aus der Zwischenstufe 1-Chlorcamphen-hydrochlorid entstanden. Allerdings muß hierbei die Umlagerung korrigiert werden: Das Chloratom in 2-Position befindet sich nach der Umlagerung nicht in endo-, sondern in exo-Position (BEHR ET AL., 1998). Eine Tatsache, die 1933 aufgrund fehlender genauer Strukturaufklärungsmethoden nicht erkannt werden konnte. Dieses Dihydrocamphen besitzt mit seiner 1,2-exo-Chlorsubstitution die gleiche Grundstruktur, wie die isolierten Verbindungen A36, A47 und A48. Da keine Verbindung aus den Chlorierungsgemischen dem technischen Toxaphen als Inhaltsstoff zugeordnet werden konnte, kann man davon ausgehen, daß alle die gleichen Substitutionsmerkmale besitzen und man somit in C-1-Position chlorierte Dihydrocamphene als Toxaphenkomponenten ausschließen kann.

4.6.2 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die eigentliche Strukturaufklärung aller isolierten Verbindungen erfolgte über die Kernresonanzspektroskopie, unter Verwendung der aus den GC/MS-NCI-Messungen erhaltenen Chlorierungsgrade (Kap. 4.3.1, 4.3.2 und 4.6.3.1) und der Ergebnisse aus den röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen (Kap.4.6.1).

Als Routinemessungen wurden für jede Verbindung folgende ein- (1D) und zweidimensionale (2D) ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen:

- 1D- ^1H -NMR : Die Auswertung erfolgte mit Resolution Enhancement
- 1D- ^{13}C -NMR-APT : (Attached Proton Test) Hier werden CH_3 und CH als positive, CH_2 und $\text{C}_{\text{quartär}}$ als negative Signale registriert. Diese Technik ersetzt die in Vergangenheit durchgeführten DEPT-Experimente
- 2D-HH-COSY : ^1H - ^1H -Korrelations-Spektren zur Identifikation von Kopplungspartnern im ^1H -NMR
- 2D-HMQC : (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) ^{13}C - ^1H -Korrelations-Spektrum zur Bestimmung der H-Atome, die an bestimmte C-Atome direkt gebunden sind. Diese Technik ist die moderne Weiterentwicklung der CH-COSY
- 2D-NOESY : (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) ^1H - ^1H -Korrelationsspektren zur Identifikation von räumlich benachbarten H-Atomen

Je nach Erforderlichkeit wurden zur Strukturaufklärung einiger Verbindungen zusätzlich noch weitere Spektren angefertigt:

- 1D- ^{13}C -NMR : (mit inversed gated Decoupling) Integrierbare ^{13}C -Spektren, die speziell für verunreinigte Proben geeignet sind, um Signale aus einer Substanz (also mit gleicher Intensität) zu identifizieren
- 1D-NOE-Differenz : Eindimensionale sehr zeitintensive Variante zur 2D-NOESY mit höherer Auflösung. Für Einzelfälle, bei denen Signale bestimmter Protonen sehr dicht nebeneinander liegen
- 1D-TOCSY : (Total Correlation Spectroscopy) Sequenz zur Identifikation von Spin-Systemen. Speziell für verunreinigte Verbindungen, da Stör-Komponenten grundsätzlich auch andere Spin-Systeme sind

Durchgeführt wurden diese Messungen mit einem Inova-500-Gerät der Firma Varian (^1H -NMR: 500MHz, ^{13}C -NMR: 125MHz) in CDCl_3 (Verb. A47 in C_6D_6) als Lösungsmittel und TMS als Nullstandard. Bei ^1H , ^1H - ^1H -COSY, HMQC, NOE-Differenz, 2D-NOESY und 1D-TOCSY wurde ein Inverse Detection Probenkopf verwendet, während bei ^{13}C -APT und ^{13}C inversed gated Decoupling ein Breitband-Probenkopf eingesetzt wurde.

Im Lauf der Untersuchungen bestätigte sich die aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse aufgestellte Vermutung, daß es sich bei sämtlichen der aus den Chlorierungsgemischen von 2,2-Dichlorbornan isolierten Verbindungen (A8-A48) um chlorierte Dihydrocamphene handelt, die als gemeinsames Strukturmerkmal eine Chlorsubstitution in C-1-Position besitzen. Mit den für chlorierte Dihydrocamphene erhaltenen NMR-Daten und den aus der Literatur bekannten typischen Daten für chlorierte Bornane, die ein deutliches abweichendes Kernresonanzverhalten besitzen, konnte desweiteren festgestellt werden, daß es sich bei den isolierten Toxaphenkomponenten Komp. 4,5,10,11,17,42 und der Verb.O ebenfalls um chlorierte Dihydrocamphene handelt. Bei diesen befindet sich allerdings kein Chloratom in C-1-Position. Sie zeigen eine zu dem von SEIBER ET AL., 1975 aus technischen Toxaphen isolierten (\pm)-2,5,6-exo,8,8,9,10-Heptachlordihydrocampen (IUPAC: (\pm)-2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3,3-bis(chlormethyl),2-dichloro-methyl,8,9,10-Trinorboman) analoge Grundstruktur.

Im Folgenden wird nun die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie für chlorierte Bornan- und Dihydrocamphenderivate getrennt aufgeführt und auf die wesentlichen Unterschiede im Kernresonanzverhalten näher eingegangen. Am Ende des Kapitels befindet sich dann eine Aufstellung der ermittelten Strukturen sämtlicher isolierter Substanzen.

4.6.2.1 Chlorierte Bornane

Die NMR-spektroskopischen Daten von allen isolierten chlorierten Bornanen befinden sich in den Tabellen 25, 26 und 27. Anhand der Komp. 21, deren Spektren in Abbildung 37 dargestellt sind, wird beispielhaft die Strukturaufklärung erläutert.

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neun Signale, deren Integrale jeweils einem Proton entsprechen und ein Signal, welchem zwei Protonen zugeordnet sind. Die daraus resultierende Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_7$ deutet auf das Vorliegen eines Heptachlorbornans hin, was mit den Ergebnissen aus den MS-NCI-Messungen (Kap. 4.3.1 und 4.6.3.1) übereinstimmt. Eine für CH_2Cl -Gruppen typische geminale ^2J -Kopplung von 12.6Hz findet zwischen den beiden Protonen bei 3.90ppm und 4.31ppm statt. Beide Protonen bilden für sich ein abgeschlossenes

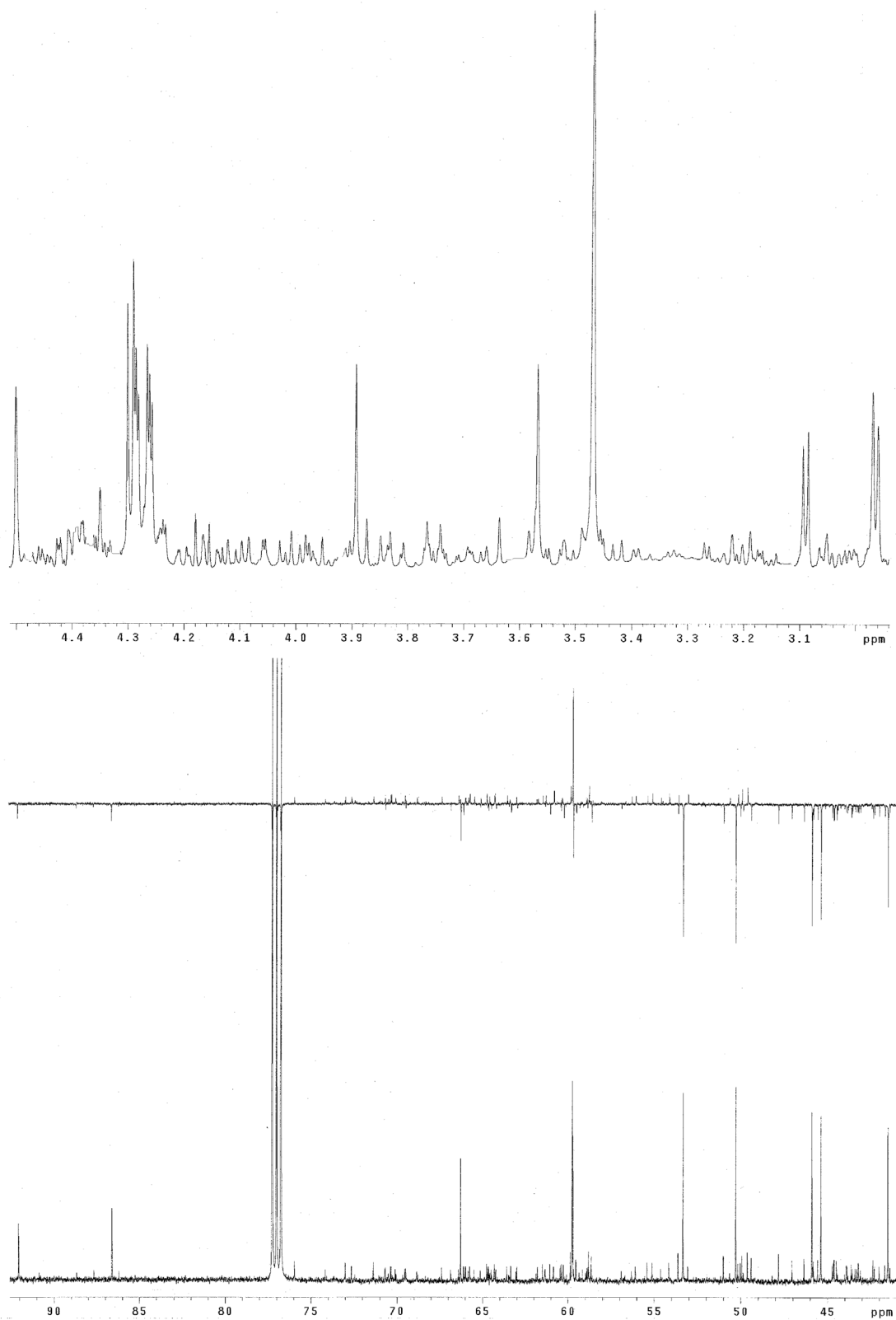


Abb. 37: NMR-Spektren der Komp. 21

A: ^1H -NMR-Spektrum

B: ^{13}C -NMR-APT-Spektrum

C: ^{13}C -NMR-Spektrum (inversed gated Decoupling)

System, d.h. es treten keine weiteren Kopplungen zu anderen Protonen auf, was auf eine Chlormethyl-Gruppe in C-10-Position hinweist. Die gleiche Art von Kopplung kann auch zwischen den Protonen bei 4.38ppm und 4.28ppm (12.3Hz), bzw. zwischen den Beiden bei 4.27ppm und 4.49ppm (12.2Hz) beobachtet werden. Eine zusätzliche Kopplung zwischen H(4.38ppm) und H(4.27ppm) von 2.4Hz deutet auf die bekannte 4J -M-Kopplung von H_{8a} zu H_{9a} hin, die beide annähernd mit den Kohlenstoffatomen C-8, C-7 und C-9 auf einer Ebene angeordnet sind. Da diese vier Protonen wiederum eine Einheit für sich bilden, bestätigt sich die Vermutung, daß sich jeweils um eine CH₂Cl-Gruppe in 8- und 9-Position handelt. Nachdem sechs Protonen und drei Chloratome auf die Positionen 8 bis 10 verteilt wurden, verbleiben für die übrigen neun Ringpositionen (C-2 bis C-6) fünf H-Atome und vier Cl-Atome. Die Kopplung von 16.7Hz zwischen den Signalen bei 3.11ppm und 3.58ppm lassen auf die Existenz zweier geminal stehender Protonen einer CH₂Gruppe schließen. Bei dem Singulett bei 3.47ppm, dessen Integral zwei Protonen entspricht, könnte es sich ebenfalls um eine CH₂-Gruppe mit zwei magnetisch äquivalenten H-Atomen handeln, die aufgrund fehlender Kopplungspartner isoliert stehen müßte. Da bei bislang allen isolierten chlorierten Bornanen die C-4-Position mit Wasserstoff substituiert ist, können die beiden restlichen Ringpositionen nur mit CCl₂-Gruppen besetzt sein. Die drei Annahmen werden durch das ^{13}C -NMR-APT-Spektrum bestätigt. Neben den beiden immer vorhandenen quartären C-Atomen 1 und 7 (66.3 und 59,7ppm), die wie sekundäre C-Atome (CH₂- und CH₂Cl-Gruppen) als negative Signale registriert werden, beobachtet man noch zwei weitere stark zu tiefen Feld verschobene (86.6 und 92.0ppm), die nur zwei CCl₂-Gruppen im Ring zugeordnet werden können. Von den fünf sekundären C-Atomen befinden sich zwei (50.3 und 53.3ppm) in einem Bereich von Ring-CH₂-Gruppen, während die übrigen drei in einem für CH₂Cl-Gruppen typischen zu höheren Feld verschobenen Bereich liegen (41.5, 45.4 und 45.9ppm). Letztendlich erkennt man nur ein positives Signal (59.8ppm) für ein tertiäres Kohlenstoffatom, welches nur die CH-Gruppe in 4-Position sein kann.

Mit Hilfe des HMQC-Spektrums, der modernen Weiterentwicklung des CH-COSY, läßt sich feststellen, daß das zu diesem Kohlenstoff zugehörige H₄ im 1H -NMR als Doublett bei 2.96 ppm erscheint. Die Aufspaltung dieses Doubletts mit einer Kopplungskonstante von 4.7Hz ist wiederum ein bekanntes Anzeichen für ein in exo-Stellung benachbartes Proton. Als Kopplungspartner findet man im HH-COSY für diese 3J -Kopplung das H-Atom bei 3.11ppm. Demnach kann sich die erste Ring-CH₂-Gruppe mit H(3.11ppm) und H(3.58ppm) entweder in 3- oder 5-Position befinden. Die genaue Lage ergibt sich allerdings bei der Betrachtung der beiden CCl₂-Gruppen und der zweiten CH₂-Gruppe. Da 2-exo,10-Dichlorbornan als Edukt vorlag, ein 2-endo-Proton aufgrund des Fehlens eines weiteren tertiären C-Atoms (CHCl-Gruppe im Ring) im ^{13}C -NMR schon ausgeschlossen wurde, muß sich die erste CCl₂-Gruppe zwangsläufig in 2-Position befinden. Die Zweite kann nur der 5-Position zugeordnet werden, weil zum einen aus den Forschungsergebnissen aller bekannter chlorierter Bornane weder zwei Dichlor-Gruppen nebeneinander noch direkt gegenüber existieren, zum anderen, weil die zweite CH₂-Gruppe sonst nicht isoliert stehen würde und Kopplungen zu H₄ bzw. den Protonen der Ersten zeigen müßte. Somit sitzen die beiden CH₂-Gruppen in 3- und 6-Position. Die endgültige Bestätigung dieser Struktur erbrachten Messungen der Kern-Overhauser-Effekte anhand angefertigter 2D-NOESY-Spektren. Normalerweise wird diese 1H - 1H -Korrelationstechnik zur Identifikation räumlich benachbarter H-Atome insbesondere zur Unterscheidung bzw. genauen Ermittlung der Gruppen in 8- und 9-Position verwendet. Hierbei kommt es bei der Einstrahlung der Frequenz, die der Resonanz von H_{9a} entspricht zur Vergrößerung der Signale der exo-ständigen Protonen auf dieser Ringseite (H_{5,6-exo}), bzw. bei der von H_{8a} zur Vergrößerung des von H_{3-exo} auf der gegenüberliegenden Seite. Da sich aber

bei dieser Verbindung an beiden Tentakeln CH_2Cl -Gruppen befinden, erübrigte sich eine Unterscheidung. Trotzdem konnte mit Einstrahlung der Frequenz von $\text{H}_{3\text{-exo}}$ eine Vergrößerung des Signals bei 4.38ppm ($\rightarrow\text{H}_{8\text{a}}$) und mit Einstrahlung der von $\text{H}_{6\text{-exo/endo}}$ (Singulett bei 3.47ppm) eine des bei 4.27 ($\rightarrow\text{H}_{9\text{a}}$) beobachtet werden. Dies ist der Beweis dafür, daß die beiden CH_2 -Gruppen auf gegenüberliegenden Ringseiten positioniert sind. Zusätzlich konnte durch Vergrößerung von $\text{H}_{3\text{-exo}}$ (bei 3.11ppm) durch Einstrahlung von H_4 die Lage dieser CH_2 -Gruppe in 3-Position gefestigt werden.

Ko-mp.	2 endo	3 exo	3 endo	4	5 exo	5 endo	6 exo	6 endo	8a	8c	9a	9b	9c	10c	10b
6	4.64 d	4.54 m	-	2.66 dd	-	4.55 m	5.10 dd	-	6.66 q	-	1.87 d	1.87 d	1.87 d	4.17 d	3.55 d
12	3.90 d	4.57 ddd	-	2.67 dd	2.17 dddd	2.98 dd	-	4.25 dd	4.27 d	4.18 d	4.32 d	4.22 d	-	4.18 d	3.92 d
13	4.37 dd	2.35 ddd	3.32 ddd	2.95 ddd	-	-	3.71 dd	2.83 d	6.90 q	-	1.88 d	1.88 d	1.88 d	6.43 s	-
15	-	3.12 dd	3.62 dd	2.97 ddd	-	-	3.42 dd	3.52 d	6.74 q	-	1.87 d	1.87 d	1.87 d	4.13 d	3.91 d
16	-	3.15 dd	2.62 dd	2.67 dd	-	4.12 dd	2.72 dd	3.24 dd	4.27 m	4.27 m	4.37 d	3.99 d	-	4.51 d	4.37 d
18	4.79 d	4.66 dd	-	2.71 dd	-	4.72 d	5.28 dd	-	6.90 q	-	1.89 d	1.89 d	1.89 d	6.42 s	-
19	-	3.00 ddd	3.33 d	2.64 dd	4.70 ddd	-	-	5.29 d	6.82 q	-	1.75 d	1.75 d	1.75 d	4.52 d	3.83 d
20	4.22 dd	2.30 ddd	2.19 dd	2.73 d	-	3.96 dd	2.83 dd	2.52 dd	4.44 dd	4.15 dd	4.24 dd	4.48 d	-	6.60 s	-
21	-	3.11 dd	3.58 d	2.96 d	-	-	3.47 s	3.47 s	4.38 dd	4.28 d	4.27 dd	4.49 d	-	4.31 d	3.90 d
22	-	3.05 ddd	3.33 d	2.63 dd	4.65 ddd	-	-	5.33 d	4.56 dd	4.19 d	4.29 dd	4.20 d	-	4.56 d	3.88 d
25	4.98 dd	2.38 m	2.38 m	2.70 ddd	-	3.89 d	5.18 dd	-	4.63 dd	4.14 d	4.17 dd	4.47 d	-	6.73 s	-
28 α	-	3.28 ddd	3.38 dd	3.05 dd	4.66 ddd	-	-	5.57 d	7.15 d	-	4.78 dd	4.36 d	-	4.52 d	4.01 d
28 β	-	3.06 ddd	3.43 d	3.01 dd	4.66 ddd	-	-	5.46 d	4.86 dd	4.40 d	6.94 d	-	-	4.27 d	3.70 d
32	5.24 d	4.78 dd	-	3.31 d	-	5.24 d	4.76 d	-	7.10 d	-	4.26 dd	4.83 d	-	6.20 s	-
33	-	3.17 dd	3.64 dd	3.06 ddd	-	-	3.60 dd	3.67 d	4.49 dd	4.27 d	4.28 dd	4.59 d	-	6.81 s	-
35	-	-	5.32 s	3.36 d	-	5.27 dd	5.16 d	-	5.04 dd	4.13 d	4.34 d	4.63 d	-	6.74 s	-
39	-	3.20 dd	3.70 dd	3.46 ddd	-	-	3.60 dd	3.79 d	7.30 d	-	4.29 dd	4.95 d	-	6.42 s	-
44	-	-	5.34 s	3.21 d	5.15 d	-	-	5.38 d	7.05 d	-	5.00 d	4.44 d	-	6.74 s	-
46	5.48 s	-	-	3.75 dd	-	5.35 dd	5.33 dd	-	7.16 d	-	4.21 dd	4.88 d	-	6.51 s	-
47	-	3.62 dd	3.66 dd	3.55 dd	-	-	-	5.98 s	7.19 d	-	5.09 dd	4.52 d	-	6.57 s	-
48	-	-	5.84 s	3.61 d	-	-	3.65 dd	3.78 d	7.28 d	-	4.16 dd	4.91 d	-	6.63 s	-

Tab.25: Chemische Verschiebung (ppm) der Protonen aller chlorierten Bornane; s=Singulett, d=Doublett, dd=doppeltes Doublett, ddd=dreifaches Doublett, dddd=vielfaches Doublett, q=Quintett, m=Multipllett

Ko-mp.	³ J 2en 3en	³ J 2en 3ex	² J 3ex 3en	³ J 3ex 4	⁴ J 3ex 5ex	³ J 3en 4	³ J 4 5ex	⁴ J 4 6ex	² J 5ex 5en	³ J 5ex 6en	³ J 5en 6ex	³ J 5en 6en	² J 6ex 6en	² J 8a 8c	⁴ J 8a 9a	⁴ J 8a 9abc	² J 9a 9b	² J 10b 10c	
6	-	5.2	-	2.8	-	-	-	1.1	-	-	5.2	-	-	-	-	0.7	-	12.8	
12	-	4.4	-	4.3	2.2	-	4.6	-	15.5	4.7	-	8.9	-	12.4	-	-	12.2	11.3	
13	8.7	5.5	15.8	4.4	-	0.7	-	-	-	-	-	-	16.0	-	-	0.7	-	-	
15	-	-	16.9	4.8	-	0.8	-	0.8	-	-	-	-	16.7	-	-	0.8	-	12.6	
16	-	-	16.1	5.0	-	0.9	-	-	-	-	5.4	8.6	15.7	12.5	-	-	12.4	12.1	
18	-	4.8	-	4.6	-	-	-	0.7	-	-	4.9	-	-	-	-	0.4	-	-	
19	-	-	16.6	4.7	2.1	-	4.9	-	-	3.9	-	-	-	-	-	0.7	-	12.4	
20	8.7	5.0	15.3	5.0	-	-	-	-	-	-	4.8	8.8	15.3	11.9	2.4	-	11.7	-	
21	-	-	16.7	4.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.3	2.4	-	12.2	12.6	
22	-	-	16.3	4.7	2.0	-	4.8	-	-	4.3	-	-	-	12.5	2.1	-	12.5	12.6	
25	7.4	6.6	15.3	4.1	-	-	-	1.1	-	-	4.3	-	-	12.3	2.4	-	11.9	-	
28 α	-	-	16.3	4.3	1.8	0.8	4.4	-	-	4.1	-	-	-	-	1.9	-	13.6	12.6	
28 β	-	-	16.2	4.6	2.1	-	4.6	-	-	4.4	-	-	-	13.8	2.1	-	-	12.6	
32	-	5.1	-	4.5	-	-	-	0.8	-	-	4.7	-	-	-	2.0	-	13.0	-	
33	-	-	16.6	4.8	-	0.7	-	0.9	-	-	-	-	16.7	12.3	2.9	-	12.1	-	
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.1	-	-	12.8	2.6	-	12.0	-	
39	-	-	16.8	4.3	-	0.4	-	0.9	-	-	-	-	16.8	-	2.3	-	13.3	-	
44	-	-	-	-	-	-	4.8	-	-	5.4	-	-	-	-	2.3	-	14.0	-	
46	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	4.3	-	-	-	2.6	-	13.6	-	
47	-	-	17.4	2.7	-	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	-	14.1	-	
48	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	17.2	-	2.7	-	13.5	-

Tab.26: Kopplungskonstanten (Hz) zwischen Protonen der chlorierten Bornane

Ko-mp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
6	60.3 q	59.4 t	65.0 t	60.5 t	65.8 t	68.0 t	60.2 q	74.7 t	13.0 p	40.6 s
12	62.5 q	70.5 t	65.2 t	50.6 t	32.6 s	61.2 t	59.5 q	42.3 s	43.4 s	41.5 s
13	62.9 q	62.0 t	36.9 s	64.4 t	87.3 q	54.4 s	62.6 q	76.4 t	16.4 p	72.5 t
15	66.5 q	91.2 q	50.4 s	63.1 t	86.6 q	54.9 s	62.4 q	77.1 t	16.9 p	41.5 s
16	65.4 q	93.3 q	53.9 s	51.7 t	55.9 t	42.2 s	58.8 q	44.5 s	45.1 s	42.1 s
18	64.3 q	65.4 t	64.4 t	59.9 t	60.9 t	66.2 t	62.9 q	74.3 t	13.9 p	69.8 t
19	67.9 q	91.9 q	47.3 s	52.7 t	64.4 t	67.2 t	62.6 q	76.4 t	12.5 p	40.8 s
20	63.4 q	64.0 t	38.7 s	51.8 t	56.6 t	40.5 s	58.9 q	44.3 s	45.3 s	73.2 t
21	66.3 q	92.0 q	50.3 s	59.8 t	86.6 q	53.3 s	59.7 q	45.4 s	45.9 s	41.5 s
22	68.7 q	92.3 q	47.4 s	49.9 t	64.7 t	67.0 t	60.7 q	42.1 s	44.5 s	40.2 s
25	65.8 q	58.3 t	39.4 s	50.0 t	68.0 t	65.9 t	59.8 q	44.2 s	44.4 s	70.6 t
28 α	69.4 q	92.9 q	40.7 s	52.2 t	66.8 t	63.8 t	67.2 q	74.5 t	47.1 s	40.2 s
28 β	69.3 q	92.2 q	39.1 s	51.5 t	67.6 t	63.9 t	67.1 q	47.7 s	73.0 t	40.2 s
32	65.4 q	66.0 t	60.5 t	57.0 t	66.1 t	64.2 t	66.6 q	70.6 t	41.9 s	68.9 t
33	70.3 q	90.9 q	51.0 s	58.8 t	86.2 q	49.4 s	61.1 q	45.6 s	47.1 s	70.7 t
35	70.5 q	90.8 q	72.8 t	66.6 t	64.4 t	63.4 t	66.3 q	44.3 s	44.9 s	70.2 t
39	71.4 q	91.6 q	50.9 s	60.1 t	84.9 q	49.8 s	66.0 q	72.5 t	44.6 s	69.6 t
44	71.9 q	97.3 q	67.9 t	57.2 t	63.8 t	65.3 t	66.5 q	73.5 t	41.9 s	69.7 t
46	67.0 q	72.2 t	90.0 q	65.5 t	65.0 t	62.1 t	66.1 q	73.2 t	42.1 s	69.6 t
47	70.4 q	90.6 q	52.1 s	61.7 t	89.6 q	70.3 t	66.9 q	74.6 t	42.3 s	74.4 t
48	72.6 q	95.1 q	69.8 t	65.1 t	84.3 q	49.5 s	66.2 q	73.6 t	44.7 s	69.8 t

Tab.27: Chemische Verschiebung (ppm) der Kohlenstoffatome aller chlorierten Bornane; p=primäres, s=sekundäres, t=tertiäres, q=quartäres C-Atom

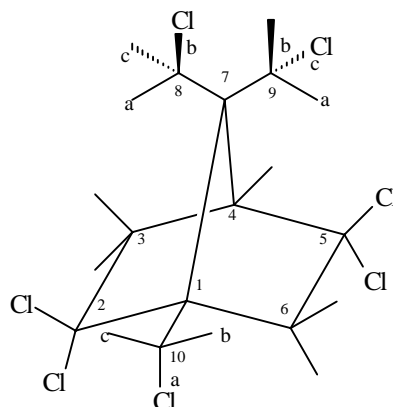


Abb. 38: Struktur der Komp. 21 : (±)-2,2,5,5,8b,9c,10a-Heptachlorbornan (IUPAC: (±)-2,2,5,5,8c,9b,10a-HpCB)

Im Folgenden werden nun allgemeine Erkenntnisse, Gemeinsamkeiten und Besonderheiten im Kernresonanzverhalten aufgeführt, die während der Strukturaufklärung der restlichen isolierten chlorierten Bornane festgestellt werden konnten. Dabei handelt es sich teilweise um aus der Vergangenheit bekannte Einzelheiten oder Vermutungen, die bestätigt werden konnten, aber auch um neue Erkenntnisse, die mit der modernen Weiterentwicklung der NMR ermöglicht wurden. Trotzdem gibt es immer noch einige strukturelle Fragen, die selbst mit diesen Techniken nicht geklärt und daher nur durch Vermutungen beantwortet werden können.

- Die genaue Zuordnung der Gruppen in 8- und 9-Position, die in der Vergangenheit Schwierigkeiten verursachte, konnte, wie am Beispiel der Komp. 21 schon erwähnt, bei allen isolierten Komponenten mittels 2D-NOESY- bzw. NOE-Messungen geklärt werden. So zeigte sich beispielsweise die Komp. 28 identisch mit dem bereits bekannten Isomerenpaar Toxikant A₁ und A₂, dessen einziges Unterscheidungsmerkmal eine vertauschte 8- und 9-Position ist. Während bei A₁ (Komp. 28α) eine 8,8,9-Cl₃-Substitution vorliegt, handelt es sich bei A₂ (Komp. 28β) um das entsprechende 8,9,9-Cl₃-Isomer. Gegenüber allen weiteren Bornanen bildet die Komponente 28β die einzige Ausnahme mit einem höheren Chlorierungsgrad in der 9-Position. Entsprechend dem von HAINZL, 1994 aufgestellten Postulat, beträgt die Anzahl der Chloratome pro Tentakel max. zwei, wobei die Gesamtanzahl in 8- und 9-Position drei Chloratome nicht übersteigt. Die Werte für die geminale ²J-Kopplung der Protonen einer CH₂Cl-Gruppe liegen zwischen 11.7Hz und 13.8Hz, was mit den bekannten Daten aus der Literatur (siehe Kap. 2.4.1) übereinstimmt.
- Mit Ausnahme der Komponenten 6, 12, 13, 15, 16, 18 und 19 wird bei allen anderen eine ⁴J-long-range-M-Kopplung von 1.9-2.9Hz (Lit.: 1.8-3.1Hz) zwischen den Protonen H_{8a} und H_{9a} beobachtet, ein Hinweis darauf, daß weder bei der Gruppe in 8- noch der in 9-Position eine Rotation vorliegt. Die Komponenten 6, 13, 15, 18 und 19, die als gemeinsames Strukturmerkmal eine CHCl₂-Gruppe in 8- und eine CH₃-Gruppe in 9-Position besitzen, zeigen dagegen eine H_{8a}-H_{9a,b,c}-long-range-Kopplung im Bereich von 0.4-0.8Hz (Lit.: 0.4-0.8Hz). Hier wechselwirkt jedes der drei Protonen der rotierenden Methyl-Gruppe mit dem H_{8a}-Kern der stillstehenden Dichlormethyl-Gruppe mit einer gemittelten Kopplungskonstante, die ca. ein Drittel des Wertes der Kopplung H_{8a}-H_{9a} beträgt. Bei den Komp. 12 und 16 tritt keine der beiden Kopplungen auf, was vermuten läßt, daß bei beiden Dichlormethyl-Gruppen eine Rotation vorliegt. Allgemein kann man davon ausgehen, daß in den Positionen 8 und 9 CH₃- immer, CHCl₂-Gruppen dagegen nie rotieren. Im Fall von CH₂Cl-Gruppen läßt sich allerdings eine Aussage schwieriger formulieren. Befindet sich

eine Dichlormethyl-Gruppe in der Nachbarschaft, so beobachtet man keine Rotation. Sitzt am gegenüberliegenden Tentakel jedoch eine weitere Chlormethyl-Gruppe, so besteht wie bei Komp. 12 und 16 die Möglichkeit, daß beide rotieren oder wie im Fall von Komp. 20, 21, 22 und 25 beide stillstehen.

- Die räumliche Anordnung der Chloratome in 8- und 9-Position bzw. die damit verbundene a, b, c-Nomenklatur, die durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen bislang isolierter chlorierter Bornane festgelegt wurde (siehe Kap. 2.4.3), kann auch aus den NMR-Ergebnissen hergeleitet werden. Aufgrund des entschirmenden Effektes räumlich benachbarter Chloratome kann man anhand der chemischen Verschiebung von H_4 darauf schließen, daß sich das erste in 8- und 9-Position eingeführte Chloratom immer hinter der C_8 - C_7 - C_9 -Ebene, das zweite jedoch davor und das dritte wiederum dahinter befindet (HAINZL, 1994). Ausgangspunkt für diese Überlegungen ist der Vergleich von δ - H_4 -Werten, bei Komponenten die in 3- und 5-Position, also in unmittelbarer Nachbarschaft von H_4 , die gleiche Chlorsubstitution besitzen, sich allerdings in der Anzahl der Cl-Atome in 8- und 9-Position unterscheiden. Diese Voraussetzungen und sogar noch eine identische Besetzung an den übrigen Ringpositionen erfüllen die Komp. 15, 21, 33 und 39, wobei Komp. 15, 21 und Komp. 33, 39 zusätzlich auch noch die gleiche Chlorsubstitution in 10-Position zeigen. Für Komp. 15 (8,8- Cl_2 /10-Cl) und Komp. 21 (8,9- Cl_2 /10-Cl) findet man fast identische δ -Werte (2.97 und 2.96ppm). Bei Komp. 33 (8,9- Cl_2 /10- Cl_2), die sich nur durch ein zusätzliches Cl-Atom an C-10 von Komp. 21 unterscheidet, liegt dieser ein wenig zu tieferen Feld verschoben (3.06ppm), während bei Komp. 39 (8,8,9- Cl_3 /10- Cl_2) allerdings eine deutliche Abweichung mit 3.46ppm besteht. Eine weitere Verbindung, die sich in diese Reihe einordnet und ein Chloratom in 8-Position besitzt (8-Cl/10- Cl_2) wurde von HAINZL, 1994 isoliert (δ - H_4 : 2.98ppm). Vergleicht man diese Werte mit den aus der Literatur bekannten NMR-Daten für ein chloriertes Bornan, welches keine Chlorsubstitution in 8- und 9-Position aufweist (2-endo,3-exo,5-exo,6-endo-Tetrachlorbornan; δ - H_4 : 2.42ppm; MICHNA, 1977), so ist dies ein deutlicher Hinweis dafür, daß ein einzelnes 8-Cl oder 9-Cl immer hinter der C_8 - C_7 - C_9 -Ebene liegt (8c oder 9c), während sich bei einer 8,8 oder 8,9- Cl_2 -Verbindung das Zweite davor befindet (8b, 8c bzw. 8b, 9c). Erst bei einer 8,8,9- bzw. 8,9,9- Cl_3 -Verbindung nimmt das dritte Chloratom wieder eine Position hinter der Ebene ein (8b, 8c, 9c bzw. 8c, 9b, 9c). Der Grund für dieses Phänomen ist vermutlich die sterische Hinderung im vorderen Bereich durch die C-10-Gruppe, die im Fall von zwei substituierten Chloratomen (10- Cl_2) noch größer ist als bei einem (10-Cl), wie der Unterschied von Komp. 21 und 33 dies verdeutlicht.
- Die Unterscheidung der Gruppe in 10-Position von denen in 8- und 9-Position stellt insofern kein Problem dar, da es sich hier aufgrund fehlender Kopplungspartner um ein abgeschlossenes System handelt. Lediglich im Fall, bei dem alle drei Positionen mit CH_2Cl -Gruppen besetzt sind und weder eine H_{8a} - H_{9a} -, noch eine H_{8a} - $H_{9a,b,c}$ -Kopplung auftreten, was auf eine Rotation beider Gruppen in 8- und 9-Position hinweist (Komp. 12 und 16), gestaltet sie sich schwieriger. Trotzdem läßt sich hier auch ohne NOE-Messungen eine Unterscheidung treffen, da sich ein fast identischer Wert der geminalen 2J -Kopplungskonstante von H_{8a} - H_{8c} (12.4 bzw. 12.5Hz) in der von H_{9a} - H_{9b} (12.2 bzw. 12.4Hz) wiederfindet, während der zwischen H_{10b} - H_{10c} um einiges niedriger ausfällt (11.3 bzw. 12.1Hz).
- Ein ungeklärtes Problem bleibt nach wie vor die Frage der Rotation der C-10-Gruppe. Während bei den beiden Gruppen in 8- und 9-Position die Aufhebung der Rotation durch das Auftreten der H_{8a} - H_{9a} -Kopplung ersichtlich wird, kann hier aufgrund fehlender Spin-Spin-Wechselwirkung zu anderen Protonen keine Aussage getroffen werden.

- Gleiches gilt für die genaue räumliche Anordnung der Chloratome in der 10-Position, im Fall einer nicht stattfindenden Rotation. Auch hier ist mittels Kernresonanz-Messungen keine Aussage möglich. Eine Zuordnung erfolgte daher aus den Erkenntnissen der Röntgenstrukturanalyse bislang untersuchter chlorierter Bornane. Hier ist das Cl-Atom einer CH₂Cl-Gruppe immer senkrecht nach unten positioniert (10a) und in einer CHCl₂-Gruppe befindet sich das zweite, bei einer 8,8,9-Cl₃-Substitution, in 10b-Position. Liegt dagegen eine 8,9,9-Cl₃-Konfiguration vor, so ist das zweite Cl-Atom in 10c lokalisiert, was auf eine starke gegenseitige Beeinflussung der Chloratome an den Tentakeln deutet, die offensichtlich eine 8b,10c- bzw. 9b,10b-Substitution nicht ermöglichen (siehe Kap. 2.4.3).
- Für die ²J-Kopplung geminal stehender Protonen einer CH₂-Gruppe im Ring, wurden Werte zwischen 15.3 und 17.4Hz gefunden (Lit.: 15-18Hz). Außer bei den Komp. 18, 32, 44 und 46 konnten bei den restlichen Komponenten eine bzw. bei den Komp.13, 15, 16, 20, 21, 33 und 39 zwei dieser Gruppen nachgewiesen werden. Befindet sich keine CCl₂-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft (Komp. 12, 13 (→C-3),16 (→C-6), 20, 25), so ist die Kopplungskonstante kleiner als 16Hz, während beim Vorhandensein Werte ≥16Hz registriert werden. Die Komp. 21 bildete als einzige Verbindung die Ausnahme, bei der für beide Protonen, der in 6-Position befindlichen CH₂-Gruppe, zusammen ein Singulett erschien. Erst die Vergrößerung des Signals zeigte, daß es sich hier um ein Multiplett zweier nahezu magnetisch äquivalenter Protonen handelt (δ -H_{6-exo/endo}: 3.468 und 3.472 ppm), die untereinander mit 16.9Hz koppeln.
- Generell kann man vier unterschiedliche vicinale ³J-Kopplungen bei chlorierten Bornanen beobachten:
 - ³J-vicinale-cis-Kopplungen zwischen H_{2-endo}-H_{3-endo} oder H_{5-endo}-H_{6-endo} findet man bei den Komp. 12, 13, 16, 20 und 25 im Bereich von 7.4-8.4Hz (Lit.: 8-9Hz).
 - ³J-vicinale-trans-Kopplungen zwischen H_{2-endo}-H_{3-exo}, H_{5-endo}-H_{6-exo} oder H_{5-exo}-H_{6-endo} treten, außer bei den Komp. 15, 21, 33, 39, 47 und 48, in jeder isolierten Komponente im Bereich von 4.1-6.6Hz auf (Lit.:4.0-6.2Hz).
 - ³J-vicinale-Kopplungen zwischen H₄-H_{3/5-exo} beobachtet man bei allen Komponenten in der gleichen Größenordnung wie bei der ³J-vicinalen-trans-Kopplung, außer bei Komp. 48, wo sie nicht möglich ist. In Ausnahmefällen kann sie auch unter 3Hz absinken (Komp.6 und 47), was auf eine Verdrehung des Bornangerüsts zurückzuführen ist (BURHENNE ET AL,1993).
 - ³J-vicinale-Kopplungen zwischen H₄-H_{3/5-endo} werden dagegen seltener registriert, was an dem ungünstigen Diederwinkel von nahezu 90° zwischen den beiden Protonen liegt, bei dem laut Karplus-Kurve keine magnetische Wechselwirkung mehr auftreten kann. Trotzdem ist sie im Bereich von 0.7-2.1Hz bei den Komp. 13, 15, 28 α , 33, 39, 46 und 47, nicht jedoch bei den Komp. 12, 18, 20, 21, 22, 25, 28 β , 32, 44 und 48 zu sehen. Die Ursache dafür läßt sich nur dadurch erklären, daß das Bornangerüst nicht immer exakt gleich ist, sondern unter dem Druck der unterschiedlichen Chlorsubstitutionen nachzugeben scheint, so daß der Diederwinkel von 90° abweicht.
- Neben den schon erwähnten H_{8a}-H_{9a}- und H_{8a}-H_{9a,b,c}-Kopplungen können noch zwei weitere ⁴J-longrange-M-Kopplungen bei chlorierten Bornanen auftreten:
 - Bei der ⁴J-longrange-Kopplung zwischen H₄-H_{6-exo} scheint ebenfalls eine Verzerrung des Bornangerüsts der Grund dafür zu sein, daß diese Kopplung nicht immer dann auftritt, wenn sie möglich wäre. So ist sie bei den Komp. 15, 18, 25, 32, 33, 39, 46 und 48 im Bereich von 0.3-1.1Hz sichtbar, während sie bei den Komp. 6, 13, 20, 21 und 35 fehlt.
 - Die ⁴J-longrange-Kopplung zwischen H_{3-exo}-H_{5-exo} tritt dagegen mit einem Wert von ca. 2Hz bei allen Komponenten auf, bei denen sie möglich ist (Komp. 12, 19, 22 und 28 α,β).

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren der isolierten Komponenten konnten die in der Vergangenheit aufgestellten Ergebnisse (siehe Kap. 2.4.1) bestätigt, sowie neue Erkenntnisse gewonnen werden:

- Eine Unterscheidung zwischen den beiden quartären C-1- und C-7-Atomen kann durch den Spektrenvergleich von Komponenten erfolgen, die in der unmittelbaren Nachbarschaft von C-1 ($\rightarrow\text{C-2}$, C-6 und C-10) eine gleiche Chlorsubstitution aufweisen, sich aber im Chlorierungsgrad der 8- und 9-Position unterscheiden. Dies ist beispielsweise bei der Reihe Komp. 19, 28 α , 28 β , den Paaren Komp. 15, 16, 21 und 33, 39 der Fall. Während die Werte für die chemische Verschiebung der C-1-Atome innerhalb der Reihe bzw. Paaren fast identisch sind, ändern sich wie erwartet die für C-7. Generell befinden sich die Werte für das C-7-Atom bei einer 8,9- bzw. 8,8- Cl_2 -Substitution zwischen 58-64ppm und die einer 8,8,9- Cl_3 zwischen 64-68ppm. Für das C-1-Atom konnten bei Komponenten, die in 2- eine CCl_2 -, in 10- eine CHCl_2 - und in 6-Position eine CH_2 - oder CHCl -Gruppe besitzen, Werte von 70-73ppm beobachtet werden, während bei allen anderen Chlorsubstitutionen im Ring diese zwischen 60-70ppm schwanken. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß bei allen Komponenten das C-1-Atom zu tieferen Feld als das C-7-Atom verschoben ist.
- Bei quartären C-Atomen einer CCl_2 -Gruppe ist die chemische Verschiebung in 2-Position (90-98ppm) immer stärker tieffeldverschoben als in 3- und 5-Position (84-90ppm). Es ist anzunehmen, daß die direkte Nachbarschaft eines weiteren quartären C-Atoms ($\rightarrow\text{C-1}$) der Grund dafür ist.

Folgende Übersicht zeigt nun eine erweiterte Zusammenfassung der chemischen Verschiebungsbereiche bei chlorierten Bornanen im ^{13}C -NMR-Spektrum:

CH_3	CH_2	CH_2Cl	CH (C-4)	CHCl	C-7	C-1	CHCl_2	CCl_2
12.5-19.4 ppm	32.6-54.9 ppm	40.2-47.7 ppm	49.2-66.6 ppm	54.1-72.8 ppm	58.8-67.2 ppm	60.3-72.6 ppm	68.9-77.2 ppm	84.3-97.3 ppm

4.6.2.2 Chlorierte Dihydrocamphene

In den Tabellen 28, 29 und 30 sind alle NMR-spektroskopischen Daten der isolierten chlorierten Dihydrocamphene zusammengefaßt. Als besonders hilfreich haben sich für die Strukturaufklärung dieser Verbindungsklasse die NMR-Daten der chlorierten Camphene (siehe Kap. 2.4.1) erwiesen, die das gleiche Grundgerüst besitzen und sich nur durch eine Doppelbindung zwischen dem C-2- und C-10-Atom unterscheiden (Man beachte dabei die unterschiedliche Numerierung der Ringkohlenstoffatome; siehe Kap. 2.1.3). Am Beispiel der Komp. 17, deren Spektren in Abbildung 39 dargestellt sind, soll nun stellvertretend die Strukturaufklärung erfolgen.

Im ^{13}C -NMR-ATP-Spektrum erkennt man zunächst vier negative Signale, bei denen es sich sowohl um sekundäre C-Atome (CH_2 - und CH_2Cl -Gruppen), als auch um Quartäre handeln kann. Die beiden zu tieferen Feld verschobenen Signale (52.0 und 86.1ppm), die mit geringerer Intensität registriert werden, geben dabei einen deutlichen Hinweis auf die beiden im Molekül befindlichen quartären C-Atome. Die chemische Verschiebung des einen von 86.1ppm, die bei chlorierten Bornanen für C-Atome einer CCl_2 -Gruppe (84-98ppm) gefunden

wird, deutet hierbei auf eine Entschirmung durch benachbarte Chloratome hin. Eine CCl_2 -Gruppe kann allerdings aufgrund des Fehlens eines dritten quartären Kohlenstoffatoms ausgeschlossen werden. Das andere zeigt dagegen mit 52.0ppm einen niedrigeren Wert, als er für das C-7-Atom chlorierter Bornane bei einer 8,8- oder 8,9-Chlorsubstitution (58-64ppm) beobachtet wird, aber einen höheren im Vergleich zu 2-exo,10-Dichlorbornan (48.7ppm; Kap. 4.2.1), welches in 8- und 9-Position Methyl-Gruppen besitzt. Entsprechende Werte (50-63 ppm) findet man dagegen für das quartäre C-Atom bei chlorierten Camphenen an dem die beiden 8- und 9-Tentakel sitzen. Bei den beiden übrigen sekundären Kohlenstoffatomen handelt es sich um die von CH_2 -Gruppen. Das Signal bei 47.4ppm liegt hierbei im Bereich von CH_2Cl -Gruppen (40-48ppm), während das bei 29.8ppm für diese Art und für CH_2 -Gruppen im Ring (33-55ppm) bei zu hohem Feld erscheint. Ähnliche Werte findet man wiederum beim C-7-Atom der chlorierten Camphene (32-34ppm), das mit zwei Wasserstoffatomen substituiert ist. Desweiteren werden sechs positive Signale für primäre (CH_3 -Gruppen) bzw. tertiäre C-Atome (CH -, CHCl - oder CHCl_2 -Gruppen) im Spektrum registriert. Hier sticht vor allem das Signal bei 25.1ppm hervor, das aufgrund seines Erscheinens bei hohem Feld mit großer Sicherheit einem primären C-Atom einer CH_3 -Gruppe zugeordnet werden kann. Das in dieser Gruppe zu tiefsten Feld verschobene C-Atom (73.8ppm) gibt dagegen einen Hinweis auf ein mögliches Tertiäres einer CHCl_2 -Gruppe (69-77ppm), während die restlichen vier (64.6, 58.4, 59.9 und 57.1ppm) im Bereich tertiärer C-Atome von CHCl - bzw. CH -Gruppen im Sechsring liegen (49-72ppm).

Allein diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine Bornanstruktur für diese Komponente ausgeschlossen werden kann. Das Vorliegen eines ungesättigten chlorierten Camphens kann allerdings ebenfalls verneint werden, da es sich laut MS-NCI-Messungen (siehe Kap. 4.3.1 und 4.6.3.1) um eine gesättigte Verbindung handelt. Zum anderen müßte man für das quartäre und tertiäre C-Atom, zwischen denen sich die Doppelbindung befindet, jeweils Signale einer chemischen Verschiebung von 119-141ppm sehen.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein zu den chlorierten Bornanen ähnliches Grundspektrum, bei dem aber zusätzlich, wie es auch im Fall der chlorierten Camphene beobachtet wurde, viele kleine Kopplungen auftreten. Als erstes fällt die geminale ^2J -Kopplung (11.2Hz) von H (3.95ppm) zu H(3.53ppm) auf, welches seinerseits mit dem Signal bei 1.50ppm koppelt (1.3Hz), dessen Integral drei Protonen entspricht. Dieser abgeschlossene Teil des Moleküls weist auf das Vorhandensein einer $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe hin, wie sie analog bei Bornanen und Camphenen gefunden wird. Ein weiteres isoliertes System ohne Kopplungspartner bildet H(6.06ppm), dessen stark zu tiefen Feld verschobenes Singulett nur durch die Entschirmung benachbarter Chloratome hervorgerufen werden kann, was auf die Existenz einer allein stehenden CHCl_2 -Gruppe hindeutet. Die beiden H(2.36ppm) und H(2.32ppm), die untereinander mit einer geminalen ^2J -Kopplungskonstante von 12.1Hz koppeln und als Multipletts erscheinen, zeigen dagegen mehrere kleine Kopplungen zu anderen Partnern. Um eine weitere isolierte CH_2Cl -Gruppe, die sowieso schon im ^{13}C -Spektrum ausgeschlossen wurde, kann es sich demnach nicht handeln, zudem die Verschiebungen der Protonen für solch eine Gruppe bei zu hohem Feld liegen. Gleiches gilt für eine mögliche CH_2 -Gruppe im Sechsring, bei der zusätzlich der Wert der Kopplungskonstante von 12.1Hz zu klein ist. Es muß sich daher, wie aus dem Ergebnis des ^{13}C -NMR-Spektrums schon vermutet, um die beiden H-Atome des auf der Brücke lokalisierten C-7-Atoms eines dem Camphen verwandten Grundkörpers handeln. Die Bestätigung dieser Aussagen und der Beweis für das Vorliegen eines chlorierten Dihydrocamphens gelingt mit Hilfe des HMQC-Spektrums:

Die Korrelation des sekundären C-Atoms (28.9ppm) zu H(2.32ppm) und H(2.36ppm) zeigt die Existenz von C-7 mit den beiden Protonen H_{7a} und H_{7b} . Die drei H-Atome des bei 1.50

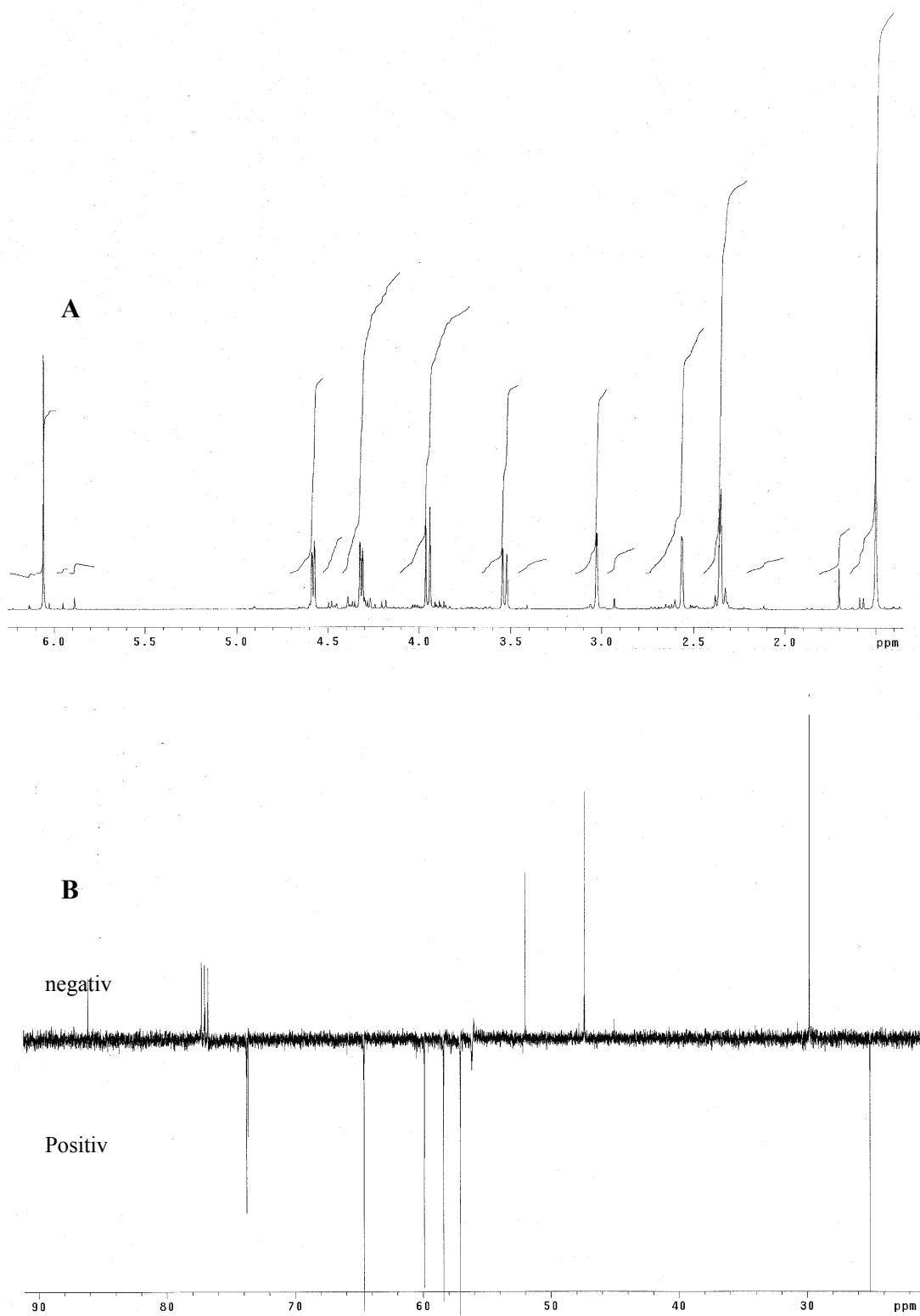


Abb. 39: NMR-Spektren der Komp. 17
A: ^1H -NMR-Spektrum
B: ^{13}C -NMR-APT-Spektrum

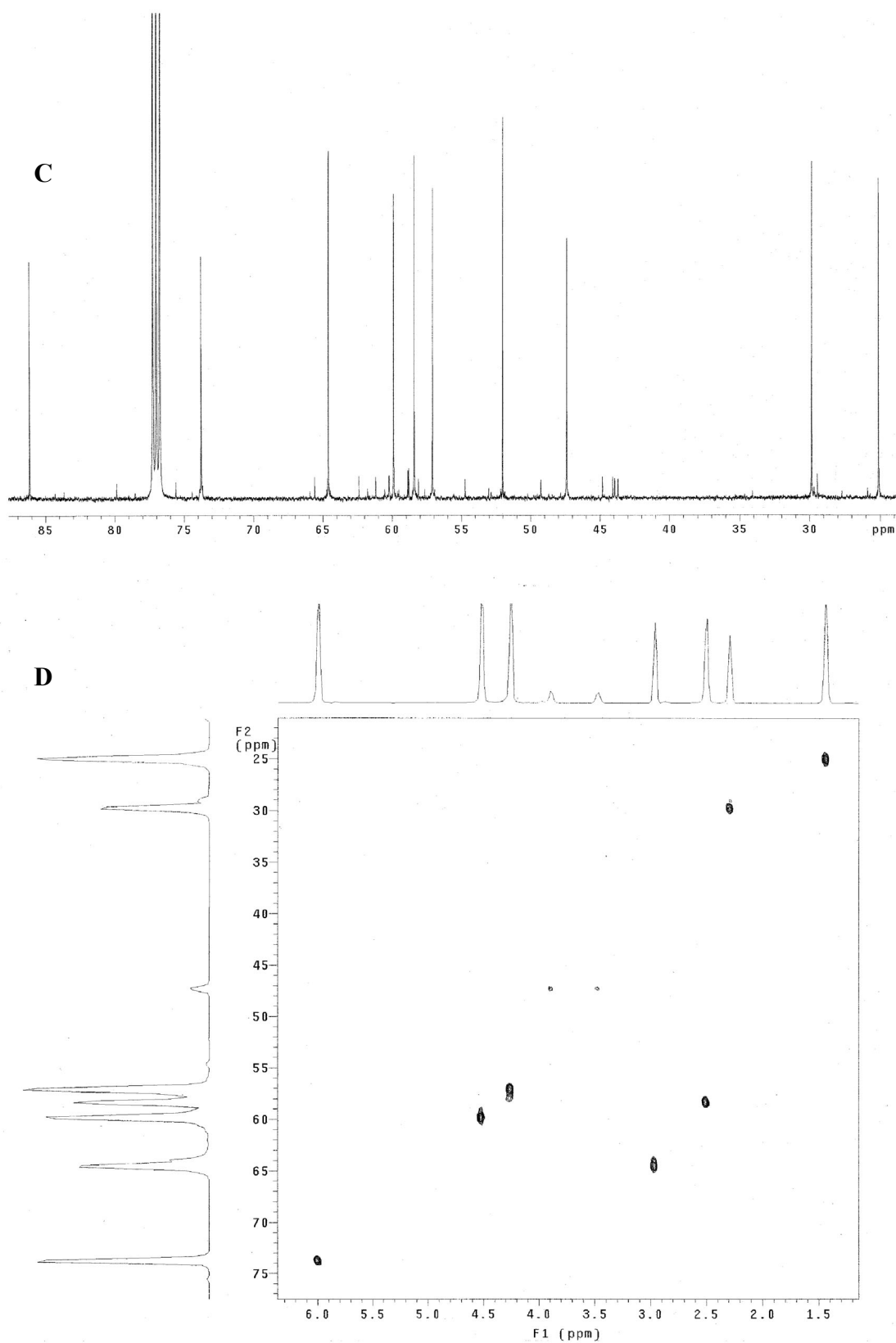


Abb. 39 (Forts.): NMR-Spektren der Komp. 17
C: ^{13}C -NMR-Spektrum (inversed gated Decoupling)
D: HMQC (C-H-COSY)-Spektrum

ppm erscheinenden Singulett sind an dem primären C(25.1ppm), die beiden H(3.95ppm) und H(3.53ppm) am sekundären C(47.4ppm) substituiert und bilden zusammen die Tentakel 8 und 9, die am quartären C-3-Atom(52.0ppm) sitzen. H(6.06ppm) ist mit dem tertiären C(73.8ppm) Bestandteil einer in 10-Position befindlichen CHCl_2 -Gruppe, die eine Bindung zum quartären C-2(86.1ppm) aufweist, an das aufgrund seiner hohen Tieffeldverschiebung zusätzlich ein Chloratom gebunden sein muß. Übrig bleiben vier tertiäre C-Atome für die noch fehlenden Positionen 1, 4, 5 und 6 des Dihydrocamphengerüsts. Zwei dieser (64.6 und 58,4ppm) korrelieren mit zwei bei hohen Feld erscheinenden Protonen (3.03 und 2,56ppm), was auf die beiden Brückenkopfkohlenstoffatome C-1 und C-4 deutet, die jeweils mit einem H-Atom substituiert sind. Zu den anderen beiden (59.9 und 57.1ppm) gehören dagegen die zu tieferen Feld verschobenen Protonen (4.58 und 4.32ppm), was auf zwei CHCl -Gruppen in 5- und 6-Position hinweist.

Die genaue Anordnung dieser zwei in 5- und 6-Position befindlichen Chloratome kann wiederum aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt werden. Die zwei Protonen an diesen Positionen zeigen untereinander eine Kopplung von 6.9Hz, welche im Bereich einer ^3J -vicinalen-cis-Kopplung für exo-exo bzw. endo-endo zueinander stehenden H-Atomen liegt. Zusätzlich sieht man bei beiden eine 2Hz Kopplung, deren gemeinsamer Partner über das HH-COSY-Spektrum als H(2.36ppm), eines der zwei an C-7 gebundenen H-Atome, identifiziert werden konnte. Bei dieser Art von Kopplung handelt es sich um die bereits bei chlorierten Camphenen beobachtete ^4J -longrange-Kopplung von H_{7b} mit $\text{H}_{5\text{-endo}}$ bzw. $\text{H}_{6\text{-endo}}$, die von dem auf der rechten Molekülseite positionierten H_{7b} über C-7-C-4-C-5 zu $\text{H}_{5\text{-endo}}$ bzw. über C-7-C-1-C-6 zu $\text{H}_{6\text{-endo}}$ verläuft und ein M ausbildet. Somit ergibt sich für die beiden Chloratome eine exo-Stellung an C-5 und C-6. Desweiteren findet man im Molekül noch vicinale ^3J -Kopplungen von H_1 mit H_{7a} und H_{7b} (1.6, 1.6Hz), H_4 mit H_{7a} und H_{7b} (1.6, 1.6Hz) und eine weitere ^4J -longrange-M-Kopplung von H_1 mit H_4 , deren Wert 2.9Hz beträgt.

Die letztendlichen Strukturfragen, die noch geklärt werden müssen, sind zum einen die Unterscheidung der 8- und 9-Position und zum anderen die räumliche Anordnung des Chloratoms der CH_2Cl -, sowie der beiden der in 10-Position sitzenden CHCl_2 -Gruppe. Diese Fragen konnten anhand durchgeführter NOE-Experimente gelöst werden:

Die Einstrahlung der Frequenz der drei Protonen der CH_3 -Gruppe (Singulett bei 1.44ppm) führte zur Vergrößerung der Signale bei 2.36 und 2.32 ppm (H_{7b} und H_{7a}), was auf die räumliche Nachbarschaft des C-8-Tentakels verweist, der ebenfalls im Molekül nach oben (exo-Stellung) gerichtet ist. Die Einstrahlung der Frequenz der beiden Protonen der CH_2Cl -Gruppe (3.53 und 3.95ppm) vergrößerte dagegen in beiden Fällen das Signal des Protons (6.06ppm) der nach unten zeigenden (endo-Stellung) Dichlormethyl-Gruppe in 10-Position, wobei der Effekt bei H(3.53ppm) um einiges höher ausfiel. Somit befindet sich die CH_2Cl -Gruppe in der ebenfalls nach unten gerichtete 9-Position. Die räumliche Lage der Chloratome kann nun zusammen mit den Erkenntnissen aus den röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen der Dihydrocamphene A36, A47 und A48 (Kap.4.6.1) hergeleitet werden. Hier wurde festgestellt, daß die erste Chlorsubstitution am C-10-Atom immer in Richtung der Papierebene (10a) stattfindet, während eine zweite vor dieser (10b) vermutet wird. Am C-9-Tentakel wird dagegen zuerst die Position hinter (9c) und danach die vor der Ebene (9b) besetzt. Diese Aussagen stehen mit den Ergebnissen der NOE-Experimente im Einklang. Die Protonen H_{10c} (6.06ppm) und H_{9b} (3.53ppm) stehen sich direkt gegenüber, was zu einer starken Vergrößerung der Signale führt, während der Effekt bei H_{9a} (3.95ppm), das etwas weiter entfernt sitzt, um einiges niedriger ausfällt. Wäre dagegen H_{10} vor der Ebene (10b) angesiedelt, so würde man überhaupt keinen Effekt beobachten, da jegliche räumliche Nachbarschaft zu den Positionen 9a, b

und c fehlt. Gleiches würde für 10a, b und c zutreffen, wenn eines der beiden H₉-Atome nach hinten (9c) positioniert wäre.

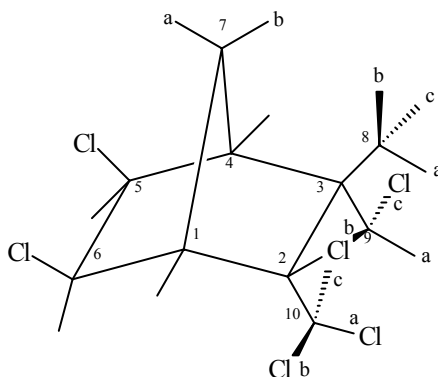


Abb. 40: Struktur der Komp. 17 : (±)-2-exo,5-exo,6-exo,9c,10a,10b-Hexachlordihydrocamphen (IUPAC: (±)-2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3-endo-chloromethyl,2-dichloromethyl,3-methyl,8,9,10-Trinorboman)

Komp	1	4	5 exo	5 endo	6 exo	6 endo	7a	7b	8a/c	8a/c	8b	9a	9b	9c	10b	10c
4	3.00 ddd	2.40 ddd	1.90 ddd	2.51 ddd	-	4.10 ddd	1.97 ddd	2.33 q	1.45 d	1.45 d	1.45 d	3.91 d	3.52 dq	-	-	6.02 s
5	2.91 ddd	2.18 dddd	-	4.55 ddd	-	4.24 dd	2.23 ddd	2.36 q	1.29 s	1.29 s	1.29s	1.24 s	1.24 s	1.24 s	-	6.01 s
10	2.90 ddd	2.42 ddd	-	4.44 dd	-	4.29 dd	2.28 m	2.28 m	1.46 d	1.46 d	1.46 d	3.64 d	3.51 dd	-	3.86 d	3.95 d
11	2.89 ddd	2.66 ddd	-	4.45 dd	-	4.26 dd	2.27 ddd	2.23 q	3.62 d	-	3.81 dq	1.29 d	1.29 d	1.29 d	3.79 d	3.89 d
17	3.03 ddd	2.56 ddd	-	4.58 dd	-	4.32 dd	2.32 ddd	2.36 q	1.50 d	1.50 d	1.50 d	3.95 d	3.53 dq	-	-	6.06 s
42	3.62 ddd	3.42 ddd	-	-	-	4.91 dd	2.57 ddd	2.52 dddd	-	-	6.46 d	4.90 d	3.75 dd	-	-	6.85 s
Ver b																
0	2.94 ddd	2.75 ddd	-	4.48 dd	-	4.25 dd	2.29 m	2.29 m	3.54 d	-	3.85 dd	1.34 d	1.34 d	1.34 d	-	6.07 s
A8	-	2.46 ddd	-	4.23 ddd	2.38 ddd	2.72 ddd	2.48 dd	2.58 dddd	3.88 d	-	4.05 dd	3.55 d	3.91 d	-	1.67 d	1.67 d
A9	-	2.62 ddd	-	4.23 ddd	2.40 ddd	2.71 ddd	2.46 dd	2.64 dddd	3.62 d	-	3.81 dd	1.39 d	1.39 d	1.39 d	3.88 d	3.94 d
A11	-	3.27 ddd	-	-	3.24 dd	3.11 dd	2.79 dd	2.75 ddd	4.46 d	-	3.80 dd	1.99 d	1.99 d	1.99 d	4.22 d	4.35 d
A12	-	2.40 ddd	2.04 ddd	2.52 dddd	-	4.20 ddd	2.18 dd	2.48 dddd	3.86 d	-	4.07 dd	1.74 d	1.74 d	1.74 d	3.58 d	3.86 d
A20	-	2.38 dddd	-	4.36 dddd	2.44 ddd	2.80 ddd	2.49 dd	2.64 dddd	3.92 d	-	3.92 d	4.52 d	3.46 dd	-	3.85 d	3.85 d
A23	-	2.59 ddd	-	4.42 d	-	4.53 dd	2.50 m	2.50 m	3.88 d	-	4.07 dd	1.74 d	1.74 d	1.74 d	3.59 d	3.92 d
A36	-	3.84 ddd	-	-	3.34 dd	3.12 dd	2.79 dd	2.51 ddd	-	-	6.50 d	4.83 d	4.52 dd	-	3.90 d	3.92 d
A47	-	3.76 dd	-	-	-	4.14 d	2.30 dd	1.74 ddd	-	-	5.93 d	4.54 d	3.91 dd	-	2.86 d	3.11 d
A48	-	2.83 dd	-	5.50 dd	-	4.95 dd	2.77 dd	3.43 dddd	-	-	6.49 s	6.73 s	-	-	4.04 d	4.72 d

Tab. 28: Chemische Verschiebung (ppm) der Protonen aller chlorierten Dihydrocamphene ; s=Singulett, d=Doublett, dd=doppeltes Doublett, ddd=dreifaches Doublett, dddd=vierfaches Doublett, q=Quintett, dq=doppeltes Quintett, m=Multipllett

KOMP	⁴ J	³ J	³ J	³ J	³ J	⁴ J	³ J	³ J	² J	³ J	³ J	³ J	² J	² J	⁴ J	⁴ J	² J	⁴ J	² J	² J	⁴ J
	1 4	1 7a	1 7b	4 5ex	4 5en	4 6ex	4 7a	4 7b	5ex 5en	5ex 6en	5en 6ex	5en 6en	6ex 6en	7a 7b	7b 5en	7b 6en	8b 8ac	8b 9b	9a 9b	10b 10c	8b 9abc
4	1.8	1.8	1.8	4.2	-	-	1.7	1.7	15.2	4.2	-	7.6	-	11.3	3.0	3.2	-	-	10.8	-	1.3
5	3.0	1.6	1.6	-	0.7	-	1.5	1.8	-	-	-	6.7	-	11.7	2.4	2.2	-	-	-	-	-
10	3.2	1.5	1.8	-	-	-	1.6	1.9	-	-	-	6.8	-	11.4	2.0	2.0	-	-	11.6	12.7	1.3
11	3.1	1.6	1.9	-	-	-	2.0	1.7	-	-	-	6.7	-	12.1	2.1	2.0	11.4	-	-	12.6	0.6
17	2.9	1.6	1.6	-	-	-	1.6	1.6	-	-	-	6.9	-	12.1	2.0	2.0	-	-	11.2	-	1.3
42	3.0	1.6	1.7	-	-	-	2.1	1.5	-	-	-	-	-	13.3	-	2.9	-	2.1	13.1	-	-
Verb																					
0	3.0	1.6	1.6	-	-	-	1.8	1.8	-	-	-	6.7	-	12.0	1.5	1.6	-	-	11.4	-	1.1
A8	-	-	-	-	-	1.7	1.6	1.6	-	-	2.7	7.6	15.8	11.2	2.5	2.6	11.5	-	11.6	-	1.1
A9	-	-	-	-	-	1.6	1.5	1.9	-	-	2.7	7.4	15.9	10.9	2.8	2.6	11.2	-	-	12.3	0.8
A11	-	-	-	-	-	2.0	1.6	1.8	-	-	-	-	16.2	11.9	-	3.0	11.7	-	-	12.3	1.3
A12	-	-	-	4.8	-	-	1.5	1.7	14.9	4.6	-	7.5	-	11.0	2.8	1.9	11.3	-	-	11.9	1.1
A20	-	-	-	-	1.0	1.6	1.7	1.8	-	-	2.9	7.5	16.0	11.4	2.1	2.6	-	1.8	11.8	12.9	-
A23	-	-	-	-	1.0	-	1.6	1.6	-	-	-	7.0	-	11.8	-	-	11.5	-	-	12.0	1.1
A36	-	-	-	-	-	1.6	1.9	1.6	-	-	-	-	16.5	12.4	-	3.5	-	1.8	12.5	12.7	-
A47	-	-	-	-	-	-	1.8	1.8	-	-	-	-	-	12.9	-	3.0	-	1.9	12.6	13.0	-
A48	-	-	-	-	-	-	1.6	1.7	-	-	-	-	6.7	-	2.5	2.4	-	-	-	13.2	-

Tab. 29: Kopplungskonstanten (Hz) zwischen Protonen der chlorierten Dihydrocamphene

KOMP	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
4	63.8 t	87.0 q	51.3 q	48.5 t	38.0 s	53.7 t	31.9 s	24.5 p	48.3 s	74.4 t
5	64.5 t	86.1 q	46.4 q	61.8 t	60.5 t	57.2 t	30.7 s	30.5 p	22.2 p	75.2 t
10	62.5 t	80.9 q	51.3 q	59.0 t	59.5 t	58.0 t	30.0 s	25.8 p	47.9 s	48.6 s
11	61.9 t	80.9 q	49.6 q	56.5 t	60.3 t	57.9 t	30.2 s	52.6 s	17.4 p	49.2 s
17	64.6 t	86.1 q	52.0 q	58.4 t	59.9 t	57.1 t	29.8 s	25.1 p	47.4 s	73.8 t
42	71.9 t	88.1 q	60.5 q	57.6 t	90.9 q	70.7 t	33.7 s	76.1 t	41.1 s	73.1 t
Verb										
0	64.4 t	85.8 q	46.7 q	56.5 t	60.3 t	56.9 t	30.8 s	52.0 s	18.3 p	74.4 t
A8	80.6 q	75.3 q	53.2 q	50.9 t	55.5 t	45.6 s	39.4 s	49.1 s	44.8 s	21.1 p
A9	84.2 q	74.9 q	49.4 q	50.9 t	56.3 t	45.6 s	40.6 s	52.9 s	18.7 p	47.7 s
A11	80.3 q	73.9 q	55.2 q	60.3 t	87.5 q	56.8 s	44.0 s	50.2 s	21.9 p	46.9 s
A12	81.7 q	81.5 q	52.7 q	41.4 t	38.6 s	59.2 t	39.3 s	49.1s	21.1 p	45.4 s
A20	81.6 q	74.9 q	55.5 q	51.4 t	55.3 t	45.4 s	40.0 s	48.2 s	43.2 s	45.3 s
A23	80.9 q	80.9 q	48.5 q	50.9 t	62.2 t	60.0 t	37.1 s	49.0 s	21.1 p	44.4 s
A36	81.8 q	73.6 q	60.9 q	58.7 t	86.9 q	57.4 t	43.1 s	78.2 t	41.9 s	46.7 s
A47	83.2 q	79.5 q	60.2 q	58.5 t	91.9 q	72.2 t	40.7 s	77.9 t	41.6 s	46.2 s
A48	84.2 q	80.1 q	66.1 q	53.1 t	59.8 t	61.7 t	40.2 s	74.5 t	74.1 t	48.6 s

Tab. 30: Chemische Verschiebung (ppm) der Kohlenstoffatome aller chlorierten Dihydrocamphene; p=primäres, s=sekundäres, t=tertiäres, q=quartäres C-Atom

Im Folgenden werden nun allgemeine Erkenntnisse, Gemeinsamkeiten und Besonderheiten im Kernresonanzverhalten aufgeführt, die während der Strukturaufklärung der restlichen isolierten chlorierten Dihydrocamphene festgestellt werden konnten.

- Eine Unterscheidung der C-8- und C-9-Gruppen konnte mit Hilfe der 2D-NOESY- bzw. NOE-Technik, wie am Beispiel der Komp. 17 durchgeführt, bei allen isolierten Dihydrocamphenen getroffen werden. Hierbei zeigen die Protonen der C-8-Gruppe eine räumliche Nähe zu H_{7a} und H_{7b} , während sich die der C-9-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft der H-Atome in 10-Position befinden. Im Gegensatz zu chlorierten Bornanen können in diesen Positionen vier Chloratome (Verb. A48) lokalisiert sein, wobei die Anzahl pro Tentakel zwei allerdings nicht übersteigt. Der Grund für dieses Phänomen scheint darin zu liegen, daß das Dihydrocamphen, ähnlich wie das Camphen, das wohl energetisch günstigere Molekül darstellt, indem mehr Platz für eine weitere Dichlormethyl-Gruppe vorhanden ist. Ebenso ist keine dieser Positionen für einen höheren Chlorierungsgrad prädestiniert. Die Werte für die geminale 2J -Kopplung der Protonen einer CH_2Cl -Gruppe liegen mit 10.8 bis 13.1 Hz etwas niedriger als bei chlorierten Bornanen (11.7-13.8 Hz), aber etwa im gleichen Bereich wie sie für chlorierte Camphene registriert werden (11.5-13.0 Hz).
- Die Frage einer möglichen Rotation der Gruppen in 8- und 9-Position, läßt sich aus den NMR-Daten nicht so leicht ableiten, wie es bei chlorierten Bornanen der Fall ist. Während bei diesen eine 4J -longrange-M-Kopplung zwischen H_{8a} und H_{9a} im Bereich von 1.8 bis 3.1 Hz eine Rotation beider Gruppen ausschließt, dagegen eine zwischen H_{8a} und $H_{9a,b,c}$ mit Werten von 0.4-0.8 Hz auf eine solche hinweist, so stößt man bei Dihydrocamphenen auf eine Schwierigkeit. Hier wird die für beide Kopplungen erforderliche M-Form nicht von den in der Papierebene liegenden Protonen H_{8a} und H_{9a} gebildet, sondern von den nach vorn ausgerichteten H_{8b} und H_{9b} . Problematisch ist nun die Tatsache, daß die 9b-, im Gegensatz zur sterisch gehinderten 8b-Position (siehe Kap. 4.6.1), nicht immer mit einem Proton, sondern beim Vorliegen einer $CHCl_2$ -Gruppe (Verb. A48) auch mit einem Chloratom substituiert sein kann. In diesem Fall kann die zur Aussage erforderliche erste Kopplung nicht stattfinden. Ansonsten konnte bei den Verbindungen A20, A36, A47 und der Komponente 42, deren gemeinsames Strukturmerkmal eine CH_2Cl - oder $CHCl_2$ -Gruppe in 8- und eine CH_2Cl -Gruppe in 9-Position ist, diese 4J -Kopplung im Bereich von 1.8 bis 2.1 Hz beobachtet werden und somit eine Rotation beider Gruppen ausgeschlossen werden. Für alle weiteren Dihydrocamphene, die entweder in 8- oder 9-Position eine CH_3 -Gruppe besitzen konnte dagegen die auf eine Rotation hinweisende 4J -Kopplung, die hier analog zwischen H_{8b} und $H_{9a,b,c}$ bzw. H_{9b} und $H_{8a,b,c}$ stattfindet, zwischen 0.6 und 1.3 Hz gefunden werden. Eine Ausnahme bildete dabei nur die Komp. 5, die an beiden Positionen mit Methyl-Gruppen substituiert ist. Hier wurde keine dieser beiden Kopplungen registriert, was vermuten läßt, daß beide Gruppen rotieren. Aus dem Ergebnis läßt sich ableiten, daß bei CH_3 - immer, bei CH_2Cl - oder $CHCl_2$ -Gruppen dagegen nie eine Rotation vorliegt. Der Grund für ein derartiges Verhalten kann sich nur dadurch erklären, daß mit der Einführung eines Chloratoms in diese beiden Positionen eine solche, im Fall der C-8-Gruppe durch das immer vorhandene 2-exo-Cl-Atom und bei der C-9-Gruppe durch ein oder zwei in 10-Position befindliche Cl-Atome, blockiert wird.
- Die Unterscheidung der C-10- von der C-8- und C-9-Gruppe stellt wie bei chlorierten Bornanen kein Problem dar, da es sich hier ebenfalls um ein abgeschlossenes System ohne Kopplungspartner handelt. Die Werte für die geminale 2J -Kopplung zwischen den Protonen einer CH_2Cl -Gruppe liegen mit 11.9-13.2 Hz in einem vergleichbaren Bereich, wie sie für die gleiche Gruppe in 8- und 9-Position (10.8-13.1 Hz) gefunden werden.

- Eine Rotation der C-10-Gruppe wäre im Fall einer CH₃-oder CH₂Cl-Gruppe in 9-Position (Cl in 9c) denkbar, bleibt allerdings wie bei den chlorierten Bornanen aufgrund fehlender Kopplungspartner ein ungelöstes Problem.
- Die räumliche Anordnung der Chloratome in den Positionen 8, 9 und 10 wurde schon am Beispiel der Komponente 17 unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus der Röntgenstrukturanalyse diskutiert. Als Ergebnis kann man zusammenfassen, daß am C-10-Atom das erste eingeführte Cl-Atom in der Papierebene (10a) und das zweite vor dieser (10b) substituiert ist, während am C-9-Atom das erste nach hinten (9c) und das zweite nach vorn (9b) ausgerichtet ist. Am C-8-Atom befindet sich dagegen eines in 8a- und eines in 8c-Position. Lediglich im Fall nur eines vorliegenden Chloratoms kann aufgrund fehlender RSA-Daten dieser Art von Verbindung keine Aussage getroffen werden, welche dieser beiden Positionen bevorzugt wird.
- Die geminale ²J-Kopplung zwischen den beiden am C-7-Atom gebundenen H_{7a} und H_{7b} bildet das Hauptunterscheidungsmerkmal zu chlorierten Bornanen. Für diese Kopplung findet man wie bei chlorierten Camphenen Werte von 11.0 bis 12.9Hz. Eine Verwechslung mit der Kopplung geminal stehender Protonen einer in 8- oder 9-Position isolierten CH₂Cl-Gruppe gleicher Größe kann allerdings ausgeschlossen werden, da sowohl H_{7a} als auch H_{7b} zusätzlich noch mehrere weitere Kopplungspartner besitzen (siehe: ³J- und ⁴J-Kopplungen).
- Die ²J-Kopplung geminal stehender Protonen einer CH₂-Gruppe im Ring wird dagegen bei Komp.4, Verb. A12 (5-Position) und den Verb. A7, A11, A20 und A36 (6-Position) in einer zu chlorierten Bornanen vergleichbaren Größenordnung von 14.9 bis 16.5Hz registriert.
- ³J-vicinale-cis-Kopplungen werden nur zwischen H_{5-endo} und H_{6-endo} beobachtet und liegen mit einem Bereich von 6.7-7.6Hz deutlich unter denen von chlorierten Bornanen (7.4-9Hz).
- Ebenfalls niedrigere Werte findet man für die ³J-vicinale-trans-Kopplung zwischen H_{5-exo}-H_{6-endo} bzw. H_{5-endo}-H_{6-exo} mit 2.7-4.6Hz, welche sich allerdings in einem zu chlorierten Camphenen ähnlichen Bereich (2.5-3.5Hz) befinden.
- Die ³J-vicinale Kopplung zwischen H₄ und H_{5-exo} erscheint dagegen bei Komp. 4 und Verb. A12, den einzigen beiden bei der diese Art von Kopplung möglich ist, mit 4.2Hz bzw. 4.6Hz höher als bei chlorierten Bornanen (3Hz), aber wiederum im Bereich, wie er für entsprechende Camphene gefunden wird (4.2-4.5Hz). Die gleiche Kopplung zwischen H₄ und H_{5-endo} (0.7-1.0Hz) wird analog zu den beiden anderen Verbindungsklassen selten registriert, was auf den ungünstigen Diederwinkel von nahezu 90° zwischen den beiden Protonen zurückzuführen ist.
- Weitere kleine vicinale ³J-Kopplungen, die nur bei chlorierten Dihydrocamphenen und Camphenen möglich sind und daher als ein Erkennungsmerkmal dienen, findet man zum einen zwischen H₄-H_{7a} bzw. H₄-H_{7b} und zum anderen zwischen H₁-H_{7a} bzw. H₁-H_{7b} in der gleichen Größenordnung von 1.5 bis 2.1Hz. Letztere Beiden fehlen allerdings bei den aus 2,2-Dichlorbornan entstandenen Verbindungen A7-A48, die als gemeinsames Strukturmerkmal ein mit Chlor substituiertes C-1-Atom besitzen, was zu einer guten Unterscheidung bezüglich der übrigen Dihydrocamphene genutzt werden kann.
- Außer den bereits erwähnten ⁴J-longerange-M-Kopplungen in den C-8- und C-9-Tentakeln, beobachtet man bei den Verb. A7, A11, A20 und A36 eine weitere zwischen H₄ und H_{6-exo} (1.6-2.0Hz), die im Vergleich zu der bei chlorierten Bornanen nicht immer stattfindenden analogen Kopplung (0.3-1.1Hz) höhere Werte aufweist. Desweiteren treten zusätzliche ⁴J-longerange-M-Kopplungen auf, die sowohl für chlorierte Dihydrocamphene als auch für Camphene spezifisch sind. Zum einen die bereits bei der Strukturaufklärung

von Komp. 17 erläuterte zwischen H_{7b} und $H_{5\text{-endo}}$ bzw. $H_{6\text{-endo}}$, die für alle Substanzen bei denen sie möglich ist, im Bereich von 1.6 bis 3.5Hz liegt. Zum anderen die zwischen den beiden in Brückenkopf-Position lokalisierten H_1 und H_4 , für die Werte von 1.8 bis 3.2Hz registriert werden. Letztere kann allerdings aus den bereits genannten Gründen ($C_1\text{-Cl}$) nicht bei den aus 2.2-Dichlorbornan synthetisierten Verb. A7-A48 stattfinden, was ein weiteres Unterscheidungskriterium für diese Substanzklasse darstellt.

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren konnten mehrere für Dihydrocamphene typische Gemeinsamkeiten entnommen werden, mit denen eine eindeutige Unterscheidung von chlorierten Bornanen und Camphenen möglich ist. Ebenso lassen sich anhand der gefundenen Daten die am C-1-Atom mit Chlor substituierten Verb. A7-A48 von den übrigen isolierten Dihydrocamphenen ($C_1\text{-H}$) unterscheiden:

- Für das quartäre C-2-Atom findet man bei allen Dihydrocamphenen im Fall einer in 10-Position befindlichen CH_2Cl -Gruppe eine chemische Verschiebung von 73.6-81.5ppm, während bei einer CHCl_2 -Gruppe diese im Bereich von 85.8-88.1ppm liegt. Vergleichbare Werte beobachtet man ansonsten nur für quartäre C-Atome einer CCl_2 -Gruppe, im gleichen Molekül (86.9-91.9ppm), bei chlorierten Bornanen (84-98ppm) oder bei chlorierten Camphenen (92.2-92.9ppm). Das quartäre C-2-Atom chlorierter Camphene, welches mit dem C-10-Atom durch eine Doppelbindung verbunden ist, zeigt dagegen ein deutlich zu tieferen Feld verschobenes Signal (135.8-140.4ppm).
- Das quartäre C-3-Atom erscheint ebenso wie das bei chlorierten Camphenen bei höheren Feld (46.4-66.1ppm), wohingegen die beiden quartären C-1- und C-7-Atome chlorierter Bornane etwas mehr tieffeldverschoben sind (58.9-72.6ppm).
- Die Verb. A7-A48 besitzen mit C-1 ein weiteres quartäres C-Atom, dessen chemische Verschiebung von 80.3 bis 84.2ppm ein mögliches einer CCl_2 -Gruppe ausschließt und somit zur eindeutigen Unterscheidung von den restlichen Dihydrocamphenen führt.

Folgende Übersicht zeigt nun eine Zusammenfassung der chemischen Verschiebungsbereiche bei chlorierten Dihydrocamphenen im ^{13}C -NMR-Spektrum:

CH_3	CH_2 (C-7)	CH_2	CH_2Cl	C-3	CH (C-4)	CHCl	C-1 ($C_1\text{-H}$)	CHCl_2	C-2	C-1 ($C_1\text{-Cl}$)	CCl_2
17.4-30.5 ppm	29.8-43.1 ppm	38.0-56.8 ppm	41.1-52.6 ppm	46.4-66.1 ppm	41.4-61.8 ppm	53.7-72.2 ppm	61.9-71.9 Ppm	73.1-78.2 ppm	73.6-88.1 ppm	80.3-84.2 ppm	86.9-91.9 ppm

Abb. 41: Strukturen und Namen der isolierten Toxaphenkomponenten. Die Komponenten 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37 wurden von HAINZL, 1994 isoliert und konnten aufgrund bekannter GC/MS-EI-Daten im Spektrenvergleich als Toxaphenkomponenten identifiziert werden (siehe: Kap. 4.6.3.2)

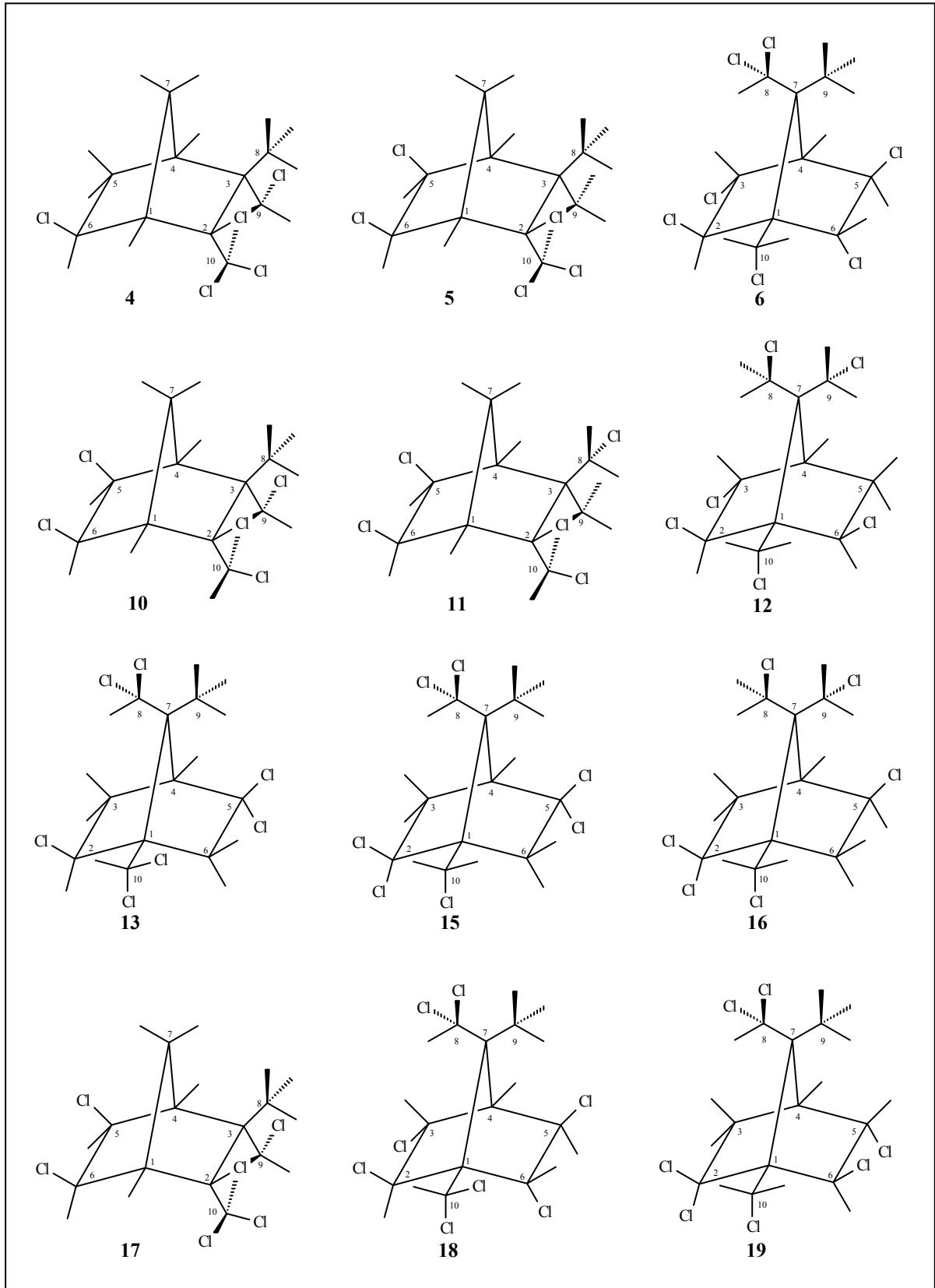


Abb. 41: Strukturen und Namen der isolierten Toxaphenkomponenten. Die Komponenten 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37 wurden von HAINZL, 1994 isoliert und konnten aufgrund bekannter GC/MS-EI-Daten im Spektrenvergleich als Toxaphenkomponenten identifiziert werden (siehe: Kap. 4.6.3.2) (Forts.)

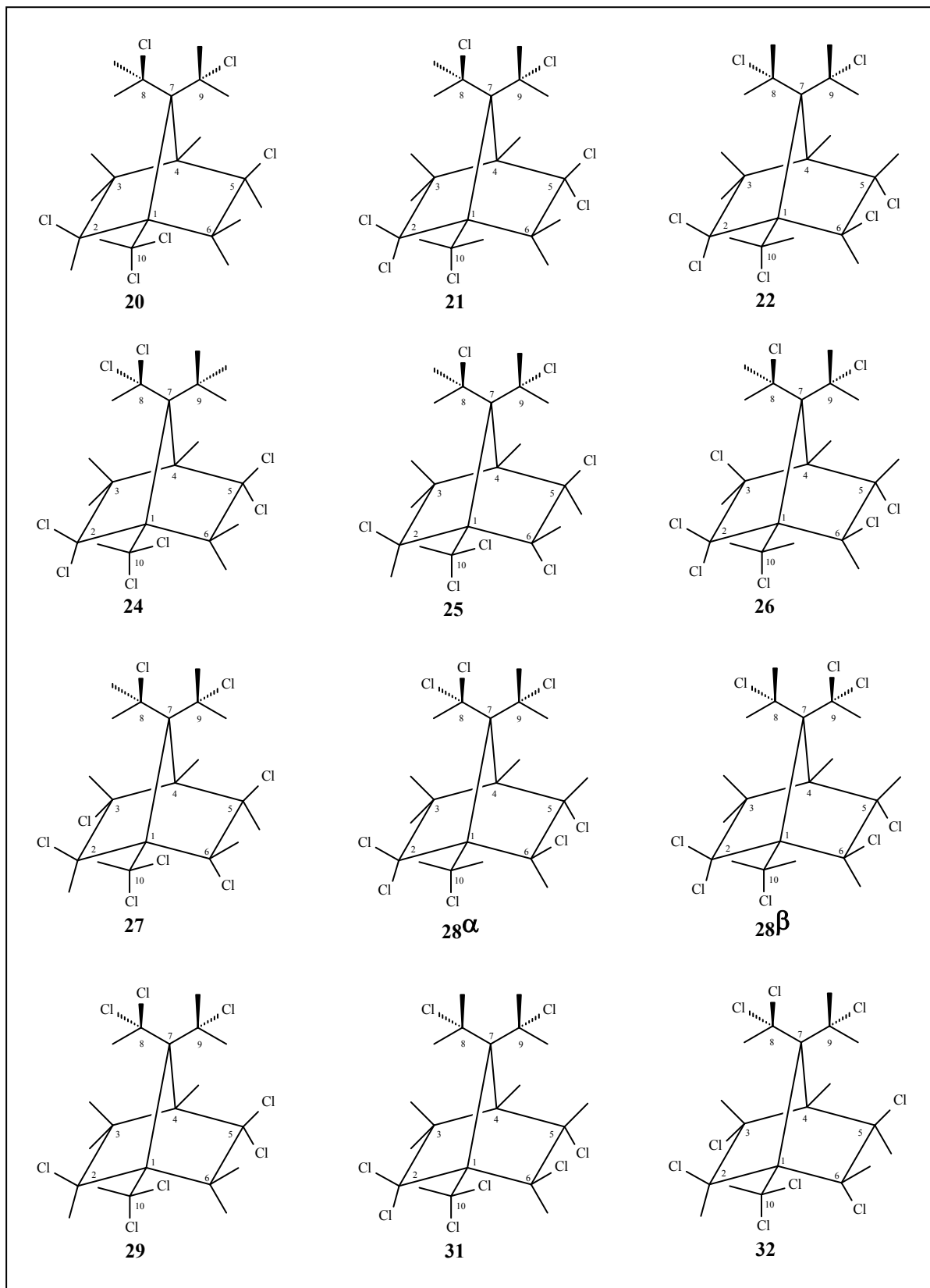
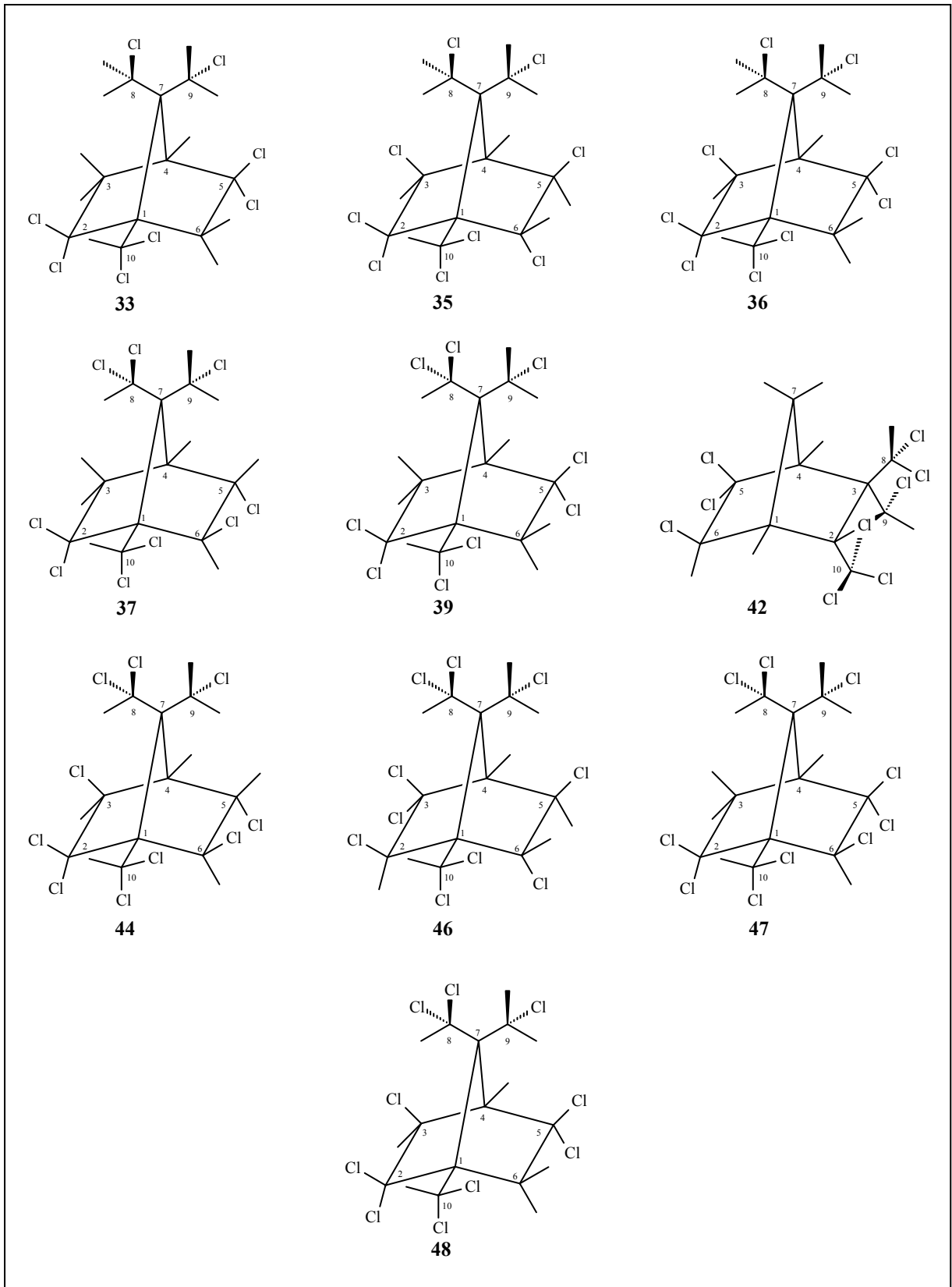


Abb. 41: Strukturen und Namen der isolierten Toxaphenkomponenten. Die Komponenten 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37 wurden von HAINZL, 1994 isoliert und konnten aufgrund bekannter GC/MS-EI-Daten im Spektrenvergleich als Toxaphenkomponenten identifiziert werden (siehe: Kap. 4.6.3.2) (Forts.)



Komp	Bezeichnung [IUPAC-Name]
4	(±)-2-exo,6-exo,9c,10a,10b-Pentachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,6-exo-dichlor,3-endo-chlormethyl,2-dichlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB*]
5	(±)-2-exo,5-exo,6-exo,10a,10b-Pentachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,5-exo,6-exo-trichlor,2-dichlormethyl,3,3-bis(methyl),8,9,10-TNB]
6	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c,10a-Heptachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,10a-Heptachlorbornan]
10	(±)-2-exo,5-exo,6-exo,9c,10a-Pentachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,5-exo,6-exo-trichlor,3-endo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB]
11	(±)-2-exo,5-exo,6-exo,8a/c,10a-Pentachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,5-exo,6-exo-Trichlor,3-exo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB]
12	(±)-2-exo,3-endo,6-exo,8b,9c,10a-Hexachlorbornan [(±)-2-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Hexachlorbornan]
13	(±)-2-exo,5,5,8b,8c,10a,10b-Heptachlorbornan [(±)-2-exo,5,5,9b,9c,10a,10b-Heptachlorbornan]
15	(±)-2,2,5,5,8b,8c,10a-Heptachlorbornan [(±)-2,2,5,5,9b,9c,10a-Heptachlorbornan]
16	(±)-2,2,5-exo,8b,9c,10a-Hexachlorbornan [(±)-2,2,5-exo,8c,9b,10a-Hexachlorbornan]
17	(±)-2-exo,5-exo,6-exo,9c,10a,10b-Hexachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,5-exo,6-exo-trichlor,3-endo-chlormethyl,2-dichlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB]
18 T2	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,8c,10a,10b-Octachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,10a,10c-Octachlorbornan]
19	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,10a-Heptachlorbornan [(±)-2,2,5-endo,6-exo,9b,9c,10a-Heptachlorbornan]
20	(±)-2-exo,5-exo,8b,8c,10a,10b-Hexachlorbornan [(±)-2-exo,5-exo,9b,9c,10a,10b-Hexachlorbornan]
21	(±)-2,2,5,5,8b,9c,10a-Heptachlorbornan [(±)-2,2,5,5,8c,9b,10a-Heptachlorbornan]
22 Tox B	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Heptachlorbornan [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Heptachlorbornan]
24	(±)-2,2,5,5,8b,8c,10a,10b-Octachlorbornan [(±)-2,2,5,5,9b,9c,10a,10b-Octachlorbornan]
25	(±)-2-exo,5-exo,6-endo,8b,9c,10a,10b-Heptachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,6-exo,8b,9c,10a,10c-Heptachlorbornan]
26	(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a-Octachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Octachlorbornan]
27	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8b,9c,10a,10b-Octachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo-8b,9c,10a,10c-Octachlorbornan]
28a Tox A ₁	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan]
28b Tox A ₂	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a-Octachlorbornan [(±)-2,5,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan]
29	(±)-2-exo,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Octachlorbornan [(±)-2-exo,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Octachlorbornan]
31	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,9c,10a,10b-Octachlorbornan [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a,10b-Octachlorbornan]
32 Tox Ac	(±)-2-exo,3-endo,5-exo,6-endo-8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan [(±)-2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c-Nonachlorbornan]
33	(±)-2,2,5,5,8b,9c,10a,10b-Octachlorbornan

	[(±)-2,2,5,5,8c,9b,10a,10b-Octachlorbornan]
35	(±)-2,2,3-exo,5-exo,6-endo,8b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5-exo,6-endo,8c,9b,10a,10b-Nonachlorbornan]
36	(±)-2,2,3-exo,5,5,8b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5,5,8c,9b,10a,10b-Nonachlorbornan]
37	(±)-2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan [(±)-2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan]
39	(±)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan [(±)-2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan]
42	(±)-2-exo,5,5,6-exo,8a,8c,9c,10a,10b-Nonachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,5,5,6-exo-tetrachlor,3-endo-chlormethyl,2-dichlor-,3-chlormethyl,8,9,10-TNB]
44	(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan]
46	(±)-2-exo,3,3,5-exo,6-endo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan [(±)-2-exo,3,3,5-exo,6-endo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan]
47	(±)-2,2,5,5,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan [(±)-2,2,5,5,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan]
48	(±)-2,2,3-exo,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Decachlorbornan [(±)-2,2,3-exo,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan]

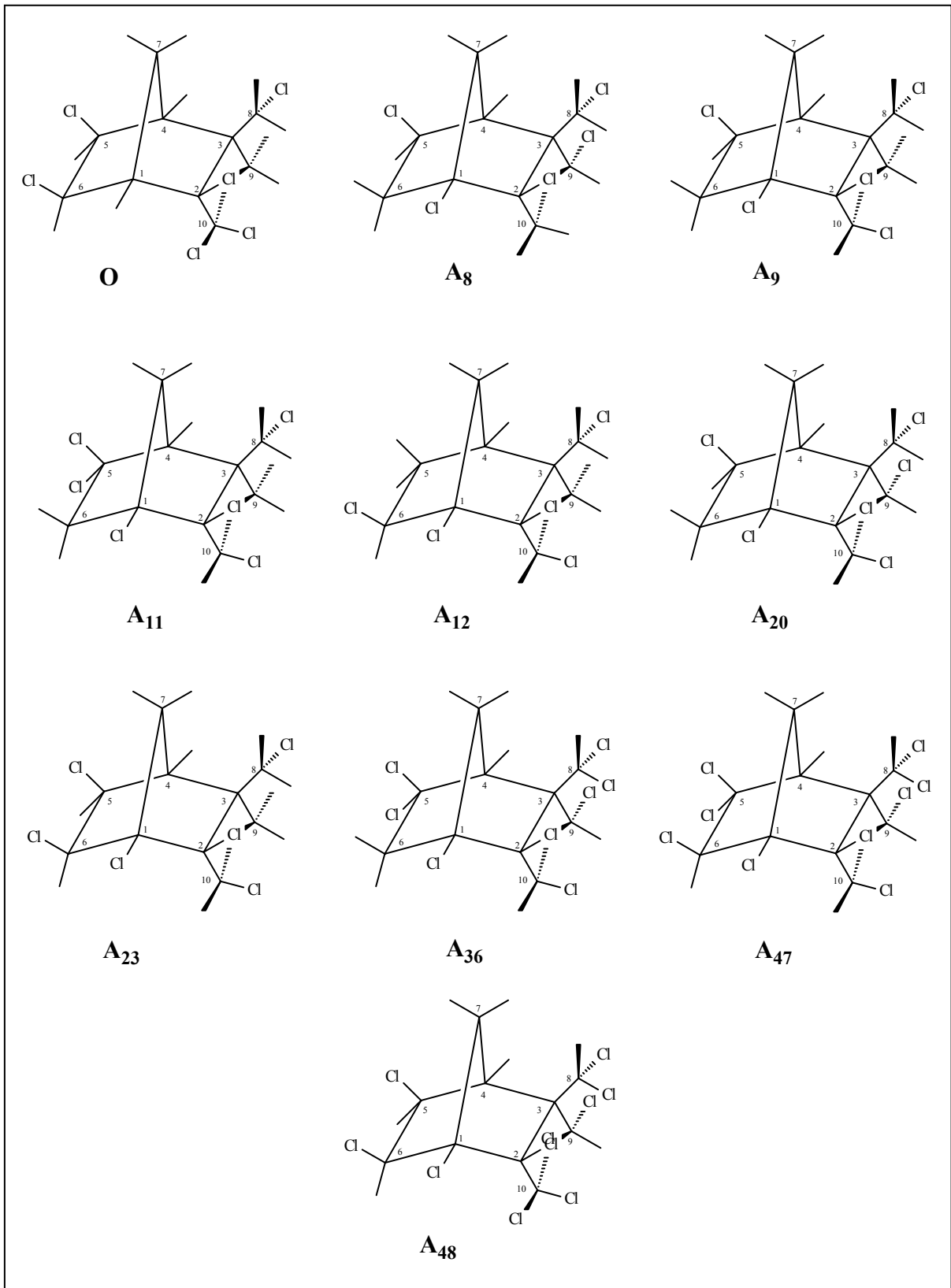
* TNB = Trinorbornan

Abb. 42: Namen der isolierten chlorierten Dihydrocamphene, die nicht im technischen Toxaphen vorliegen

Verb.	Bezeichnung [IUPAC-Name]
O	(±)-2-exo,5-exo,6-exo,8a/c,10a,10b-Hexachlordihydrocamphen [(±)-2-exo,5-exo,6-exo-trichlor,3-exo-chlormethyl,2-dichlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB*]
A8	(±)-1,2-exo,5-exo,8a/c,9c-Pentachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5-exo-trichlor,3,3-bis(chlormethyl),2-methyl,8,9,10-TNB]
A9	(±)-1,2-exo,5-exo,8a/c,9c-Pentachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5-exo-trichlor,3-exo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB]
A11	(±)-1,2-exo,5,5,8a/c,10a-Hexachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5,5-tetrachlor,3-exo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB]
A12	(±)-1,2-exo,6-exo,8a/c,10a-Pentachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,6-exo-trichlor,3-exo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB]
A20	(±)-1,2-exo,5-exo,8a/c,9c,10a-Hexachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5-exo-trichlor,3,3-bis(chlormethyl),2-chlormethyl,8,9,10-TNB]
A23	(±)-1,2-exo,5-exo,6-exo,8a/c,10a-Hexachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5-exo,6-exo-tetrachlor,3-exo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-methyl,8,9,10-TNB]
A36	(±)-1,2-exo,5,5,8a,8c,9c,10a-Octachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5,5-tetrachlor,3-endo-chlormethyl,2-chlormethyl,3-dichlormethyl,8,9,10-TNB]
A47	(±)-1,2-exo,5,5,6-exo,8a,8b,9c,10a-Nonachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5,5,6-exo-pentachlor,3-endo-chlor-,2-chlormethyl,3-dichlormethyl,8,9,10-TNB]
A48	(±)-1,2-exo,5-exo,6-exo,8a,8b,9b,9c,10a-Nonachlordihydrocamphen [(±)-1,2-exo,5-exo,6-exo-tetrachlor,3,3-bis(dichlormethyl),2-chlormethyl,8,9,10-TNB]

* TNB = Trinorbornan

Abb. 42: Strukturen der isolierten chlorierten Dihydrocamphene, die nicht im technischen Toxaphen vorliegen (Forts.)



4.6.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie kann unterstützend zur Strukturaufklärung der chlorierten Bornane und Dihydrocamphene herangezogen werden. Zum einen können die aus den Kernresonanzmessungen ermittelten Strukturen in Teilbereichen bestätigt werden. Zum anderen können aber auch schon im Vorfeld wichtige strukturelle Informationen erhalten werden. So läßt sich mit Hilfe der NCI-Massenspektren die Molekülmasse und damit verbunden die Anzahl der im Molekül befindlichen Chloratome (Chlorierungsgrad) bestimmen. Weiterhin, ob es sich bei der jeweiligen Substanz um eine gesättigte oder ungesättigte Verbindung handelt. Weitergehende strukturelle Aussagen, beispielsweise, ob sich im Molekül CHCl_2 -Gruppen befinden, können dagegen aus den EI-Spektren erhalten werden. Zusätzlich bietet die EI-Technik die Möglichkeit zur Ermittlung des Reinheitsgrades, vor allem aber ist mit ihr eine Zuordnung als Toxapheninhaltsstoff, über den Vergleich der Retentionszeiten der bei der Chlorierung entstandenen Substanzen in den GC/MS-EI-Chromatogrammen und deren zugehörigen Fragmentierungsmustern mit denen der Komponenten des technischen Toxaphens, möglich.

4.6.3.1 Negativ Chemische Ionisation (NCI)

Wie bereits in Kapitel 2.4.2 ausführlich beschrieben, handelt es sich bei NCI-Technik um eine im Vergleich zur EI schonende Methode, die nur eine schwache Fragmentierung der Moleküle bewirkt. Sowohl bei den chlorierten Bornanen, als auch bei den chlorierten Dihydrocamphenen, erfolgt vorzugsweise eine Chlorabstraktion in Form von Cl-Radikalen $[\text{M}-\text{Cl}]^-$ oder von HCl-Molekülen $[\text{M}-\text{HCl}]^-$, während die Bildung von $[\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl}]^-$ - und $[\text{M}-2\text{Cl}]^-$ -Fragmentationen seltener beobachtet wird. Eine Ausnahme bilden die Komp. 19, 22 und 28, bei denen ein sehr intensives $[\text{M}-2\text{Cl}]^-$ -Ion registriert wird. Alle vier Komponenten zeichnen sich durch eine gemeinsame 2,2,5-endo,6-exo-Chlorsubstitution im Ring aus, die wohl eine leichte Abspaltung von zwei Cl-Radikalen ermöglicht. Die Bildung des $[\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl}]^-$ -Ions, welches bei Komp. 39 als Base-Peak auftritt, kann allerdings nicht geklärt werden. BURHENNE, 1993, der ebenfalls diese Komponente isolierte, vermutete daß die gleichzeitige Abstraktion eines HCl-Moleküls und eines Cl-Radikals dadurch erleichtert wird, weil die beiden in 2- und 5-Position befindlichen CCl_2 -Gruppen jeweils in Nachbarschaft (3- und 6-Position) zu einer CH_2 -Gruppe stehen. Diese Vermutung kann nicht bestätigt werden, da bei den Komp. 15, 21 und 33, die eine gleiche Besetzung an diesen Positionen aufweisen, ein derartiges Fragmentation nicht auftritt. Eine weitere Besonderheit zeigen die aus 2,2-Dichlorbornan hergestellten höher chlorierten Dihydrocamphene A36, A47 und A48. Hier beobachtet man zusätzlich ein $[\text{M}-\text{CHCl}_2]^-$ -Ion, welches bei A36 sogar den Base-Peak bildet und durch die Abspaltung der in 8-Position lokalisierten Dichlormethyl-Gruppe hervorgerufen wird. Bei den aus 2-exo,10-Di- bzw. 2-exo,10,10-Trichlorbornan resultierenden chlorierten Dihydrocamphenen und auch bei den chlorierten Bornanen, wird dagegen für die Abstraktion einer solchen Gruppe eine wesentlich höhere Energie benötigt (siehe: EI-Modus; Kap.4.6.3.2). Das Molekülion $[\text{M}]^-$ wird nur bei niedriger chlorierten Bornanen und Dihydrocamphenen (Penta- bis Heptachlorisomere) registriert, während es bei höher chlorierten (Octa- bis Decachlorisomeren) nie auftritt. Den Base-Peak bildet es bei fast allen in Brückenkopfstellung chlorierten Dihydrocamphenen (A7 bis A23; außer A20) und bei Komp. 11.

In den Tabellen 31 und 32 sind die Fragmente aller isolierten chlorierten Bornane und Dihydrocamphene mit ihren Intensitäten, die sich relativ auf den Base-Peak (100%-Peak im Spek

trum) beziehen, aufgeführt. Die gebildeten Fragmente erscheinen im Spektrum nicht bei einer Masse, sondern in Form von sogenannten Clustern, die auf das Isotopenverhältnis von ^{35}Cl zu ^{37}Cl (3:1) zurückzuführen sind. Die Anzahl der Signale eines Clusters läßt sich dabei gemäß $\Sigma\text{Signale}=\Sigma\text{Cl-Atome pro Molekül} + 1$ berechnen. In den Tabellen wird jeweils die Masse des ersten Signals eines Clusters angegeben, die auf das Fragment hinweist, welches ausschließlich Chlor der Masse 35u enthält. Die Molekülmasse und damit die Anzahl der Chloratome ergibt sich dann aus der Masse des M^+ -Ions bzw. aus der des bei den meisten Substanzen als Base-Peak registrierten $[\text{M-Cl}]^+$ -Ions +35u.

Anhand der ermittelten Molekülmasse erkennt man, daß es sich bei allen isolierten Substanzen um gesättigte chlorierte Bornane bzw. Dihydrocamphene handelt, während im Fall von vorliegenden ungesättigten chlorierten Bornenen oder Camphenen entsprechenden Chlorierungsgrades die Molekülmasse, aufgrund der Doppelbindung und damit des Fehlens zweier Protonen, um $m/z=2$ erniedrigt sein müßte.

Komp.	BP*	[M] ⁺	[M-Cl] ⁺	[M-HCl] ⁺	[M-Cl-HCl] ⁺	[M-2Cl] ⁺	[M-CHCl ₂] ⁺	Molm.	Cl
6	343	376 25%	341 53%	340 16%	305 2%	306 4%	-	376	7
12	309	342 3%	307 65%	306 28%	-	272 1%	-	342	6
13	343	376 13%	341 55%	340 11%	-	306 5%	-	376	7
15	343	376 44%	341 60%	340 30%	-	-	-	376	7
18	377	-	375 45%	374 41%	339 3%	340 2%	-	410	8
19	343	376 3%	341 52%	340 14%	305 3%	306 22%	-	376	7
20	309	342 20%	307 61%	306 19%	-	-	-	342	6
21	343	376 3%	341 53%	340 8%	-	306 4%	-	376	7
22	343	376 8%	341 53%	340 26%	305 11%	306 46%	-	376	7
25	343	376 2%	341 52%	340 6%	305 2%	306 4%	-	376	7
28	377	-	375 44%	374 5%	339 2%	340 12%	-	410	8
32	413	-	409 35%	408 5%	373 2%	374 2%	-	444	9
33	377	-	375 46%	-	339 1%	340 1%	-	410	8
35	413	-	409 36%	-	373 2%	374 1%	-	444	9
39	377	-	409 32%	-	373 28%	-	-	444	9
44	447	-	443 28%	-	407 7%	408 2%	-	478	10
46	447	-	443 27%	-	407 1%	-	-	478	10
47	447	-	443 27%	-	407 1%	-	-	478	10
48	447	-	443 28%	-	-	-	-	478	10

*BP = Base-Peak (höchstes Signal im Spektrum; 100%)

Tab. 31: Fragmentionen der isolierten chlorierten Bornane mit ihren Massen (m/z) und Intensitäten unter Bedingungen der chemischen Ionisation (MS-NCI)

Komp.	BP*	[M] ⁺	[M-Cl] ⁺	[M-HCl] ⁺	[M-Cl-HCl] ⁺	[M-2Cl] ⁺	[M-CHCl ₂] ⁺	Molm.	Cl
4	275	-	273 75%	272 7%	-	-	-	308	5
5	275	308 17%	273 75%	272 15%	-	-	-	308	5
10	275	308 43%	273 79%	272 58%	-	-	-	308	5
11	310	308 61%	273 52%	272 43%	-	-	-	308	5
16	309	342 5%	307 63%	306 7%	271 1%	272 3%	-	342	6
17	309	342 1%	307 64%	306 5%	-	272 2%	-	342	6
42	413	-	409 34%	-	373 1%	374 7%	-	444	9
Verb.									
0	309	342 1%	307 62%	306 7%	-	272 2%	-	342	6
A7	310	308 60%	273 2%	-	-	-	-	308	5
A8	310	308 62%	273 2%	-	-	-	-	308	5
A9	275	308 8%	273 71%	272 11%	-	-	-	308	5
A11	344	342 53%	307 16%	306 13%	-	272 2%	-	343	6
A12	310	308 64%	-	272 1%	-	-	-	308	5
A20	309	-	307 62%	-	-	-	-	342	6
A23	344	342 53%	307 39%	306 32%	-	-	-	342	6
A36	329	-	375 36%	-	339 3%	340 2%	327 52%	410	8
A47	413	-	409 35%	-	-	-	361 5%	444	9
A48	413	-	409 35%	-	-	-	361 36%	444	9

*BP = Base-Peak (höchstes Signal im Spektrum; 100%)

Tab. 32: Fragmentationen der isolierten chlorierten Dihydrocamphene mit ihren Massen (m/z) und Intensitäten unter Bedingungen der chemischen Ionisation (MS-NCI)

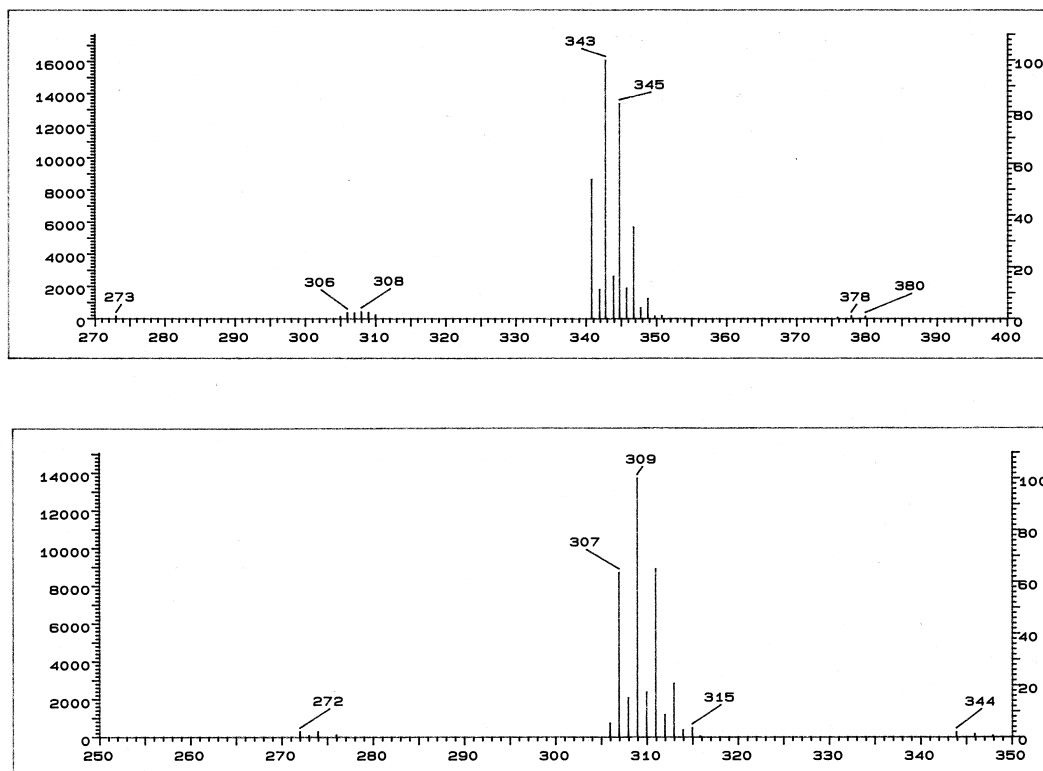


Abb. 43: MS-NCI-Spektren von (oben) Komp. 21 (Bornan) und von (unten) Komp. 17 (Dihydrocamphen)

4.6.3.2 Elektronenstoß Ionisation (EI)

Im Vergleich zur negativ chemischen Ionisation (NCI) findet bei der Elektronenstoß Ionisation (EI) eine weitaus stärkere Fragmentierung der Moleküle statt. Dies ist auf die hohe Ionisationsspannung in der Ionequelle von $\sim 70\text{eV}$ zurückzuführen, welche eine starke Energieübertragung auf die zu untersuchenden Moleküle bewirkt, die dann aus diesem Grund in zahlreiche Bruchstücke zerfallen und somit Aussagen über bestimmte Strukturelemente erlauben. Da jede Verbindung ein für sich typisches Fragmentierungsmuster im Spektrum zeigt, konnte diese Eigenschaft in Kombination mit einer vorhergehenden gaschromatographischen Trennung für eine mögliche Zuordnung der in den Chlorierungsgemischen vorliegenden und größtenteils auch isolierten Substanzen als Toxapheninhaltsstoff ausgenutzt werden (siehe: Kap. 4.3).

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit isolierten und identifizierten 26 Toxaphenkomponenten (Komp.) konnten mit der Hilfe bekannter EI-Spektren und deren Daten von bereits in der Vergangenheit isolierten Toxaphenkomponenten weitere sieben zugeordnet werden. Es handelt sich dabei um die Komponenten 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37, die nicht aus den hergestellten Chlorierungsgemischen separiert werden konnten und deren Strukturen schon von HAINZL, 1994 aufgeklärt wurden (siehe: Abb. 42; Kap. 4.6.2.1).

Abbildung 44 (S.140) zeigt nun eine Gegenüberstellung der EI-Spektren von den Komponenten 13 und 42 als isolierte Reinsubstanzen und als Inhaltsstoffe im technischen Toxaphen.

Im Folgenden werden die Fragmentierungen der chlorierten Bornane und Dihydrocamphene unter Bedingungen der Elektronenstoß Ionisation getrennt behandelt. Obwohl beide Substanzgruppen bei gleichem Chlorierungsgrad eine identische Molekülmasse besitzen und sich die Massenspektren auf den ersten Blick kaum voneinander unterscheiden, gibt es einige Unterschiede, auf die im einzelnen näher eingegangen wird.

Chlorierte Bornane

Die möglichen Fragmentierungswege chlorierter Bornane mit ihren resultierenden Fragmentionen wurden schon in Kap. 2.4.2 ausführlich behandelt, so daß hier nur die isolierten Komponenten und die über Spektrenvergleich zugeordneten Komponenten 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37 vergleichend betrachtet werden. Im Vordergrund stehen dabei die Unterschiede bzw. Besonderheiten im Fragmentierungsverhalten aufgrund verschiedener Chlorsubstitution an den einzelnen Positionen, sowie unterschiedlicher Anzahl der im Bornangerüst befindlichen Chloratome. Tabelle 33 (S.141-142) zeigt die wichtigsten Fragmentionen mit der entsprechenden Anzahl an Chloratomen und den registrierten Intensitäten, die sich jeweils relativ auf das Hauptsignal (=100%) im Spektrum beziehen. Da die Signale der niedrigsten Massen eines Cl-Clusters häufig so schwach auftreten um vernünftig ausgewertet werden zu können, beziehen sich die Intensitäten immer auf den höchsten Isotopenpeak eines Clusters. Das heißt bei Fragmentionen mit 1-3 Cl- wurde der erste, bei 4-7 Cl- der zweite und bei 8-10 Cl- Atomen der dritte Isotopenpeak eines Clusters zur Auswertung herangezogen.

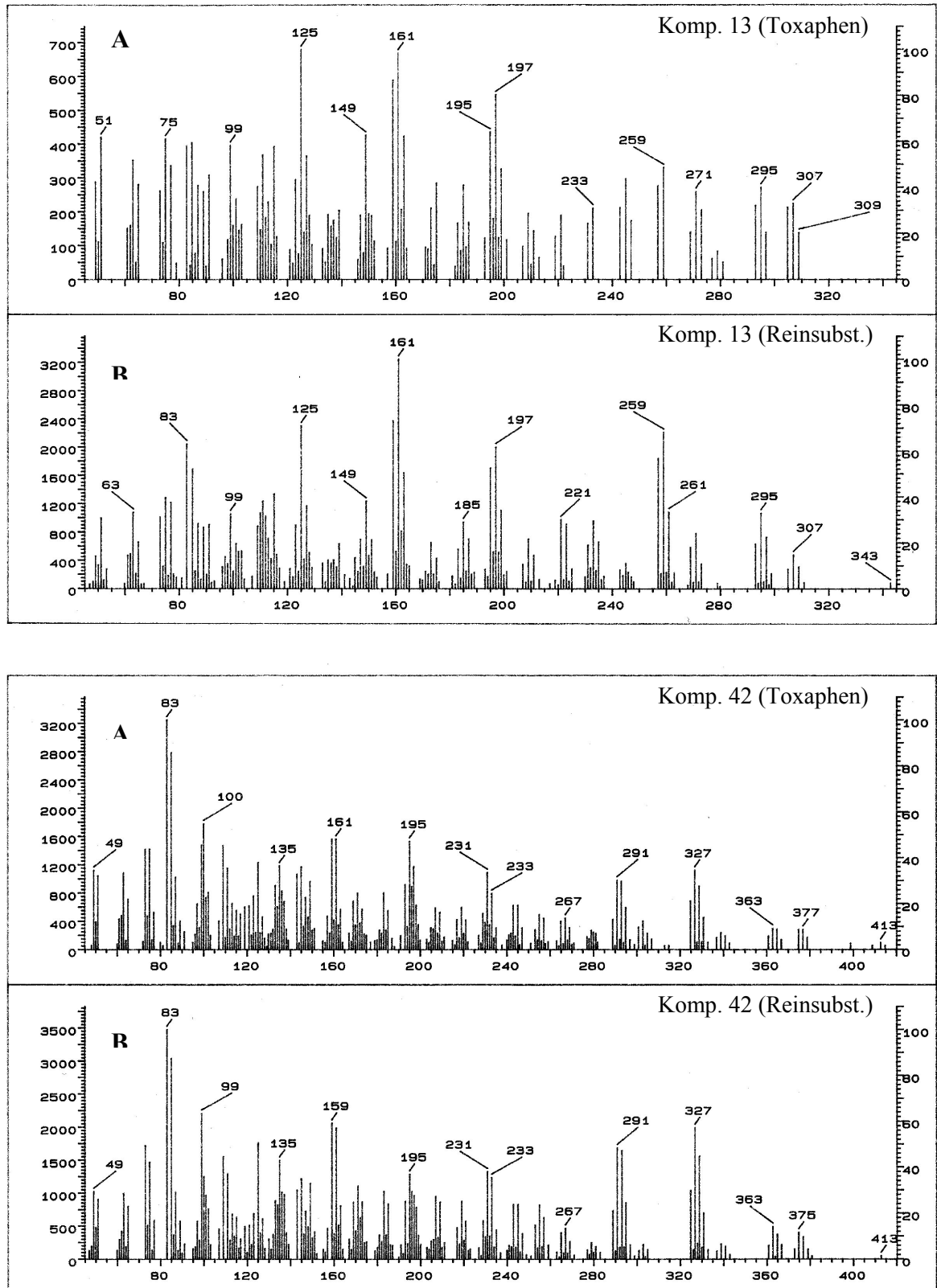
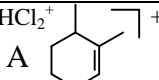
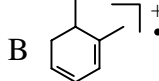
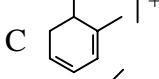
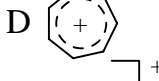
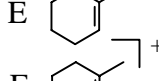
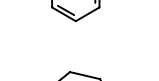

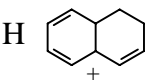
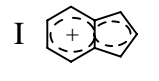
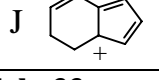
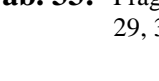
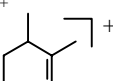
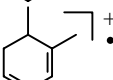
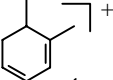

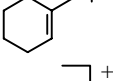
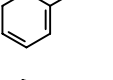

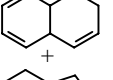

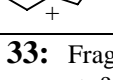


Abb. 44: EI-Massenspektren von Komp. 13 (Bornan) und Komp. 42 (Dihydrocamphen) in technischem Toxaphen (A) und als isolierte Reinsubstanz (B)

Ion	Cl	m/z	48	47	46	44	m/z	39	37	36	35	32	m/z	33	31	29	28	27	26	24	18
[M-Cl] ⁺		443	14%	15%	-	-	409	18%	-	8%	-	-	375	36%	5%	20%	9%	7%	-	5%	-
[M-HCl] ⁺		442	-	-	-	-	408	-	-	6%	-	-	374	-	2%	-	-	4%	1%	-	-
[M-CH ₂ Cl] ⁺		429	-	-	-	-	395	-	-	9%	19%	-	361	-	4%	-	-	-	7%	-	-
[M-Cl-HCl] ⁺		407	6%	14%	7%	5%	373	24%	14%	20%	21%	15%	339	34%	43%	27%	21%	26%	4%	13%	16%
[M-CHCl ₂] ⁺		395	-	-	-	-	361	3%	4%	2%	29%	9%	327	53%	34%	11%	9%	-	-	11%	56%
[M-CH ₂ Cl-HCl] ⁺		393	-	-	-	-	359	-	-	7%	27%	5%	325	38%	-	-	-	21%	7%	-	-
[M-Cl-2HCl] ⁺		371	12%	10%	14%	10%	337	52%	25%	10%	35%	26%	303	31%	71%	30%	32%	45%	6%	14%	36%
[M-CHCl ₂ -HCl] ⁺		359	5%	12%	15%	32%	325	9%	19%	13%	18%	24%	291	11%	18%	20%	18%	7%	7%	21%	28%
[M-CHCl ₂ -2HCl] ⁺		323	14%	10%	14%	13%	289	12%	15%	14%	10%	19%	255	9%	35%	15%	16%	15%	5%	10%	21%
C ₂ HCl ₃ ⁺		130	11%	3%	5%	18%		-	-	-	37%	-		-	-	-	-	-	100%	-	-
CH ₂ Cl ⁺		49	33%	25%	26%	26%		40%	41%	74%	69%	34%		57%	96%	42%	52%	56%	41%	17%	17%
CHCl ₂ ⁺		83	100%	100%	100%	100%		100%	100%	100%	100%	100%		88%	100%	100%	69%	100%	25%	100%	100%
A 	5	279	-	-	-	-		-	-	-	-	-		29%	46%	15%	6%	-	-	72%	-
	4	245	-	-	-	-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
B 	6	312	-	2%	5%	32%		14%	19%	3%	4%	24%		-	-	3%	-	-	-	-	-
	5	278	-	-	-	-		-	-	5%	15%	-		6%	10%	4%	18%	66%	2%	10%	13%
C 	6	311	17%	13%	7%	10%		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
	5	277	35%	14%	31%	29%		37%	28%	11%	38%	31%		-	-	10%	-	-	-	-	-
D 	4	243	-	-	-	-		-	-	32%	54%	-		37%	63%	24%	26%	14%	9%	25%	20%
	5	275	26%	11%	23%	21%		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
E 	4	241	19%	12%	21%	18%		23%	21%	34%	58%	18%		-	-	15%	-	-	-	-	-
	3	207	-	-	-	-		16%	14%	20%	32%	23%		32%	45%	15%	26%	30%	15%	28%	15%
F 	2	173	-	-	-	-		-	-	-	-	-		19%	-	-	26%	-	35%	-	34%
	6	299	8%	11%	5%	4%		21%	14%	-	-	11%		-	-	-	-	-	-	-	-
G 	5	265	14%	21%	21%	20%		19%	18%	20%	40%	14%		27%	22%	20%	11%	15%	25%	-	10%
	4	231	-	-	-	-		-	-	14%	27%	-		16%	21%	19%	37%	26%	23%	47%	44%
H 	5	263	16%	31%	29%	26%		19%	23%	34%	39%	10%		-	-	-	-	-	-	-	-
	4	229	27%	30%	27%	35%		45%	31%	39%	48%	34%		50%	32%	25%	36%	26%	9%	-	65%
I 	3	195	49%	50%	46%	48%		91%	32%	44%	68%	60%		89%	30%	46%	63%	15%	10%	8%	60%
	2	161	-	-	-	-		54%	31%	37%	39%	42%		67%	16%	6%	80%	8%	17%	35%	74%
J 	4	227	27%	36%	30%	36%		33%	28%	40%	44%	27%		-	-	-	-	-	-	-	-
	3	193	47%	47%	48%	47%		70%	7%	14%	62%	44%		50%	63%	44%	27%	35%	22%	51%	33%
K 	2	159	49%	39%	40%	41%		84%	57%	68%	62%	66%		100%	93%	77%	100%	83%	51%	55%	74%
	1	125	10%	8%	10%	10%		28%	63%	61%	30%	24%		54%	53%	46%	86%	54%	24%	35%	54%
L	6	335	10%	15%	8%	7%		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
	5	301	-	-	-	-		30%	25%	15%	10%	18%		-	-	-	-	-	-	-	-
M	4	267	-	-	-	-		-	-	-	-	-		38%	45%	32%	45%	24%	8%	11%	17%
	3	217	26%	16%	20%	17%		17%	13%	37%	17%	14%		-	-	-	-	-	-	-	-
N	2	183	32%	26%	28%	28%		43%	26%	43%	41%	33%		32%	38%	29%	26%	21%	12%	27%	22%
	1	149	-	-	-	-		41%	29%	41%	39%	34%		54%	50%	49%	41%	52%	23%	25%	42%
O	5	287	13%	12%	15%	12%		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
	4	253	15%	18%	15%	18%		19%	14%	10%	15%	20%		-	-	-	-	-	-	-	-
P	3	219	-	-	-	-		-	-	-	-	-		20%	30%	34%	18%	18%	7%	32%	19%

Tab. 33: Fragmentionen und Intensitäten der isolierten chlorierten Bornane unter Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation (MS-EI); Daten der Komp. 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37 aus HAINZ, 1994

Ion	Cl	m/z	25	22	21	19	15	13	6	m/z	20	16	12
[M-Cl] ⁺		341	13%	10%	50%	10%	12%	15%	-	307	12%	16%	30%
[M-HCl] ⁺		340	-	9%	-	-	-	-	-	306	5%	-	7%
[M-CH ₂ Cl] ⁺		327	4%	28%	21%	-	4%	-	-	293	-	12%	23%
[M-Cl-HCl] ⁺		305	33%	42%	38%	21%	16%	15%	10%	271	62%	14%	31%
[M-CHCl ₂] ⁺		293	45%	-	-	29%	12%	33%	100%	259	16%	4%	-
[M-CH ₂ Cl-HCl] ⁺		291	70%	18%	9%	-	-	-	-	257	28%	7%	19%
[M-Cl-2HCl] ⁺		269	78%	44%	27%	40%	11%	24%	16%	235	32%	16%	58%
[M-CHCl ₂ -HCl] ⁺		257	58%	-	-	37%	21%	68%	24%	223	16%	6%	-
[M-CHCl ₂ -2HCl] ⁺		221	12%	13%	7%	20%	10%	30%	12%	187	19%	7%	-
C ₂ HCl ₃ ⁺		130	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₂ Cl ⁺		49	54%	84%	58%	35%	21%	14%	24%	-	35%	32%	46%
CHCl ₂ ⁺		83	42%	23%	18%	52%	26%	63%	35%	-	22%	6%	11%
A 	5	279	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	245	10%	51%	65%	85%	100%	5%	3%	-	5%	11%	-
	3	211	-	-	-	-	-	-	-	-	32%	14%	-
B 	5	278	3%	-	-	-	-	2%	-	-	-	-	-
	4	244	5%	35%	15%	22%	17%	7%	6%	3%	6%	15%	-
	3	210	-	-	-	-	-	-	-	-	10%	6%	-
C 	4	243	12%	-	-	-	-	8%	-	-	-	-	-
	3	209	33%	46%	42%	32%	20%	21%	13%	13%	4%	10%	-
	2	175	-	-	-	-	-	-	-	-	20%	29%	-
D 	3	207	23%	-	-	-	-	10%	-	-	-	-	-
	2	173	38%	59%	57%	49%	37%	20%	25%	29%	15%	34%	-
	1	139	-	-	-	-	-	-	-	-	28%	34%	-
E 	4	231	15%	26%	44%	42%	14%	25%	10%	-	-	-	-
	3	197	19%	-	-	15%	26%	9%	30%	20%	32%	20%	-
	2	163	-	-	-	-	-	-	-	11%	25%	20%	-
F 	4	229	-	-	-	9%	-	-	-	-	-	-	-
	3	195	47%	39%	32%	70%	25%	52%	21%	15%	5%	7%	-
	2	161	78%	84%	90%	95%	60%	100%	46%	85%	39%	57%	-
G 	3	193	-	-	-	15%	-	-	-	-	-	-	-
	2	159	92%	96%	100%	100%	61%	73%	44%	39%	19%	26%	-
	1	125	100%	100%	97%	95%	56%	71%	68%	100%	100%	100%	-
H 	5	301	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	267	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	233	27%	46%	27%	21%	18%	20%	12%	-	-	-	-
I 	3	217	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	183	14%	16%	15%	9%	10%	17%	7%	2%	2%	5%	-
	1	149	37%	42%	43%	33%	24%	38%	26%	19%	14%	26%	-
J 	4	253	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	219	10%	13%	10%	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	185	24%	25%	20%	20%	14%	29%	15%	12%	8%	21%	-

Tab. 33: Fragmentionen und Intensitäten der isolierten chlorierten Bornane unter Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation (MS-EI); Daten der Komp. 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37 aus HAINZ, 1994 (Forts.)

Die höher chlorierten Octa-, Nona- und Decachlorbornane, die als gemeinsames Strukturelement ein oder zwei CHCl_2 -Gruppen im Molekül besitzen, zeigen als Hauptsignal im Spektrum immer das CHCl_2^+ -Ion mit $m/z=83$. Eine Ausnahme bilden hierbei nur die beiden Octachlorbornane Komp. 28 und 33 deren Intensitäten mit 69% bzw. 88% etwas erniedrigt liegen. Bei den niedriger chlorierten Hexa- und Heptachlorbornanen wird dagegen im Fall von zwei CHCl_2 -Gruppen (Komp. 13) lediglich eine Intensität von 63% für dieses Ion registriert, die sich kaum von den Komponenten unterscheidet, die nur mit einer dieser Gruppen substituiert sind (Komp. 6: 35%; 15: 26%; 19: 52%; 20: 22% und 25: 42%). Die Abspaltung einer CH_2Cl -Gruppe wird im Vergleich zu einer CHCl_2 -Gruppe wesentlich weniger häufig beobachtet. Die Komp. 12, 16, 21, 22 und 26, die drei dieser Gruppen besitzen, zeigen für das CH_2Cl^+ -Ion mit $m/z=43$ zwischen 32% und 84%, während schon beim Austausch einer dieser Gruppen durch eine CHCl_2 -Gruppe (Komp. 27, 28, 31, 33, 35 und 36) das Signal der Masse $m/z=83$ überwiegt. Lediglich bei dem Hexa- und Heptachlorbornan Komp. 20 und 25 nimmt $m/z=43$ noch einen etwas höheren Wert an.

Generell kann man die Aussage treffen, daß mit steigender Anzahl an Chloratomen die Dominanz des Signals bei $m/z=83$ gegenüber allen anderen Fragmentationen deutlich zunimmt, was darauf hindeutet, daß die CHCl_2 -Gruppe bevorzugt als positives Bruchstück abgespalten wird und das übrigbleibende ungeladene Gerüst und dessen Fragmentierungsprodukte weniger in Erscheinung treten.

Einen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung der chlorierten Bornane liefert das Verhältnis von $m/z=43$ zu $m/z=83$ mit dem die Anzahl von CH_2Cl - bzw. CHCl_2 -Gruppen im Molekül bestimmt werden kann. Hierbei mußten die von HAINZL, 1994 aufgestellten Grenzwerte (siehe Kap. 2.4.2) allerdings korrigiert werden:

Ist das Verhältnis > 1.6 , so existiert keine CHCl_2 -Gruppe, liegt es zwischen 0.5 und 1.6, dann besitzt das Molekül eine und bei < 0.5 zwei dieser Gruppen. Ein besonders kleines Verhältnis zwischen 0.1 und 0.2 weist dagegen auf das komplette Fehlen einer CH_2Cl -Gruppe im Molekül hin (Komp. 13 und 18).

$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ -Ionen werden vorwiegend von Hepta- bis Decachlorbornanen gebildet, die als gemeinsames Strukturmerkmal eine CCl_2 -Gruppe in 5-Position besitzen (Komp. 13, 15, 21, 29, 33, 36, 39, 47 und 48). Die gleiche Chlorsubstitution in 2-Position ist dagegen stabiler, was durch eine weniger intensive Chlorabspaltung deutlich wird (Komp. 19, 22, 28, 37 und 44). Bei Hexachlorbornanen scheint die Chlorsubstitution allerdings keinen besonderen Einfluß auf eine solche Abspaltung zu haben. Hier wird in beiden Fällen, vor allem bei Komp. 12, auch ohne vorliegende CCl_2 -Gruppe ein hohes $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ -Ion registriert.

Weitere wichtige Strukturinformationen liefert die Retro-Diels-Alder-Fragmentierung (RDA): Ausgehend von 2,3- bzw. 5,6-ungesättigten Ionen, wie $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ können hier nach RDA-Spaltung und Ringerweiterung die Fragmente (B), nach RDA-Spaltung und weiterer Cl^- -Abspaltung mit Ringerweiterung (C) und folgender HCl -Elimination mit Ringerweiterung (D) oder von $[\text{M}-\text{HCl}-\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CHCl}_2]^+$ unter Ringerweiterung (F) und anschließender HCl -Elimination mit Ringerweiterung (G), gebildet werden. Die beiden weiteren RDA-Fragmente A und E entstehen dagegen aus den Ionen $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (A) bzw. $[\text{M}-\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CHCl}_2]^+$ (E) unter RDA-Zerfall und anschließender Ringerweiterung zum 6-Ring (siehe Kap. 2.4.2).

Die folgende Abbildung zeigt die RDA-Fragmentierung am Beispiel der Komponente 35:

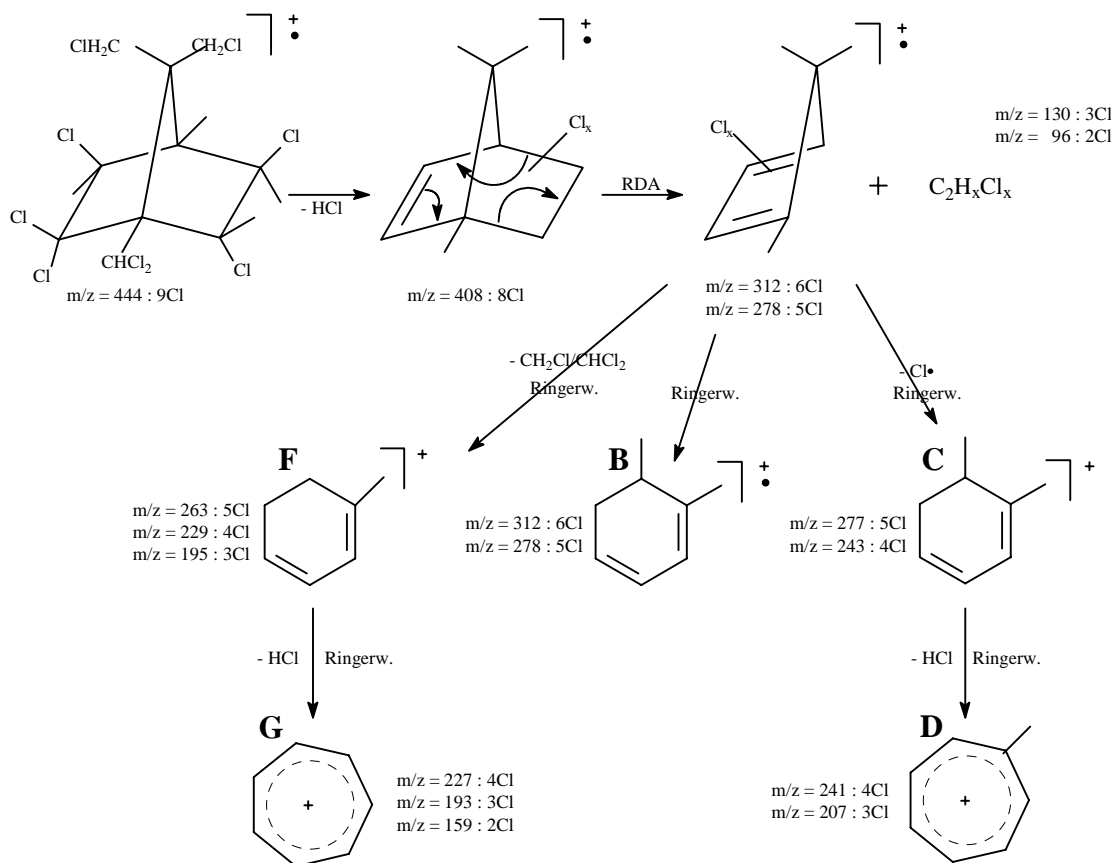


Abb. 45: Bildung der RDA-Fragmente von Komp. 35

Nur die chlorierten Bornane, deren ursprüngliche Zahl der Cl-Atome in 2,3- und 5,6-Position unterschiedlich ist, bilden jeweils zwei Fragmente (B), (C) und (D) die sich in ihrer Masse unterscheiden. Dies ist der Fall bei den Komponenten 12, 25, 26, 29, 35, 36, 44, 46, 47 und 48, alle anderen besitzen jeweils zwei Fragmente gleicher Masse und müssen somit auf beiden Ringseiten mit der gleichen Anzahl an Cl-Atomen substituiert sein. Bei den vier Decachlorbornane Komp. 44, 46, 47 und 48 wird allerdings für (B) nur ein Massenfragment registriert ($m/z=312$; 6-Cl), während das zweite ($m/z=346$; 7-Cl) fehlt. Eine Unterscheidung ist jedoch über die jeweils zweifach auftretenden Fragmente (C) und (D) möglich. Die parallel zu den (B)-Fragmenten bei der RDA-Spaltung entstehenden Bruchstücke $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (62amu), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (96amu) oder C_2HCl_3 (130amu), bei denen es sich um die C-Atome 2 und 3 oder 5 und 6 handelt die jeweils auf der gegenüberliegenden Seite der durch HCl-Abspaltung gebildeten Doppelbindung positioniert sind, erscheinen selten als positive Ionen. Ausnahmen beobachtet man dennoch bei den Komponenten 26, 35 und 44 bei der das C_2HCl_3^+ -Ion ($m/z=130$) mit höheren Werten, bei Komp. 26 sogar als Hauptsignal, registriert wird. Alle drei Komponenten besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal gegenüber den restlichen Bornanen eine 2,2,3,5,6-Chlorsubstitution, die ausschlaggebend dafür sein dürfte.

Die Entstehung des Fragmentions (F) und das daraus durch HCl-Abspaltung resultierende Tropyliumion (G) spielen bei Hexa- bis Octachlorbornanen eine sehr wichtige Rolle. Bis auf die Komponenten 6, 15, 18, 24, 26 und 27 wird bei allen anderen das Hauptsignal im Spektrum von einen dieser beiden Fragmente gebildet.

Das von HAINZL, 1994 hergeleitete Fragmention (A) wird nicht nur bei Hepta- und Octa-, sondern auch bei Hexachlorbornanen beobachtet. Ebenfalls tritt es nicht, wie bislang vermu-

tet, nur in sehr hoher Intensität bei 5,5- sondern auch bei 2,2-Dichlorsubstituierten Komponenten auf (Komp. 19 und 22).

Die Bildung des Fragmentions (E) ist nur aus den Ionen $[M-CH_2Cl]^+$ und $[M-CHCl_2]^+$ unter anschließender RDA-Spaltung möglich, während Fragmentionen die durch eine Abspaltung einer CH_3 -Gruppe herrühren $[M-CH_3]^+$ bei keiner Komponente auftreten. Aus dieser Erkenntnis kann gefolgert werden, daß diejenigen Komponenten die nur ein Fragment (E) bilden (Komp. 21, 22 und 24) auf beiden Ringseiten die gleiche Anzahl an Cl-Atomen besitzen und sich entweder keine CH_2Cl - oder $CHCl_2$ -Gruppe im Molekül befinden. Da bislang noch keine Toxaphenkomponente bekannt ist, die beim Vorliegen einer CH_3 -Gruppe mit keiner $CHCl_2$ -Gruppe substituiert ist, kann davon ausgegangen werden, daß bei dieser Art von chlorierten Bornanen entweder immer drei CH_2Cl -Gruppen oder eine CH_3 - und zwei $CHCl_2$ -Gruppen im Molekül vorliegen. Eine Unterscheidung der beiden Möglichkeiten kann dabei über das bereits erwähnte $m/z=43$ zu $m/z=83$ -Verhältnis leicht getroffen werden.

Die Entstehung der Naphtalin- (H) und Inden-Derivate (I und J), die zusätzlich in der Tabelle 33 aufgeführt sind, wurden von STERN ET AL., 1993 postuliert (siehe Kap. 2.4.2). Sie treten bei allen Komponenten mit vergleichbaren Intensitäten auf, so daß keine besonderen Strukturmerkmale daraus abgeleitet werden können und nur vollständigkeithalber zur Klärung der gebildeten Massen aufgelistet sind.

Chlorierte Dihydrocamphene

Trotz gleicher Molekülmassen und daraus folgend identischen Massenfragmenten bei der Abspaltung von Hauptgruppen, wie Cl, HCl, CH_2Cl und $CHCl_2$, erkennt man einige Unterschiede zu chlorierten Bornanen im EI-Spektrum. Zum einen fragmentieren chlorierte Dihydrocamphene etwas übersichtlicher und bilden meistens ein sehr intensives Fragmention, welches alle anderen an Intensität überragt. Zum anderen beobachtet man besonders bei den aus 2-exo,10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan entstandenen Dihydrocamphenen eine sehr starke Bildung von Fragmentionen, die aus der Elimination von den eben genannten Hauptgruppen resultieren und somit Folgefragmentierungen eine untergeordnete Rolle spielen lassen. Trotzdem kann man gerade bei diesen Folgefragmentierungen wesentliche Unterschiede zu chlorierten Bornanen erkennen. So entstehen beispielsweise aus $[M-Cl]^+$ - und $[M-HCl]^+$ -Ionen (Cl aus 5- oder 6-Position) nach anschließender Retro-Diels-Alder-Spaltung die Fragmente (A) bzw. (B), die aufgrund der fehlenden Tentakel C-8, C-9 und C-10 maximal drei Cl-Atome beinhalten und daher andere Massen bilden als die bei Bornanen beobachteten Fragmente (A) und (B). Eine Erweiterung zum 6-Ring nach Chlorabspaltung (Bornane: Fragment C) ist somit auch nicht möglich. Im Gegensatz dazu werden allerdings die parallel bei der RDA gebildeten Bruchstücke (C-2 und C-3 mit den Tentakeln C-8, C-9 und C-10) im Spektrum registriert, die unter Abspaltung von Cl, CH_3 -, CH_2Cl - bzw. $CHCl_2$ -Gruppen noch weitere Fragmentionen bilden können. Ausgehend von $[M-CH_3/CH_2Cl$ oder $CHCl_2]$ und $[M-Cl]^+$ -Ionen (Cl aus 2-Position) entstehen desweiteren die RDA-Fragmente (C) bzw. (E), bei denen nun aufgrund der vorliegenden Tentakel eine Erweiterung zum 6-Ring möglich ist. Die Elimination von HCl unter gleichzeitig stattfindender Ringerweiterung zum 7-Ring führt danach zu den Fragmenten (D) bzw. (F).

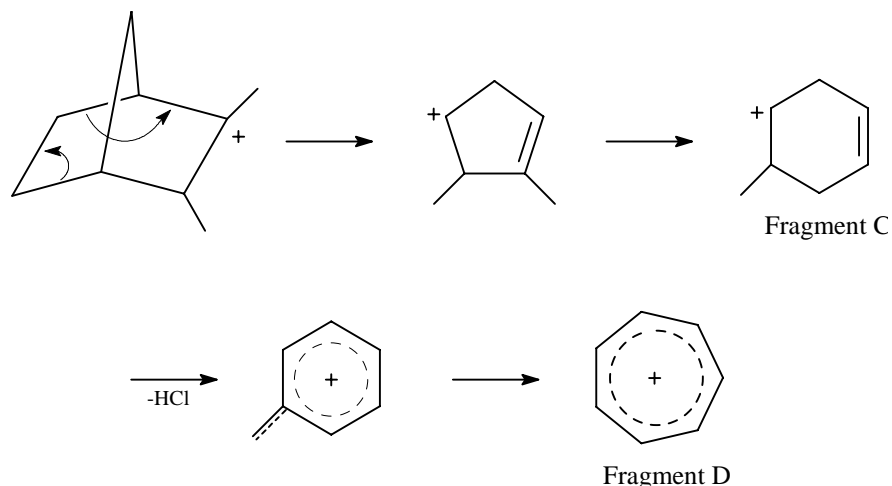


Abb. 46: Bildungsmechanismus der Fragmente (C) und (D) bei chlorierten Dihydrocamphenen

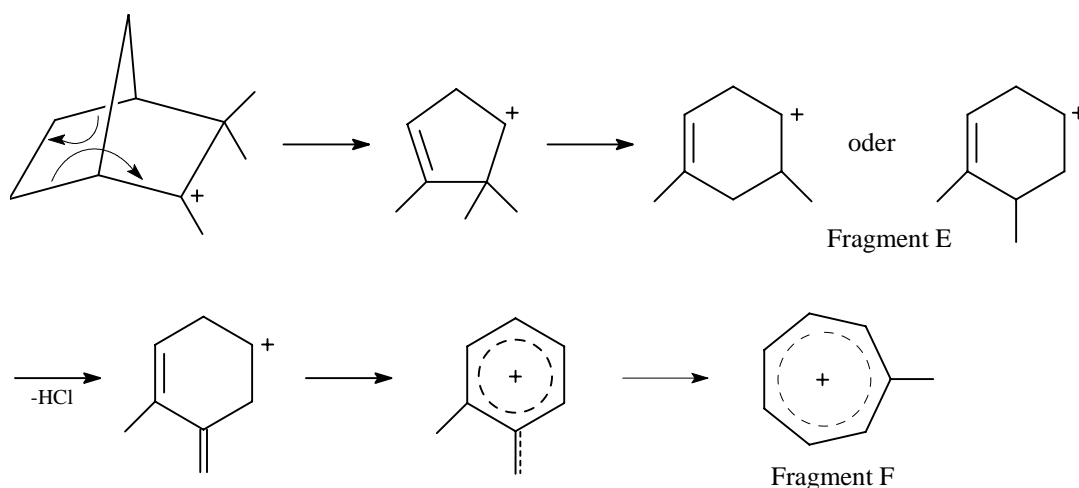
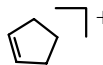
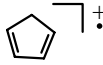
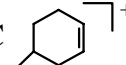

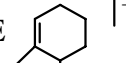
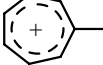


Abb. 47: Bildungsmechanismus der Fragmente (E) und (F) bei chlorierten Dihydrocamphenen

In Tabelle 34 (S. 147-148) sind die wichtigsten Fragmentationen mit der entsprechenden Anzahl an Chloratomen aller isolierter chlorierter Dihydrocamphene aufgeführt. Die Intensitäten beziehen sich jeweils relativ auf das Hauptsignal (=100%) im Spektrum und immer auf den höchsten Isotopenpeak eines Clusters.

Bei den Nonachlordihydrocamphenen Komp. 42, Verb. A47 und A48 findet man als Hauptsignal das CHCl_2^+ -Ion mit $m/z=83$, während die Penta-, Hexa-, und Octachlorderivate 4, 5, 17, Verb. O und A36, die ebenfalls eine CHCl_2 -Gruppe im Molekül besitzen, für das gleiche Ion nur noch eine Intensität von 17 bis 67% zeigen. Die Abspaltung einer CH_2Cl -Gruppe wird dagegen seltener registriert. Selbst beim Vorliegen von zwei oder drei dieser Gruppen im Molekül tritt das CH_2Cl^+ -Ion mit $m/z=49$ lediglich im Bereich von 20 bis 54% auf. Beide Eigenschaften beobachtet man ebenso bei Bornanen gleichen Chlorierungsgrades, so daß auch hier über das Verhältnis von $m/z=43$ zu $m/z=83$ die Anzahl von CHCl_2 -Gruppen im Molekül bestimmt werden kann:

Ist das Verhältnis > 1.2 , so existiert keine CHCl_2 -Gruppe, liegt es zwischen 0.3 und 1.2 besitzt das Molekül eine und bei >0.3 zwei dieser Gruppen.

Ion	Cl	m/z	42	A48	A47	m/z	A36	m/z	0	17	A23	A20	A11	m/z	11	10	5	4	A12	A9	A8
[M-Cl] ⁺		409	1%	16%	19%	375	18%	307	11%	12%	100%	22%	35%	273	29%	18%	10%	8%	13%	19%	30%
[M-HCl] ⁺		408	-	-	-	374	-	306	-	-	-	-	-	272	16%	10%	-	9%	-	-	-
[M-CH ₂ Cl] ⁺		395	-	-	-	361	-	293	-	3%	5%	-	4%	259	6%	6%	-	-	-	-	-
[M-Cl-HCl] ⁺		373	12%	-	7%	339	13%	271	100%	100%	34%	9%	81%	237	100%	100%	100%	100%	18%	27%	17%
[M-CHCl ₂] ⁺		361	14%	-	24%	327	13%	259	14%	16%	-	-	-	225	-	-	6%	15%	-	-	-
[M-CH ₂ Cl-HCl] ⁺		359	-	-	-	325	-	257	20%	23%	5%	-	6%	223	23%	25%	3%	10%	3%	3%	2%
[M-Cl-2HCl] ⁺		337	7%	12%	-	303	13%	235	19%	24%	17%	2%	18%	201	24%	25%	66%	31%	11%	8%	9%
[M-CHCl ₂ -HCl] ⁺		325	57%	14%	20%	291	60%	223	22%	26%	-	-	-	189	-	-	11%	27%	-	-	-
[M-CHCl ₂ -2HCl] ⁺		289	48%	16%	21%	255	31%	187	49%	54%	-	-	-	153	-	-	19%	21%	-	-	-
CH ₂ Cl ⁺		49	29%	20%	43%		46%		35%	35%	46%	18%	47%		54%	51%	9%	19%	26%	20%	20%
CHCl ₂ ⁺		83	100%	100%	100%		67%		31%	40%	12%	4%	11%		10%	11%	25%	17%	3%	4%	2%
A 	3	169	-	70%*	72%		93%*		-	-	45%*	-	57%*		-	-	-	-	-	-	-
	2	135	28%	44%	-		90%		-	-	37%	100%*	64%		-	-	-	-	100%*	100%*	100%*
	1	101	-	-	-		-		38%	49%	-	18%	-		40%	43%	25%	-	32%	22%	27%
	0	67	-	-	-		-		-	-	-	-	-		-	-	-	36%	-	-	-
B 	3	168	-	-	40%		-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	2	134	18%	34%	-		66%		-	-	12%	-	37%		-	-	-	-	-	-	-
	1	100	-	-	-		-		14%	19%	-	11%	-		14%	15%	11%	-	10%	12%	13%
C 	0	66	-	-	-		-		-	-	-	-	-		-	-	-	16%	-	-	-
	5	265	14%	12%	13%		-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	4	231	36%	-	20%		35%		11%	11%	-	-	-		2%	-	-	-	-	-	-
	3	197	-	-	-		-		20%	25%	22%	-	-		17%	15%	18%	38%	8%	3%	-
	2	163	-	-	-		-		34%	52%	-	-	-		24%	39%	-	25%	-	-	-
D 	1	129	-	-	-		-		-	-	-	-	-		-	-	31%	-	-	-	-
	4	229	17%	16%	24%		-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	3	195	37%	49%	39%		44%		18%	23%	6%	2%	5%		-	-	-	-	-	3%	-
	2	161	-	-	-		-		33%	40%	30%	-	27%		31%	29%	27%	34%	14%	12%	7%
	1	127	-	-	-		-		42%	44%	-	-	-		48%	49%	-	43%	-	-	-
E 	0	93	-	-	-		-		-	-	-	-	-		-	-	12%	-	-	-	-
	5	279	7%	-	-		-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	4	245	-	-	-		-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	3	211	-	-	-		-		5%	6%	14%	-	10%		-	-	-	-	4%	-	3%
F 	2	177	-	-	-		-		-	-	-	-	-		17%	22%	7%	-	-	-	-
	1	143	-	-	-		-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	5	277	-	24%	-		-		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	4	243	24%	-	14%		14%		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
	3	209	-	-	-		-		-	-	-	2%	-		-	-	-	-	-	-	-
	2	175	-	-	-		-		20%	25%	26%	-	24%		-	-	-	14%	11%	5%	17%
	1	141	-	-	-		-		-	-	-	-	-		22%	21%	24%	-	-	-	-

* Masse wird nicht aus diesem Fragment gebildet

Tab. 34: Fragmentionen und Intensitäten der isolierten chlorierten Dihydrocamphene unter Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation (MS-EI)

	Ion	m/z	42	A48	A47	A36	0	17	A23	A20	A11	11	10	5	4	A12	A9	A8
RDA- Bruchstück	$C_5H_4Cl_6^+$	274	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$C_5H_5Cl_5^+$	240	-	-	8%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$C_5H_6Cl_4^+$	206	-	-	-	-	6%	10%	-	-	-	-	-	-	6%	-	-	-
	$C_5H_7Cl_3^+$	172	-	-	-	54%	-	-	13%	-	81%	9%	10%	4%	-	3%	2%	3%
	$C_5H_8Cl_2^+$	138	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-Cl	$C_5H_4Cl_5^+$	239	-	4%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$C_5H_5Cl_4^+$	205	-	-	53%	26%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$C_5H_6Cl_3^+$	171	-	-	-	-	25%	32%	-	3%	-	-	-	-	14%	-	-	-
	$C_5H_7Cl_2^+$	137	-	-	-	-	-	-	30%	-	100%	29%	28%	41%	-	15%	11%	20%
	$C_5H_8Cl^+$	103	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-CH ₃ /CH ₂ Cl/ CHCl ₂	$C_4HCl_6^+$	259	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$C_4H_2Cl_5^+$	225	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$C_4H_3Cl_4^+$	191	25%	-	10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$C_4H_4Cl_3^+$	157	-	-	16%	10%	9%	11%	6%	2%	-	15%	12%	2%	6%	-	-	-
	$C_4H_5Cl_2^+$	123	-	-	-	-	18%	25%	15%	-	17%	21%	24%	-	13%	5%	6%	4%
	$C_4H_6Cl^+$	89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22%	-	-	-	-

Tab. 34: Fragmentionen und Intensitäten der isolierten chlorierten Dihydrocamphene unter Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation (MS-EI) (Forts.) - RDA-Bruchstücke mit den Kohlenstoffatomen C-2, C-3, C-8, C-9 und C-10, die unter Abspaltung von Cl, CH₃-, CH₂Cl- bzw. CHCl₂-Gruppen weitere Fragmentionen bilden können

Wie anfangs schon erwähnt findet man allerdings bei der Abspaltung von Hauptgruppen deutliche Unterschiede zu chlorierten Bornanen. So wird außer bei Komp. 42 ($m/z=83=100\%$) bei sämtlichen aus 2-exo,10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan entstandenen Dihydrocamphenen das Hauptsignal vom $[M-Cl-HCl]^+$ -Ion gebildet, was bei chlorierten Bornanen nie der Fall ist. Sehr hohe Intensitäten findet man außerdem für das $[M-Cl-2HCl]^+$ -Ion und beim Vorliegen einer $CHCl_2$ -Gruppe für das $[M-CHCl_2-HCl]^+$ - und $[M-CHCl_2-2HCl]^+$ -Ion. Fragmentationen, die durch RDA-Spaltung entstehen und bei Bornanen gleichen Chlorierungsgrades fast immer das Hauptsignal bilden, werden dagegen mit niedrigen Intensitäten registriert.

Die aus 2,2-Dichlorbornan gebildeten chlorierten Dihydrocamphene (Verb. A8-A48), die in Brückenkopfposition (C-1) mit einem Chloratom substituiert sind, zeigen ein noch fragmentäreres Spektrum. Bei den Verbindungen A8, A9, A12 und A20, die in 1-, 5- und 6-Position insgesamt zwei Chloratome besitzen sind außer einem Hauptsignal der Masse $m/z=135$, dessen Chlorcluster auf die Anwesenheit von zwei Cl-Atomen hinweist, kaum weitere nennenswerte Fragmentationen zu sehen. Dieses Signal kann allerdings nicht dem Fragment (A) mit zwei Chloratomen ($m/z=135$) in Tabelle 34, zugeordnet werden. Nach der Chlorabspaltung die zur Bildung des der für die RDA-Reaktion notwendigen $[M-Cl]^+$ -Ions führt, bleibt nur noch ein Cl-Atom übrig und es kann nur ein (A)-Fragment mit $m/z=101$ (1 Cl) entstehen, welches auch bei allen vier Verbindungen zwischen 18 und 32% erscheint. Ein möglicher Bildungsmechanismus dieses Fragmentations ist eine RDA-Spaltung die nach Eliminierung eines Wasserstoffes, also ausgehend vom $[M-H]^+$ -Ions, abläuft. Hierbei entsteht ein Fragment der Masse $m/z=135$ mit zwei Chloratomen. Dieser Mechanismus würde auch die hohe Intensität der Masse $m/z=169$ bei den Verb. A11, A23, A48 und A36 (100%) erklären, die an den eben genannten Positionen insgesamt drei Chloratome beinhalten. Durch eine weitere Abspaltung eines Cl-Atomes aus diesem Fragment wird dann das Ion $m/z=134$ gebildet, welches ebenfalls mit hohen Intensitäten bei diesen Verbindungen registriert wird. Gleiches wird auch bei Verb. A47 mit vier Chloratomen beobachtet. Hier bildet sich zuerst das Ion $m/z=203$ (54%; nicht in Tabelle 34 aufgeführt) mit vier Cl-Atomen und nach Verlust eines Chloratoms das Fragment $m/z=168$.

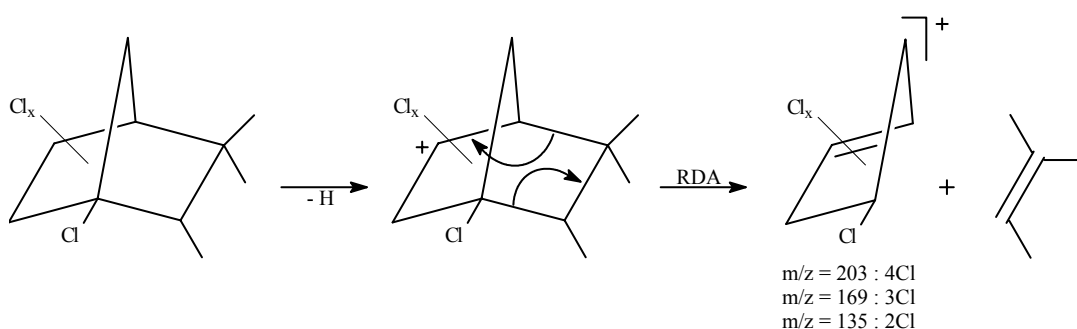


Abb. 48: Postulierter Hauptfragmentierungsweg der in Brückenkopfstellung chlorierten Dihydrocamphene A8-A48

5. Zusammenfassendes Ergebnis und Diskussion

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Identifizierung möglichst vieler, insbesondere noch nicht bekannter Einzelverbindungen des Multikomponenten Insektizids Toxaphen. Obwohl in der Vergangenheit zahlreiche Komponenten aus dem technischen Toxaphengemisch isoliert bzw. auf synthetischen Weg hergestellt wurden, bedarf es einer noch höheren Anzahl, die als Referenzstandards für eine absolut genaue Rückstandsanalytik eingesetzt werden können. Mit jeder neuen Einzelverbindung werden desweiteren Aussagen über die wirkliche Komponentenanzahl und die exakte Zusammensetzung des Breitbandinsektizids möglich. Durch den Vergleich mit bereits bekannten chlorierten Bornanen, jener Substanzklasse, die den größten Anteil des Toxaphengemisches bildet, können bestimmte Substitutionsmerkmale erkannt werden, welche wiederholt bzw. nie auftreten und mit deren Hilfe einige rein theoretische Kombinationsmöglichkeiten von Beginn an ausgeschlossen werden können.

Im Vordergrund der Arbeit stand daher vor allem die Herstellung von Komponenten des niedriger chlorierten Bereiches (Penta- bis Heptachlororderivate), die größtenteils unbekannt sind und deren Bereitstellungsversuch bislang mit enormen Schwierigkeiten versehen war. Zusätzlich sollten größere Substanzmengen des bereits im Handel erhältlichen Toxaphen-5er-Standard-Mix synthetisiert werden. Hierbei galt besonders den drei Leitverbindungen Toxikant Ac (Komp. 32), T₂ (Komp. 18) und (±)-2,2,5,5,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan (IUPAC: (±)-2,2, 5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan) (Komp. 39) große Aufmerksamkeit, die bei Rückstandsuntersuchungen im Fett marinaler Organismen in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten und nur in sehr geringen Mengen (8-120mg) vorliegen.

Zur Bewältigung dieser Aufgaben wurden drei unterschiedliche Wege gewählt:

Zum einen erfolgte eine schrittweise durchgeführte photolytische Chlorierung des im Anfangsstadium der Toxaphenherstellung gebildeten Hauptproduktes 2-exo, 10-Dichlorbornan. Hierbei wurden moläquivalente Mengen Chlor, beginnend mit einem Ausgangsprodukt/Cl₂-Verhältnis von 1:1 bis zur erschöpfenden Chlorierung 1:11, verwendet. Über GC/MS-Messungen der entstandenen Gemische jeder einzelnen Chlorierungsstufe und von technischem Toxaphen, konnten durch Vergleich der Retentionszeiten einzelner Verbindungen und deren zugehörigen Fragmentierungsmustern in den MS-EI-Spektren insgesamt 49 Substanzen (Komp. 1-49) als Toxaphenkomponenten zugeteilt werden. Zusätzlich angefertigte GC/MS-NCI-Messungen dienten dabei als Kontrolle und zur Ermittlung des Chlorierungsgrades der jeweiligen Komponenten. Das Ergebnis zeigte, daß es sich bei dem Großteil der zugeordneten Komponenten um Hexa- bis Nonachlororderivate (6 bis 9 Chloratome) handelt, während Penta- und Decachlororderivate (5 und 10 Cl) eine untergeordnetere Rolle spielen. Verbindungen mit 11 Chloratomen (Undecachlororderivate) konnten dagegen weder im technischen Toxaphen, noch in den Chlorierungsgemischen, nachgewiesen werden. Gleiches gilt für Di- bis Tetrachlororderivate (2 bis 4 Cl), die zwar in den Gemischen der niedrigen Chlorierungsstufen gebildet, nicht aber als Toxapheninhaltsstoffe, charakterisiert werden konnten.

Parallel wurden unter den gleichen Bedingungen photolytische Chlorierungen mit 2-exo,10, 10-Trichlorbornan als Ausgangsstoff durchgeföhrt. Diese Verbindung entsteht ebenfalls bei der Chlorierung von Camphen im ersten Reaktionsschritt der Toxaphenherstellung, allerdings in weitaus geringeren Maße als 2-exo,10-Dichlorbornan. Wie erwartet resultierten hierbei, aufgrund eines zusätzlichen Chloratoms in C-10-Position des Bornanringes, selektivere Chlorierungsgemische. Trotzdem entstanden gerade im interessanten Chlorierungsstufenbereich von 1:4 bis 1:7 mehrere Verbindungen, die als Toxaphenkomponenten ausgeschlossen

werden konnten, so daß insgesamt nur 38 eine Zuordnung fanden. Alle diese Komponenten befanden sich ebenfalls in den Gemischen von 2-exo,10-Dichlorbornan und besitzen demnach als gemeinsames Strukturmerkmal eine CHCl_2 -Gruppe in 10-Position. Die restlichen 11 (Komp. 6, 7, 9, 10, 14-16, 19, 22, 26 und 28, wurden dagegen nur bei den Chlorierungen des Dichlorbornanes gebildet und können an der gleichen Position nur mit einer CH_2Cl -Gruppe substituiert sein.

Die größte Anzahl bislang unbekannter und nicht isolierter Toxaphenkomponenten des niedriger chlorierten Bereiches (Penta- bis Heptachlororderivate) lagen in den Chlorierungsstufen 1:5 bis 1:7 von 2-exo,10-Dichlorbornan vor. Aus diesem Grund wurden für die später folgende Isolierung die Chlorierungsgemische 1:5 und 1:7 in höheren Mengen hergestellt. Zur Überprüfung, ob tatsächlich identische Komponenten bei der Chlorierung der beiden Ausgangsstoffe entstehen, wurde die im Vergleich etwas weniger komplexe Chlorierungsstufe 1:4.5 von 2-exo,10,10-Trichlorbornan ebenfalls in größerem Maßstab dargestellt. Zusätzlich wurde zur Gewinnung der angesprochenen umweltrelevanten Komponenten des Toxaphen-5er-Standards und weiterer möglicherweise noch nicht bekannter Toxapheninhaltsstoffe das Chlorierungsgemisch 1:11 des Dichlorbornans bereitgestellt.

Als dritter Weg wurde die schrittweise durchgeführte photolytische Chlorierung einer neuen Ausgangsverbindung eingeschlagen. Hierbei handelte es sich um das von MEERWEIN UND WORTMANN, 1923 erstmalig synthetisierte 2,2-Dichlorbornan. Die Grundidee dieser Wahl basierte auf dem Vorhandensein von zwei Chloratomen im Bornanring, die eine Bildung von zahlreichen Kongeneren bei der Photochlorierung vermeiden und somit zu leichter trennbaren Chlorierungsgemischen führen sollte. Die resultierenden Produkte müßten sich alle aufgrund der strukturellen Vorgabe durch eine gemeinsame Dichlorsubstitution in 2-Position des Bornangerüsts auszeichnen, was zu einer selektiveren Synthese zur Herstellung von Toxaphenkomponenten wie beispielsweise Toxikant B (Komp. 22), Toxikant A_1+A_2 (Komp. $28\alpha+\beta$) und der umweltrelevanten Komp. 39 führen könnte. Die entstandenen Chlorierungsstufen wiesen auch, gerade im unteren Bereich, eine weniger komplexe Zusammensetzung als die der beiden anderen Ausgangsstoffe auf. Ein Vergleich der Retentionszeiten aller in den einzelnen Chlorierungsgemischen gebildeten Verbindungen (Verb. A1-A48) in den GC/MS-EI-Chromatogrammen und deren zugehörigen Fragmentierungen in den MS-EI-Spektren mit den Komponenten des technischen Toxaphens, zeigte allerdings, daß keine als Toxapheninhaltsstoff zugeordnet werden konnte. Die Verbindungen liegen zwar im gleichen Retentionszeitbereich, unterscheiden sich aber in den Fragmentierungsmustern der EI-Spektren. Fast alle Verbindungen bilden hier ein Hauptsignal der Masse $m/z=135$, ein Massenfragment, was bei Toxaphenkomponenten nie, geschweige denn mit dieser Intensität, beobachtet wird. Dies deutete darauf hin, daß eine strukturelle Begebenheit, wie beispielsweise eine bestimmte Chlorsubstitution, vorliegen muß, die im technischen Toxaphen nicht vorkommt. Bereits zu diesem Zeitpunkt lag die Vermutung nahe, daß sämtliche Verbindungen nicht aus 2,2-Dichlorbornan, sondern aus dem Umlagerungsprodukt 1-Chlorcamphen-hydrochlorid (siehe Abb. 49) entstanden sind und als Grundstruktur ein Dihydrocamphengerüst besitzen, welches am Brückenkopf (C-1) und in 2-exo-Position jeweils mit einem Chloratom substituiert ist (BEHR ET AL.,1998). Die Existenz von chlorierten Dihydrocamphenen im technischen Toxaphen wurde zwar durch die Isolierung von (\pm) -2,5,6-exo,8,8,9,10-Heptachlordihydrocamphen (IUPAC: (\pm) -2-exo,5-exo,6-exo-trichloro,3,3-bis(chlormethyl),2-dichloro-methyl,8,9,10-Trinorbornan) (SEIBER ET AL.,1975) bestätigt, allerdings besitzt diese Komponente kein Chloratom am C-1-Atom).

Insgesamt konnten auf diese Weise 36 unterschiedliche Substanzen aus den vorliegenden Chlorierungsgemischen in Ausbeuten von 20-2331mg und Reinheiten von 65 bis über 99% isoliert werden. Teilweise kristallisierten die Substanzen aus den eingengten säulenchromatographischen Fraktionen in hohen Reinheiten aus und konnten durch einmalige Umkristallisierung in nahezu reiner Form erhalten werden. Andere Substanzen konnten dagegen trotz mehrmalig durchgeführter Säulenchromatographie und Umkristallisation nicht weiter aufgereinigt werden. Selbst zusätzlich erfolgende HPLC-Trennungen mit einer semi-präparativen RP-18-Säule brachten keinen höheren Reinheitsgrad und wurden daher im experimentellen Teil gar nicht erwähnt. Dies verdeutlicht die Schwierigkeiten die mit der Trennung der Chlorierungsgemische, insbesondere der niedrigchlorierteren von 2-exo,10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan, verbunden sind. Immerhin war trotz der eingesetzten optimierten Trennmethode ein erheblicher Aufwand nötig um diese Einzelsubstanzen zu isolieren. Zusammengezählt wurden mit Vorversuchen über 15000 säulenchromatographische Fraktionen gesammelt, von denen jede Zehnte, in manchen Fällen sogar jede Fünfte, gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung untersucht wurde.

Aus den beiden Chlorierungsgemischen von 2,2-Dichlorbornan konnten insgesamt neun Verbindungen (A8-A48) erhalten werden. Von den Verbindungen A36, A47 und A48 war es möglich Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (RSA) zu züchten, deren Ergebnis die Vermutung, daß es sich bei sämtlichen Verbindungen um in Brückenkopfstellung (1-Position) chlorierte Dihydrocamphene handelt, bestätigte (BEHR ET AL.,1998). Diese in der Literatur bislang gänzlich unbekannt Verbindungsklasse lieferte bei den nachfolgenden NMR- und MS-Messungen wertvolle Daten. Aufgrund der Tatsache, daß solche Substanzen nicht im technischen Toxaphen vorkommen, trotzdem aber bei GC- bzw. GC/MS-Untersuchungen im gleichen Retentionszeitbereich wie Toxaphenkomponenten eluieren, bietet es sich an diese als interne Standards für die Rückstandsanalytik zu verwenden. Hierbei würden sich vor allem das Pentachlor- (A8), das Octachlor- (A36) und die Nonachlordihydrocamphene (A47 und A48) eignen, die schnell in hoher Reinheit und Ausbeute isoliert werden können.

Aus den vier Chlorierungsgemischen von 2-exo, 10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan konnten dagegen 26 (Komp. 4-48) der 49 zugeordneten Toxaphenkomponenten isoliert werden, die höchste Anzahl, die je in einer Arbeit erreicht wurde. Einige dieser Komponenten wurden dabei gleichzeitig aus den Gemischen beider Ausgangsverbindung erhalten, ein Beweis dafür, daß tatsächlich teilweise identische Verbindungen bei der Chlorierung entstehen, deren gemeinsames Strukturmerkmal eine CHCl_2 -Gruppe in 10-Position ist. Zusätzlich konnten über einen MS-EI-Spektrenvergleich mit den Daten bereits bekannter Toxaphenkomponenten (HAINZL, 1994), deren Chlorierungsgemisch in dieser Arbeit nicht aufgetrennt wurde, weitere sieben (Komp. 24, 26, 27, 29, 31, 36 und 37) dem GC/MS-EI-Chromatogramm (siehe Kap. 4.5; Abb. 34) von technischen Toxaphen zugeordnet werden. Somit existieren nunmehr 33 bekannte Komponenten, deren Vorkommen im Insektizid Toxaphen eindeutig gesichert ist.

Die Strukturaufklärung, die über ^1H - und ^{13}C -NMR (darunter HMQC, HH-COSY, NOESY, APT, NOE-Differenz und TOCSY) und MS-EI bzw. NCI unter Mithilfe der erhaltenen Erkenntnisse von den Verb. A8-A48 erfolgte, erbrachte eine Überraschung. Bei sechs der isolierten Komponenten (Komp. 4, 5, 10, 11, 17 und 42) handelte es sich nicht wie erwartet um chlorierte Bornane, sondern ebenfalls um Dihydrocamphene. Diese besitzen allerdings kein Chloratom am C-1-Atom, sondern sie zeigen eine vergleichbare Chlorsubstitution, wie das von SEIBER ET AL.,1975 aus technischen Toxaphen gewonnene Heptachlordihydrocamphen. Daß diese erstmalig synthetisierte Substanzklasse nicht vernachlässigt werden darf, beweist hierbei die Komp. 42, die als eine der Hauptkomponenten Toxaphens anzusehen ist. Besonders in den niedrigen Chlorierungsgemischen der beiden Ausgangsstoffe werden ver

mehrt Penta- und Hexachlordihydrocamphene gebildet, von denen einige eine nicht weiter chlorierbare Substitution besitzen, so daß sie noch im technischen Gemisch identifiziert werden können. Interessanter Weise konnten zwar aus diesen Gemischen Hexachlorbornane, aber kein einziges Pentachlorbornan isoliert oder nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, daß 5-Chlorderivate ausschließlich als Dihydrocamphene vorliegen, die möglicherweise bei weiterer Chlorierung zu höheren Chlorbornanen umlagern. Die Begründung dafür, daß bislang nur ein einziges chloriertes Dihydrocamphen aus technischen Toxaphen bzw. keines aus hergestellten Chlorierungsgemischen isoliert und charakterisiert wurde, beruht auf zwei Begebenheiten. Zum einen handelt es sich bei diesen um sehr polare Substanzen, die bei der säulenchromatographischen Trennung unter Benutzung von Säulen mit hohen Mengen an stationärer Phase sehr stark adsorbiert werden und eine Eluation nicht abgewartet wurde. Zum anderen unterscheiden sie sich im massenspektrometrischen Verhalten kaum von chlorierten Bornanen, so daß sie bei Charakterisierungen Toxaphens die rein auf dieser Untersuchungsmethode basierten (HOLMSTEAD, 1974; SALEH, 1983) fälschlicherweise als Bornane bezeichnet wurden.

Der Entstehungsmechanismus von chlorierten Dihydrocamphenen aus den Ausgangsstoffen 2-exo, 10-Di- und 2-exo,10,10-Trichlorbornan ist dagegen nicht so einfach zu erklären. Aus der Literatur ist bekannt, daß diese formal durch die Addition von HCl an Camphen oder 10-Chlorcamphen gebildet werden können, ohne das eine Gerüstumlagerung zum Bornan eintritt (siehe Kap. 2.1.1; Abb. 3), wobei im Fall des letzteren aufgrund der β -Substitution eine noch höhere Stabilität des Dihydrocamphengerüsts erwartet wird (MICHNA, 1977). Eine so hohe Verunreinigung der beiden Ausgangsstoffe mit 10-Chlorcamphen, die zur Bildung von der Vielzahl und Menge an chlorierten Dihydrocamphenen in den vorliegenden Chlorierungsgemischen führte, konnte allerdings ausgeschlossen werden. Es wird daher vermutet, das der Reaktionsmechanismus im ersten Schritt der photolytischen Chlorierung folgendermaßen abläuft:

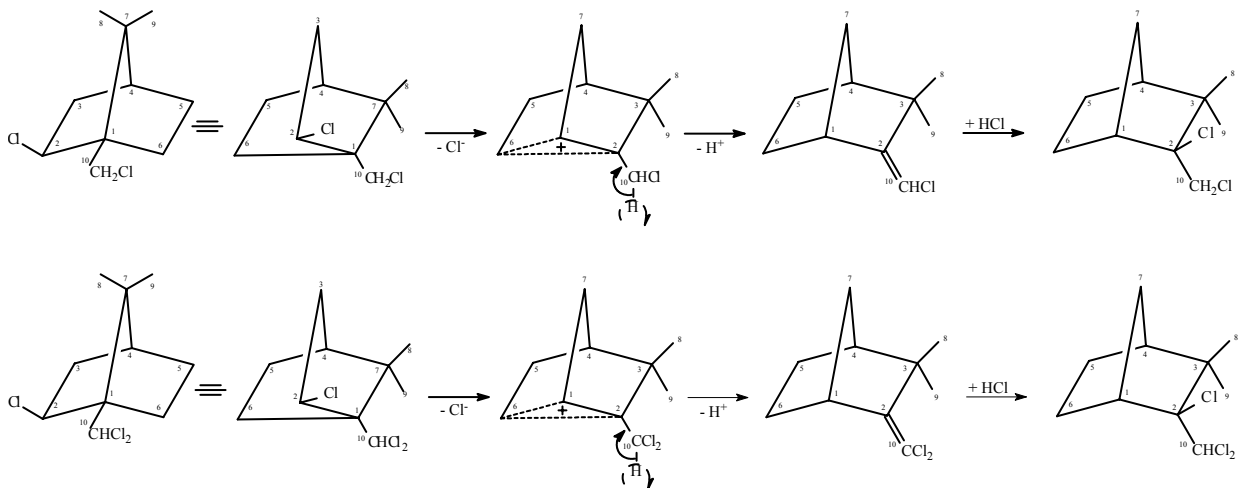


Abb. 50: Vermuteter Reaktionsmechanismus zur Bildung von chlorierten Dihydrocamphenen aus 2-exo, 10-Di- und 2-exo, 10,10-Trichlorbornan

Die übrigen 20 Toxaphenkomponenten besitzen erwartungsgemäß ein Bornangerüst als Grundstruktur. Bei den zwei Hexachlor- (Komp. 16 und 20), den vier Heptachlor- (Komp. 6, 15, 19 und 21) und dem Nonachlorbornan (Komp. 35) handelt es sich dabei um bislang unbe-

kannte Inhaltsstoffe, die allesamt zu wesentlichen Hauptkomponenten des technischen Toxaphens zählen. Das Hexachlorbornan Komp. 12 wurde bereits von BLACK, 1974 aus technischen Toxaphen isoliert und konnte in seiner enantiomeren Form bei Abbauprüfungen im Boden von FINGERLING, 1995 als Hauptprodukt (dead end-Metabolit) nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde es als einer der Hauptmetaboliten in Rattenfäzes (SALEH ET AL., 1979) und in hoher Konzentration bei den rückstandsanalytischen Untersuchungen von Lebertran (LI XU ET AL., 1994) und Perlargonienblättern (FINGERLING, 1995) gefunden. Die beiden Heptachlorbornane (Komp. 13 und 25), sowie das Decachlorbornan Komp. 46 konnten von den Forschergruppen TRIBULOVICH ET AL., 1994 und NIKIFOROW ET AL., 1995 aus den Chlorierungsgemischen 2-exo,10,10-Trichlorbornans erhalten werden und zählten bis dato zu fraglichen Toxaphenkomponenten. Die Komp. 18, 22, 32, 39 und 47 sind die Verbindungen des Toxaphen-5er-Standards, von denen im Rahmen dieser Arbeit größere Mengen dargestellt werden sollen. Insgesamt liegen diese nun in einem Mengenbereich von 337mg bis 1906mg und in hoher Reinheit für die Rückstansanalytik bereit. Lediglich das Octachlorbornan T2 (Komp. 18) fiel dem Defekt des eingesetzten Fraktionssammlers zum Opfer und konnte daher nur in einer Ausbeute von 28mg gewonnen werden. Eine zukünftige Bereitstellung kann allerdings problemlos und schnell aus der ersten Hauptfraktion des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:7 erfolgen. Letztendlich handelt es sich bei den restlichen Komponenten um das bereits mehrfach synthetisierte Isomerenpaar Toxikant A₁ und A₂ (Komp. 28 α und β), ein von HAINZL, 1994 aus dem CB-Standard (Camphechlor Betrahl) isoliertes Octachlorbornan (Komp. 33) und zwei Decachlorbornane (Komp. 44 und 48), die von BURHENNE, 1993 ebenfalls auf synthetischen Weg hergestellt wurden. Erwähnenswert sind hierbei die überaus stattlichen Mengen von 2331mg und 969mg der beiden Decachlorbornane für eventuelle toxikologische Untersuchungen oder weitere Abbauprüfungen.

Von großer Interesse bleibt immer noch die Frage nach der exakten Zusammensetzung und der genauen Komponentenanzahl technischen Toxaphens. Im GC/MS-EI-Chromatogramm des technischen Gemisch (siehe Kap. 4.5; Abb. 34) wurden insgesamt 95 Signale registriert. Aufgrund einer nicht möglichen vollständigen gaschromatographischen Auftrennung repräsentiert allerdings nicht jeder Peak eine Komponente, sondern verbirgt teilweise mehrere co-eluierende Verbindungen, so daß die wirkliche Komponentenanzahl um einiges höher liegt. Eine parallel durchgeführte Messung im NCI-Modus brachte eine wesentlich höhere Auflösung, bei der insgesamt 163 Signale detektiert wurden. Diese Anzahl liegt ein wenig niedriger als die von HOLMSTEAD ET AL., 1974 und SALEH, 1983, die unter Verwendung der gleichen Methode 177 bzw. 202 unterschiedliche Komponenten im technischen Toxaphen nachwiesen. Ein Nachteil der NCI-Technik ist allerdings, daß aufgrund der unterschiedlichen Responsefaktoren der einzelnen Komponenten (5 bis 10 Cl-Atome), keinerlei Aussagen über ihren prozentualen Anteil im Gemisch möglich sind. Desweiteren kann hierbei aus den erhaltenen Massenspektren lediglich festgestellt werden, ob es sich bei der jeweiligen Verbindung um eine Gesättigte, Ungesättigte oder zweifach Ungesättigte handelt. Eine Unterscheidung von polychlorierten Bornanen/Dihydrocamphenen, Bornanen/Camphenen/Tricyclenen, bzw. Bornadienen/Camphedienen/Quadracyclanen untereinander kann aufgrund gleicher Molekülmassen, die in identischen Molekülionen-Clustern resultieren, nicht getroffen werden. Diese kann nur aus den aussagekräftigeren EI-Spektren erfolgen, wobei selbst hier auf den ersten Blick kaum Unterschiede bestehen. Der von den beiden Forschergruppen ermittelte Hauptanteil von 76% an polychlorierten Bornanen umfaßt demnach auch die Gruppe der chlorierten Dihydrocamphene. Geht man von den in dieser Arbeit 49 zugeordneten Toxaphenkomponenten aus den Chlorierungsgemischen der beiden Ausgangsverbindungen aus und betrachtet den Sachverhalt, daß insgesamt 95 Peaks im GC/MS-EI-Chromatogramm von technischen Toxaphen detektiert wurden, so ergibt der über

Peakflächenintegration erhaltene Anteil dieser ca. 72%. Dieser etwa vergleichbare Wert schrumpft allerdings schon auf knapp 68%, wenn man nur die Flächen der sechs isolierten chlorierten Dihydrocamphene abzieht.

Den Hauptanteil aller Toxaphenkomponenten bilden aber trotzdem weiterhin die chlorierten Bornane. Eine realistische Anzahl aller möglichen im Gemisch vorliegenden Bornane kann man über eine theoretische Betrachtung herleiten:

Vergleicht man die Strukturen der bislang 49 bekannten chlorierten Bornane (28 aus Abb. 41; Kap. 4.6.2.1 und Verb. III, IV, VI-IX, XI, XII, XVI, XVIII, XXI, XXIV, XXVI, XXVIII, XXX, XXXII, XXXIV-XXXVI, XXXVIII, XLIII aus Tab. 4; Kap. 2.2.2), so stellt folgende Gemeinsamkeiten fest:

- Es existieren nur Hexa- bis Decachlorbornane im technischen Toxaphen
- Im Bornanring (C-1 – C-6) befinden sich min. zwei bis max. fünf Cl-Atome
- An einer Ringseite (C-2-C3 bzw. C-5-C6) können max. drei Cl-Atome lokalisiert sein
- C-4 ist niemals mit einem Cl-Atom substituiert
- In C-8-, C-9- und C-10-Position befinden sich zusammen min. drei bis max. fünf Cl-Atome, wobei C-10 entweder mit einem oder zwei und C-8 zusammen mit C-9 mit min. einem und max. drei Cl-Atom(en) substituiert sein kann
- Eine CH₃-Gruppe in 8- oder 9-Position erfordert mindestens eine CHCl₂-Gruppe im Molekül

Betrachtet man nun die Ringchlorierungen (C-1 – C-6) dieser 49 Bornane, so beobachtet für die zwei bis fünf im Ring befindlichen Cl-Atome insgesamt 21 verschiedene Substitutionsmöglichkeiten, die in unterschiedlicher Häufigkeit auftreten:

Ring-Cl	Beobachtete Substitutionsmöglichkeiten (Häufigkeit)			
2	2-exo,5-exo (1x)			
3	2-exo,3-endo,6-exo (1x)	2-exo,5,5 (3x)	2-exo,3-endo,5-exo (3x)	
	2-exo,3-exo,5-endo (1x)	2,2,5-exo (2x)	2-exo,5-exo,6-endo (1x)	
	2-exo,3-endo,6-endo (1x)			
4	2-exo,3-endo,5-exo,6-endo (5x)	2,2,5-endo,6-exo (7x)	2-exo,3-exo,5-exo,6-endo (1x)	
	2-exo,3-exo,5-endo,6-exo (1x)	2-exo,3-exo,5,5 (2x)	2,2,5,5 (6x)	
5	2-exo,3-exo,5,5,6-endo (2x)	2,2,3-exo,5,5 (3x)	2,2,3-exo,5-endo,6-exo (4x)	
	2-exo,3,3,5-exo,6-endo (1x)	2,2,5,5,6-exo (3x)	2,2,3-exo,5-exo,6-endo (1x)	
	2-endo,3-endo,5,5,6-endo (1x)			

Für die Chlorsubstitutionen an den Kohlenstoffatomen C-8, C-9 und C-10 gibt es insgesamt 12 verschiedene Möglichkeiten, von denen jedoch nur 11 beobachtet werden:

Cl-Atome	Chlorsubstitutionsmöglichkeiten an C-8, C-9 und C-10 (Häufigkeit)					
3	8,9,10 (5x)	8,8,10 (3x)	8,10,10 (2x)	9,9,10 (-)	9,10,10 (1x)	
4	8,9,10,10 (14x)	8,8,10,10 (5x)	8,8,9,10 (4x)	9,9,10,10 (1x)	8,9,9,10 (1x)	
5	8,8,9,10,10 (12x)	8,9,9,10,10 (2x)				

Multipliziert man nun die 21 unterschiedlichen Möglichkeiten der beobachteten Ringchlorierungen mit den 11 möglichen Chlorsubstitutionen an C-8, C-9 und C-10, so kommt man auf Gesamtanzahl von 227 chlorierten Bornanen (für die 2Cl-Ringsubstitution 2-exo,5-exo sind nur die sieben C-8-C9-C-10-Substitutionen mit 4 und 5 Cl-Atomen möglich). Dieser Wert kann als absolute Obergrenze angesehen werden, da weitere mögliche Ringchlorierungen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Eine realistische Anzahl von chlorierten Bornanen im technischen Toxaphen liegt allerdings um einiges unter diesem Wert.

Von den 21 unterschiedlichen Chlorierungsmöglichkeiten der Ringkohlenstoffatome treten einige bei Toxaphenkomponenten nicht auf. So wurden beispielsweise 2-exo,3-exo bzw. 5-exo,6-exo-Chlorsubstitutionen von HAINZL ET AL.,1994 ausgeschlossen, womit allein schon fünf Möglichkeiten wegfallen. Bei den Verbindungen, die solch eine Chlorsubstitution besitzen, handelt es sich entweder Photoabbauprodukte (Verb. XXVII) synthetisch hergestellter Toxaphenkomponenten, deren Vorliegen im technischen Gemisch schon verneint wurde oder um isolierte Verbindungen, deren Strukturen aufgrund damaliger technisch nicht ausreichender Aufklärungsmethoden falsch zugeordnet wurden (Verb. XVI, XVIII, XXVI und XXX). Eine 2-exo,3-exo-Substitution findet man ebenfalls bei zwei der elf von TRIBULOVICH ET AL.,1994 und NIKIFOROW ET AL.,1995 aus 2-exo,10,10-Trichlorbornan hergestellten Heptachlorbornanen (Verb. VI und XI), deren Existenz im technischen Toxaphen im Rahmen dieser Arbeit schon in Frage gestellt wurde. Desweiteren kann keine 2-endo,3-endo, 5,5,6-endo-Chlorsubstitution (Verb. XLIII) bei Komponenten auftreten, wenn man von 2-exo, 10-Di- oder 2-exo,10,10-Trichlorbornan als Edukt ausgeht. Mit der Elimination der acht eben genannten Verbindungen, werden zusätzlich auch keine 9,10,10- und 9,9,10,10-Cl-Substitutionen an den Tentakeln mehr beobachtet. Somit verbleiben nur noch 15 verschiedene Möglichkeiten der Ringchlorierungen und neun der Chlorsubstitution an den C-8-, C-9- und C-10-Atomen, was zu einer Gesamtanzahl von 132 chlorierten Bornanen führt, die als Toxaphenkomponenten auftreten können. Größtenteils befinden sich unter diesen möglichen chlorierten Bornanen viele, die nur als Nebenkomponenten im technischen Toxaphen zu finden sind. Betrachtet man nur die Substitutionsmöglichkeiten, die häufiger als einmal (fettgedruckt) anzutreffen sind, so minimiert sich die Anzahl auf $9 \times 8 = 72$ und bei denjenigen die öfters als zweimal auftreten, auf $7 \times 6 = 42$. Eine realistische Angabe über die Anzahl an chlorierten Bornanen, die man als wesentliche Hauptkomponenten bezeichnen kann, bewegt sich demnach zwischen 42 und 72. Vergleicht man diese berechnete Zahl mit den nunmehr 41 vorliegenden Strukturen chlorierter Bornane, von denen 28 in dieser Arbeit eindeutig als Toxaphenkomponenten nachgewiesen wurden, so kann man davon ausgehen, daß fast alle Hauptkomponenten dieser Verbindungsklasse bekannt sind. Allein die Peakflächen dieser 28 Komponenten im GC/MS-EI-Chromatogramm bilden zusammenaddiert einen Gesamtanteil von knapp 58% des technischen Toxaphens und über 80% aller im Gemisch befindlichen chlorierten Bornane, unter Vernachlässigung möglicher Coelutionen durch andere Verbindungen. 20 dieser Komponenten liegen zum großen Teil in hohen Mengen und Reinheit zur Verwendung als Referenzstandards für die Rückstandsanalytik bereit. Zusätzlich stehen mit den sechs isolierten chlorierten Dihydrocamphenen, deren Anteil im technischen Toxaphen ca. 4% beträgt, weitere Standards zur Verfügung. Letztendlich können die neun in Brückenkopfstellung chlorierten Dihydrocamphene, insbesondere die Verb. A8, A36, A47 und A48, als interne Standards bei rückstandsanalytischen Untersuchungen ihren Einsatz finden.

6. Literaturverzeichnis

Anagnostopoulos, M.L., H. Parlar, F. Korte (1974): Beiträge zur ökologischen Chemie LXXI Isolierung, Identifizierung und Toxikologie einiger Toxaphenkomponenten. <i>Chemosphere, Vol 3; 61-69</i>
Atlas, E., C.S. Giam (1988): <i>Water, Air and Soil Pollution, Vol 38; 19</i>
Becker, F. (1987): Entwicklung einer Arbeitsmethode zur Bestimmung von Toxaphenrückständen in Umweltproben. Dissertation, TU-München
Behr, H. (1991): GC/MS-NCI/SIM-spektroskopische Unterscheidung zwischen Chlorbornanen und Dechlorobornanen als Toxaphenrückstände anhand der photoinduziert hergestellten Deuteroproducte. Diplomarbeit, Universität Gh-Kassel
Behr, H., Coelhan, M., Parlar, H. (1998): Synthesis and characterization of low- and high-chlorinated Bornane and Dihydrocamphene derivatives for the quantification of Toxaphene residues in environmental samples. <i>Fresenius Bull. Environ., Vol.7a/8a; 577-583</i>
Beyer, H., W. Walter (1988): Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1988
BGBl I (1986): Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung i.d.F. vom 21.03.1986; S. 363
Bidleman, T.F., C.E. Olney (1975): Long range transport of toxaphene insecticide in the atmosphere of the western North Atlantic. <i>Nature, Vol 257; 475-477</i>
Bidleman, T.F., U. Wideqvist, B. Jansson, R. Soderlund (1987): Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Southern Sweden. <i>Atmos. Environ Vol 21; 641-654</i>
Bidleman, T.F., G.W. Patton, M.D. Walla, B.T. Hargrave, W.P. Vass, E. Erickson, B. Fowler, V. Scott, D.J. Gregor (1989): Toxaphene and other organochlorines in Arctic Ocean fauna. <i>Artic, Vol 42(4); 307-313</i>
Bidleman, T.F., W.E. Cotham, R.F. Addison, M.E. Zinck (1992): Organic contaminants in the Northwest Atlantic atmosphere at Sable Island. <i>Chemosphere, Vol 24; 1389</i>
Bidleman, T.F., M.D. Walla, D.C.G. Muir, G.A. Stern (1993): Selective accumulation of polychlorocamphenes in aquatic biota from the canadian Arctic. <i>Environ. Toxicol. Chem., Vol 12; 701-709</i>
Black, D.K. (1974): Paper presented to the Division of Pesticide Chemistry. 168th National American Society Meeting, Atlantic City, New Jersey
Budzikiewicz, H. (1981): Massenspektrometrie negativer Ionen. <i>Angew. Chem., Vol 93; 635</i>
Burhenne, J. (1993): Darstellung ökotoxikologisch relevanter Chlorbornane als Referenzsubstanzen für die rückstandsanalytische Bestimmung des Insektizides Toxaphen. Dissertation, Universität Gh-Kassel
Burhenne, J., D. Hainzl, L. Xu, B. Vieth, L. Alder, H. Parlar (1993): Preparation and structure of high chlorinated Bornane derivatives for the quantification of Toxaphene residues in environmental samples. <i>Fresenius Z. Anal. Chem., Vol 346; 779-785</i>
Carey, A.E., J. Gowen, H. Tai, W. Mitchell, G. Wiersma (1978): Pesticide residue levels in soils and crops. <i>Pestic. Monit. J., Vol 12; 117-136</i>
Chandurkar, P.S., F. Matsumura, T. Ikeda (1978): Identification and Toxicity of Toxikant Ac, a toxic component of Toxaphene. <i>Chemosphere, Vol 6(2); 123-130</i>
Chandurkar, P.S., F. Matsumura (1979): Metabolism of Toxaphene in rats. <i>Arch. Environ. Contam. Toxicol., Vol 8; 1-24</i>
Chandurkar, P.S., F. Matsumura (1979): Metabolism of Toxikant B and Toxicant C of Toxaphene in rats. <i>Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol 21; 539-547</i>

Clark, J.M., F. Matsumura (1979): Metabolism of Toxaphene by aquatic sediment and a camphor degrading pseudomonad. <i>Arch. Environ. Toxicol.</i> , Vol 8; 285-298
Coelhan, M., H. Parlar (1995): The nomenclature of chlorinated bornanes and camphenes relevant to Toxaphene. <i>Chemosphere</i> , Vol 32(2); 217-228
Crowder, L.A., E.F. Dindal (1974): Fate of ³⁶ Cl-Toxaphene in rats. <i>Bull. Environ. Contam. Toxicol.</i> , Vol 12; 320-327
De Boer, J., P.G. Wester (1993): <i>Chemosphere</i> , Vol 27; 1879
Diels, O. (1939): Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, L.Zechmeister (Hrsg.), Springer, Wien, Bd. 3
DSW (2000): Deutsche Stiftung Weltbevölkerung DSW
Eisler, R., J. Jacknow (1985): Toxaphene hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synop-tic review. <i>Biological Report 85 (1.4) Fish. Wildl. Serv.</i>
El Sabae, A.H., M.A. Zeid, M.A. Saleh (1993): Status an environmental impact of Toxaphene in the third world – a case study of african agriculture. <i>Chemosphere</i> , Vol 27 (10), 2063-2072
FAO (1982): Agriculture: Toward 2000, Rome 1982
Fingerling, G. (1995): Umwandlung von isolierten Toxaphenkomponenten unter abiotischen und biotischen Bedingungen. Dissertation, Universität Gh-Kassel
Fürst, P., C. Fürst, W. Groebel (1989): Zur Analytik polychlorierter Terpene in Fischölen. <i>Dt. Lebensm. Rundsch.</i> , Vol 85; 273
Hainzl, D., J. Burhenne, H. Parlar (1993): Isolation and characterization of environmental relevant single Toxaphene components. <i>Chemosphere</i> , Vol 27(10); 1857-1863
Hainzl, D. (1994): Isolierung und Identifizierung von C ₁₀ -Chlorterpenen aus dem Insektizid Toxaphen. Dissertation, Universität Gh-Kassel
Hainzl, D., J. Burhenne, H. Parlar (1994): Theoretical consideration of the structural variety in the toxaphene mixture taking into account recent experimental results. <i>Chemosphere</i> , Vol.28(2); 245-252
Hainzl, D., J. Burhenne, H. Barlas, H. Parlar (1995): Spectroscopic characterization of environmental relevant C ₁₀ -chloroterpenes from a photochemically modified toxaphene standard. <i>Fresenius J. Anal. Chem.</i> , Vol 351; 271- 285
Hargrave, B.T., D.C.G. Muir, T.F. Bidleman (1993): Toxaphene in amphipods and zooplankton from the Arctic ocean. <i>Chemosphere</i> , Vol 27(10); 1949-1963
Harper, L.A., L.L. McDowell, G.H. Willis, S. Smith, L.M. Southwick, (1983): Microclimate effects on Toxaphene and DDT volatilization from cotton plants. <i>Agron. J.</i> , Vol 75; 295-302
Hartley, D., H. Kidd (Hrsg.) (1983): The Agrochemicals Handbook, Royal Society of Chemistry, Nottingham, England
Heinisch, E, A. Kettrup, A. Jumar, S. Klein, J. Stechert, P. Hartman, P. Schaffer (1994): Zu einigen Folgen der Anwendung von Toxaphen im chemischen Pflanzenschutz der ehemaligen DDR. In: Heinisch, Kettrup, Wenzel-Klein (Hrsg.) Schadstoffatlas Osteuropa. Ecomed, Landsberg
Heitefuß, R. (1987): Pflanzenschutz, G. Thieme Verlag
Henderson, C., Q.H. Pickering, C.M. Tarzwell (1959): Relative toxicity of ten chlorinated hydrocarbon insecticides to four species of fish. <i>Trans. Am. Fish Soc.</i> , Vol 88; 23
Hercules Incorporated (1975): Hercules toxaphene insecticide, Hercules Inc., Wilmington
Hesse, M., H. Meyer, B. Zeeh (1987): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, G. Thieme Verlag Stuttgart, 3. Aufl.

Holmstead, R.L., S. Khalifa, and J.E. Casida (1974): Toxaphene composition analyzed by combined gas chromatography-chemical ionization mass spectroscopy. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol.22; 939-944
Hooper, F.F and A.R. Grezenda (1955): The use of toxaphene as a fish poison. <i>Trans. Am. Fish. Soc.</i> , Vol 85; 180-190
Hooper, N.K., B.N. Ames, M.A. Saleh, J.E. Casida (1979): Toxaphene, a complex mixture of polychloroterpenes and a major insecticide, is mutagenic. <i>Science</i> , Vol 205; 592-593
Hopkins, A.R., H.M. Taft, W. James (1975): <i>J. Econ. Entomol.</i> , Vol 68; 189
Houben, Pfannkuch (1933): Über den Umbau des Camphers und optisch aktive Systeme der Campherreihe in ihre räumlichen Gegenformen. <i>Ann.</i> , Vol 501; 219
IARC (1979): International Agency for Research on Cancer. Toxaphene (polychlorinated camphenes). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, France ; Vol. 20; 327-348
Isnard, P., S.Lambert (1989): Aqueous solubility and n-Octanol/Water Partition coefficient correlations. <i>Chemosphere</i> , Vol 18; 1837-1857
Jansson, B., U. Wideqvist (1983): Analysis of Toxaphene (PCC) and Chlordane in biological samples by NCI mass spectrometry. <i>Intern. J. Environ. Anal. Chem.</i> , 13; 309-321
Jennings, B.H., G.B. Herschbach (1965): The chlorination of camphene. <i>J. org. Chem.</i> , Vol 30; 3902-3908
Khalifa, S., T.R. Mon, J.L. Engel, J.E. Casida (1974): Isolation of 2,2,3-endo,6-exo,8,9,10-heptachlorobornane and an octachloro toxicant from technical toxaphene. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 22; 653-657
Khalifa, S., R.L. Holmstead, J.E. Casida (1976): Toxaphene degradation by iron(II) protoporphyrin systems. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 24(2); 277-282
Kimmel, L., M. Coelhan, G. Leupold, W. Vetter, H. Parlar (2000): FTIR spectroscopic characterization of chlorinated camphenes and bornenes in technical toxaphene. <i>Environ. Sci. Technol.</i> , Vol 34; 3041-3045
Koch, E.R. und F. Vahrenholt (1978): Seveso ist überall – Die tödlichen Risiken der Chemie. Verlag Kiepenheuer & Witsch, Köln
Korte, F.I., I. Scheunert, H. Parlar (1979): Toxaphene (Camphechlor) A Special Report. <i>Pure Appl. Chem.</i> , Vol 51; 1583-1601
Korte, F. (1987): Lehrbuch der ökologischen Chemie, G. Thieme Verlag
Kwart, H. (1953): The configuration of some Dichlorocamphanes. <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , Vol 75; 5942
La Fleur, K.S., G.A. Wojek, W.R. McCaskill (1973): Movement of toxaphene and fluometuron through Dunbar soil to underlying ground water. <i>J. Environ. Quality</i> , Vol 2; 515-518
Lach, G. (1990): Zur Problematik der rückstandsanalytischen Bestimmung von Multikomponenten-Gemischen in der Umwelt – aufgezeigt am Beispiel des Insektizides Toxaphen. Dissertation, Universität Gh-Kassel
Lach, G., H. Parlar (1990): Quantification of Toxaphene residues in fish and fishproducts using a new analytical standard. <i>Chemosphere</i> , Vol 21; 29-34
Lach, G., U. Ständecke, B. Pletsch, L. Xu, H. Parlar (1991): Ein Beitrag zur Quantifizierung von Toxaphenrückständen in Fischölen. <i>Z. Lebensm. Unters. Forsch.</i> , Vol 192; 440-444
Landrum, P.F., G.A. Pollock, J.N. Seiber (1976): Toxaphene insecticide: Identification and toxicity of a dihydrocamphene component. <i>Chemosphere</i> Vol 5(2); 63-69

Lennon, R.E., J.B. Hunn, R.A. Schnick, R.M. Burres (1970): Reclamation of ponds, lakes and streams with fish toxicants; a review. FAO Fisheries Tech. Paper 100, Food Agric. Org. U.N. Rome, 99; Reprinted by US Fish Wildl. Serv. (1971)
Magnuson, V., D. Harris, W. Maanum, M. Fulton (1979): ISHOW user's manual. Information system for hazardous organics in water. Dep. Of Chemistry, Univ. Of Minnesota, Duluth
Maier-Bode, H. (1965): Pflanzenschutzmittel-Rückstände. Verlag Eugen Ulmer
Maiorino, R.M., F.M. Whiting, W.H. Brown, B.L. Reid, J.W. Stull (1984): Metabolism of toxaphene by the isolated perfused bovine liver. <i>Arch. Environ. Contam. Toxicol.</i> , Vol 13; 565-571
Matsumura, F. (1985): Toxicology of insecticides, 2. Aufl. Plenum Press, New York
Matthias, A. (1992): Probleme bei der Charakterisierung von Toxaphenrückständen in Muttermilch. Diplomarbeit, Universität Gh-Kassel
McConell, L.L., J.R. Kuklick, T.F. Bidleman, M.D. Walla (1993): Long range atmospheric transport of toxaphene to Lake Baikal. <i>Chemosphere</i> , Vol 27(10); 2027-2036
McDowell, L.L., G.H. Willis, C.E. Murphree, L.M. Southwick, S. Smith (1981): Toxaphene and sediment yields in runoff from Mississippi Delta watershed. <i>J. Environ. Quality</i> , Vol 10(1); 120-125
Meerwein, H., R. Wortmann (1923): Über das Campherdichlorid. <i>Ann.</i> , Vol 435; 190-206
Merck Index (1989): An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biological, 11. Aufl. Merck & Co., Inc. Rahway, New Jersey
Metcalf, R.L. (1955): Organic insecticides. Interscience, New York
Michna, A. (1977): Synthese von niedrig chlorierten Bornan-Derivaten. Dissertation, TU München
Muir, D.C.G., R.J. Norstrom, M. Simon (1988): Organochlorine contaminants in arctic marine food chains. <i>Environ. Sci. Technol.</i> , Vol 22(9); 1071-1079
Muir, D.C.G., C.A. Ford, N.P. Grift, D.A. Metner, W.L. Lockhart (1990): Geographic variation of chlorinated hydrocarbons in Burbot (Lota Lota) from remote lakes and rivers in Canada. <i>Arch. Environ. Contam. Toxicol.</i> , Vol 19; 530
Muir, D.C.G., C.A. Ford, N.P. Grift, R.E.A. Steward, T.F. Bidleman (1992): Organochlorine contaminants in narwhal (<i>Monodon monoceros</i>) from the Canadian Arctic. <i>Environ. Pollut.</i> , Vol 75; 307-316
Müller, R. (1989): Bestimmung von Toxaphen- und PCB-Rückständen in ausgewählten Nahrungsmitteln und Umweltproben. Dissertation, TU München
Murphy, T.J., M.D. Mullin, J.A. Meyer (1987): Equilibration of polychlorinated Biphenyls and Toxaphen with air and water. <i>Environ. Sci. Technol.</i> , Vol 21; 155-162
Nash, R.G., E.A. Woolson (1967): Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. <i>Science</i> , Vol 157; 924-927
Nash, R.G., W.G. Harris, P.D. Ensor, E.A. Woolson (1973): <i>J. Assoc. Offic. ANAL: Chem.</i> , Vol 56; 728
Nash, R.G., M.L. Beall, W.G. Harris (1977): Toxaphene and 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT) losses from cotton in an agro-ecosystem chamber. <i>J. Agric. Food Chem.</i> Vol 25; 336-341
Nelson, J.O., F. Matsumura (1975): Separation and comparative toxicity of toxaphene compounds. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 23(5); 984-990
Nickon, A., T. Nishida, J. Frank (1971): Synthesis of the bridgehead Ketol, 3,3-dimethyl-1-hydroxynorbornan-2-one. <i>J. Org. Chem.</i> , Vol 36 (8); 1075-1078
Nikiforow, V.A., V.G. Tribulovich, V.S. Karavan (1995): On the nomenclature of Toxaphene congeners. <i>Organohalogen Compounds</i> , Vol 26; 379-381; 393-396

O'Brien, R. (1967): Insecticides action and metabolism. Academic Press, New York; 332
Ohsawa, T., J.R. Knox, S. Khalifa, J.E. Casida (1975): Metabolic dechlorination of toxaphene in rats. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 23(1); 98-106
Palmer, K.J., R.Y. Wong, R.E. Lundin, S. Khalifa, J.E. Casida (1975): Crystal and molecular structure of 2,2,5-endo,6-exo,8,9,10-heptachlorobornane a toxic component of Toxaphene insecticide. <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , Vol 97; 408
Paris, D.F., D.L. Lewis, J.T. Barnett (1977): Bioconcentration of toxaphene by microorganism. <i>Bull. Environ. Contam. Toxicol.</i> , Vol 17(5); 564-572
Parlar, H., S.Gäb, A. Michna, F. Korte (1976) Darstellung niedrig chlorierter Bornan-Derivate als Vergleichssubstanzen für die Strukturanalyse von Toxaphen-Komponenten. <i>Chemosphere</i> , Vol 5; 217
Parlar, H., S.Gäb, S. Nitz, F. Korte (1976): Zur Photochemie Toxaphens: Reaktionen von chlorierten Bornan-Derivaten in Lösung und adsorbiert an Kieselgel. <i>Chemosphere</i> , Vol 5; 333
Parlar, H., S. Nitz, S.Gäb, F. Korte (1977): A contribution to the structure of the toxaphene components. Spectroscopic studies on chlorinated bornane-derivates. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 25(1); 68-72
Parlar, H., S. Nitz, A. Michna, F. Korte (1978): Ein Beitrag zur Zusammensetzung des Insektizides Toxaphen. Gaschromatographisch-massenspektroskopische Charakterisierung eines öligen und eines kristallinen Anteil des technischen Toxaphens und dessen insektizide Wirksamkeit. <i>Z. Naturforsch.</i> , Vol 33b; 915-923
Parlar, H., F. Korte (1983): Ökochemische Bewertung des Insektizides Toxaphen®. Teil II. Verhalten unter biotischen und abiotischen Bedingungen. <i>Chemosphere</i> , Vol 12(7/8); 927-934
Parlar, H., F.Korte (1983): Ökochemische Bewertung des Insektizides Toxaphen®. Teil III. Biochemische und toxikologische Aspekte. <i>Chemosphere</i> , Vol 12(11/12); 1443-1452
Parlar, H. (1985): Analysis of Toxaphene. <i>Intern. J. Environ. Anal. Chem.</i> , 20; 141-158
Parlar, H. (1988): Photoinduced reactions of two toxaphene compounds in aqueous medium and adsorbed on silica gel. <i>Chemosphere</i> , Vol 17(11); 2141-2150
Parlar, H., R. Müller, G. Lach (1989): Prinzipielle Probleme bei der gaschromatographischen Quantifizierung von Toxaphenrückständen. <i>Chemiker Ztg.</i> , Vol 113; 357-370
Parlar, H. (1991): Chlorierte Bornan-Derivate- -eine neue Klasse umweltrelevanter Chemikalien. <i>Nachr. Chem. Tech. Lab.</i> , Vol 39(1); 26-35
Patton, G.W., D.A. Hinckley, T.F. Bidleman, B.T. Hargrave (1989): Airborne organochlorines in the Canadian high arctic. <i>Tellus</i> , Vol 41B; 243-255
Patton, G.W., M.D.Walla, T.F. Bidleman, L.A. Barrie (1991): Polycyclic aromatic and organochlorine compounds in the atmosphere of northern Ellesmere Island, Canada. <i>J. Geophys. Res.</i> , Vol 96; 10867-10877
Pfaundler (1860): <i>Ann.</i> , Vol 115; 29
Pollock, G.A., W.W. Kilgore (1978): Toxaphene. <i>Residue Rev.</i> , Vol 50; 87-140
Reuber, M.D. (1979): Carcinogenicity of toxaphene: a review. <i>J. Toxicol. Environ. Health</i> , Vol 5; 729-748
Richey, H.G., J.E. Grant, T.J. Garbacik, D.L. Dull (1965): Chlorination products of camphene. <i>J. org. Chem.</i> , Vol 30; 3909
Richter, W.J., H. Schwarz (1978): Chemische Ionisation – ein stark Bedeutung gewinnendes massenspektrometrisches Analysenverfahren. <i>Angew. Chem.</i> , Vol 90; 449-469
Saleh, M.A., W.V. Turner, J.E. Casida (1977): Polychlorobornane components of toxaphene: Structure-toxicity relations and metabolic reductive dechlorination. <i>Science</i> , Vol 198; 1256-1258

Saleh, M.A., J.E. Casida (1978): Reductive dechlorination of the toxaphene component 2,2,5-endo,6-exo,8,9,10-heptachlorobornane in various chemical, photochemical and meta-bolic systems. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 26(3); 583-590
Saleh, M.A., R.F. Skinner, J.E. Casida (1979): Comparative metabolism of 2,2,5-endo,6-exo, 8,9,10-heptachlorobornane and toxaphene in six mammalian species and chickens. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 27(4); 731-734
Saleh, M.A. (1983): Capillary Gas Chromatography-Elektron Impact and Chemical Ionization Mass Spectroscopy of Toxaphene. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol.31; 748-751
Saleh, M.A. (1987): Negative ion chemical ionization mass spectroscopy of toxaphene. In: J.D. Rosen (ed.), Applications of new mass spectrometry techniques in pesticide chemistry. J. Wiley & Sons, New York, Chapter 4; 34-41
Saleh, M.A. (1991): Toxaphene: chemistry, biochemistry, toxicity and environmental fate. <i>Rev. Environ. Contam. Tox.</i> , Vol 118; 1-85
Sanborn, J.R., R.L. Metcalf, W.N. Bruce, P.Y. Lu (1976): The fate of chlordane and toxaphene in a terrestrial aquatic model ecosystem. <i>Environ. Entmol.</i> , Vol 5; 533-538
Sargent, G.D. (1966): <i>Quart. Reviews</i> , Vol 20; 301
Seiber, J.N., P.F. Landrum, S.C. Maden, K.D. Nugent, W. Winterlin (1975): Isolation and gaschromatographic characterization of some toxaphene components. <i>J. Chromatogr.</i> Vol 114; 361-368
Sergeant, D.B. and F.I. Onuska (1989): Analysis of Toxaphene in environmental samples: In: B.K. Afghan, A.S.Y. Chou (eds.), Analysis of Traces Organics in the Aquatic Environment, Chapter 3; 69-118
Specht, W., T. Stijve, H.-P. Thier (1987): Erfahrungen aus einem Ringversuch zur Analyse von Camphechlor-Rückständen in Fett. <i>Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.</i> , Vol 41; 125
Stern, G.A., D.C.G. Muir, C.A. Ford, N.P. Grift, E. Dewailly, T.F. Bidleman, M.D. Walla (1992): Isolation and identification of two major recalcitrant toxaphene congeners in aquatic biota. <i>Environ. Sci. Technol.</i> , Vol 26; 1838-1840
Stern, G.A., D.C.G. Muir, J.B. Westmore, W.D. Buchannon (1993): Mass spectrometric studies of the toxaphene components T ₂ and T ₁₂ . <i>Biol. Mass Spectrom.</i> , Vol 22; 19
Swackhamer, D.L., M.J. Charles, R.A. Hites (1987): Quantitation of Toxaphene in environmental samples using negative ion chemical ionization mass spectrometry. <i>Anal. Chem.</i> Vol 59; 913-917
Swackhamer, D.L., R.A. Hites (1988): Occurrence and bioaccumulation of organochlorine compounds in fishes from Siskiwit Lake, Isle Royale, Lake Superior. <i>Environ. Sci. Technol.</i> , Vol 22(5); 543-548
Terriere, L.C., U. Kiigemaki, A.R. Gerlach, R.L. Borovicka (1966): The persistence of toxaphene in lake water and its uptake by aquatic plants and animals. <i>J. Agric. Food Chem.</i> Vol 14; 66-69
Thomson, W.T. (1976): Agricultural Chemicals, Book I, Insecticides, Indianapolis, IN, 46250
Tishchenko, D. (1953): <i>J. Gen. Chem. USSR</i> , Vol 23; 1051
Tribulovich, V.G., V.A. Nikiforov, V.S. Karavan, S.A. Miltsov, S. Bolshakov (1994): Synthesis and characterization of Toxaphene congeners. <i>Organohalogen Compounds</i> , Vol 19; 97-101
Turner, W.V., S. Khalifa, J.E. Casida (1975): Toxaphene toxicant A: Mixture of 2,2,5-endo, 6-exo,8,8,9,10-octachlorobornane and 2,2,5-endo,6-exo,8,9,9,10-octachlorobornane. <i>J. Agric. Food Chem.</i> , Vol 23(5); 991-994

Turner, W.V., J.L. Engel, J.E. Casida (1977): Toxaphene components and related compounds Preparation and toxicity of some hepta-, octa- and nonachlorobornanes, hexa- and heptachlorobornenes and a hexachlorobornadiene. <i>J. Agric. Food Chem.</i> ; Vol 25(6); 1394-1401
US EPA (1977): Criteria document for toxaphene. Fed. Regis 440/9-76-014
US EPA (1980): Ambient water quality criteria for toxaphene. US Environ. Prot. Agency Rept. 440/5-80-076
US EPA (1982a): United States Environmental Protection Agency. Notice of intend to cancel or restrict registrations of pesticide products containing toxaphene. Fed.Regis. 47 No. 229,53784
US EPA (1982b): United States Environmental Protection Agency. Toxaphene decision document. Office Pestic. Prog. Washington, DC
US EPA (1987): Health effects assessment for toxaphene. EPA 600/8-88/06S, US Environ. Prot. Agency, Govt Rept Announce Index (U.S.) 88(13)
US-Patent 2546174 (04.08.1945/27.03.1951), Hercules Powder Co./W.Stonecipher
US-Patent 2565471 (06.09.1947/28.08.1951), Hercules Powder Co./G.A. Butin
US-Patent 2657164 (08.09.1950/27.10.1953), Hercules Powder Co./G.A. Butin
Vaz, R., G. Blomkvist (1985): Traces of Toxaphene in swedish breast milk analysed by capillary GC using ECD, Electron Impact and Negative Ion chemical Ionization MS. <i>Chemosphere, Vol 14; 223</i>
Vetter, W., B. Luckas, M.Oehme (1992): Isolation and purification of two main Toxaphene congeners in marine organisms. <i>Chemosphere, Vol 25; 1643</i>
Vetter, W., G. Scherer, M. Schabach, B. Luckas, M. Oehme (1994): An unequivocal ¹ H-NMR structural assignment of TOX8 and TOX9, the most two abundant toxaphene congeners in marine mammals. <i>Fresenius Z. Anal. Chem., Vol 349; 552-558</i>
Villeneuve, J.P., C. Cattini (1986): Input of chlorinated hydrocarbons through dry and wet deposition to the Western Mediterranean. <i>Chemosphere, Vol 15(2); 115-120</i>
Voldner, E.C., W.H. Schroeder (1990): Long range atmospheric transport and deposition of toxaphene. In Kurtz, D.A. (ed.), Long range transport of pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan
Voldner, E.C and Y.F. LI (1993): Global Usage of Toxaphene. <i>Chemosphere, Vol.27(10); 2073-2078</i>
Walter, B., K. Ballschmiter (1991): Quantitation of Camphechlor/Toxaphene in cod-liver oil by integration of the HRGC/ECD-pattern. <i>Fresenius Z. Anal. Chem., Vol 340; 245</i>
Webb, D. (1980): The effect of toxaphene pesticide on benthic macroinvertebrates. <i>J. Can. Entomol. Soc., Vol 53; 731-744</i>
WHO (1984): Camphechlor.Environmental Health Criteria 45. World Health Organization, Genf 1984
Williams, R.R., T.F. Bidleman (1978): Toxaphene degradation in estuarine sediments. <i>J. Agric. Food Chem., Vol 26(1); 280-282</i>
Willis, G.H., L.L. McDowell (1987): <i>Rev. Environ. Contam. Toxicol., Vol 100; 23</i>
Willis, G.H., L.L. McDowell, L.A. Harper, L.M. Southwick (1983): Seasonal disappearance and volatilization of toxaphene and DDT from a cotton field. <i>J. Environ. Qual., Vol 12(1); 80-85</i>
Xu, L., D. Hainzl, J. Burhenne, H. Parlar (1994): HRGC-ECD and HRGC-MS/NCI-SIM quantification of toxaphene residues in selected marine organisms by environmentally relevant chlorobornanes as standard. <i>Chemosphere, Vol 28(2); 237-243</i>

Zell, M., K. Ballschmiter (1980): Baseline studies of the global pollution. II. Global occurrence of HCB and toxaphene in biological samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, Vol 300; 387-402

Anhang

Parameter der säulenchromatographischen Trennungen

1) Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10,10-Trichlorbornan 1:4.5

1a) Kieselgel-Filtration (KF):

Säule: 15x4cm
 Stationäre Phase: 120g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C (ab Fr.90 mit 30% Dimethylether)
 Aufgabe: 23.24g
 Eluationsgeschwindigkeit: 7ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml

Nr.	Fraktionen	Menge [mg]	Anreicherung*	
			Komp.	Komp.
1	1 - 25	5430	Komp. 2 ≈ 5%	Komp. 11 ≈ 7%
			Komp. 3 ≈ 7%	Komp. 12 ≈ 4%
			Komp. 4 ≈ 2%	Komp. 13 ≈ 5%
			Komp. 5 ≈ 1%	Komp. 20 ≈ 3%
			Komp. 8 ≈ 18%	
2	26 - 40	4270	Komp. 2 ≈ 1%	Komp. 17 ≈ 2%
			Komp. 3 ≈ 5%	Komp. 18 ≈ 3%
			Komp. 4 ≈ 6%	Komp. 20 ≈ 9%
			Komp. 5 ≈ 1%	Komp. 23 ≈ 1%
			Komp. 8 ≈ 7%	Komp. 25 ≈ 1%
			Komp. 11 ≈ 4%	Komp. 33 ≈ 1%
3	41 - 70	3860	Komp. 4 ≈ 6%	Komp. 18 ≈ 1%
			Komp. 5 ≈ 1%	Komp. 20 ≈ 13%
			Komp. 8 ≈ 7%	Komp. 23 ≈ 4%
			Komp. 11 ≈ 7%	Komp. 24 ≈ 3%
			Komp. 12 ≈ 18%	Komp. 25 ≈ 2%
4	90 120	3070	Komp. 17 ≈ 6%	Komp. 33 ≈ 1%
			Komp. 4 ≈ 5%	Komp. 20 ≈ 15%
			Komp. 5 ≈ 10%	Komp. 23 ≈ 3%
			Komp. 12 ≈ 2%	Komp. 24 ≈ 1%
			Komp. 17 ≈ 10%	Komp. 25 ≈ 16%
			Verb. O ≈ 6% **	

* Prozentuale Anreicherung der Toxaphen-Komponenten in den Hauptfraktionen aus GC/MS-EI-Messungen

** Nachweislich keine Toxaphen-Komponente

1b) Trennungen der KF-Fraktionen

KF-Fr.1 (1-25)

Säule: 100x3.8cm
Stationäre Phase: 430g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 5426mg in 2g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 300ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.55-95 (830mg)
Fr.96-154 (2910mg)
Fr.155-240 (1325mg)

KF-Fr.1 (1-25)/Fr.55-95

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 830mg in 0.4g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 300ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.41-53 (192mg)
Fr.54-65 (283mg)
Fr.70-85 (224mg)

KF-Fr.1 (1-25)/Fr.96-154

Säule: 100x3.8cm
Stationäre Phase: 430g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 2910mg in 1.5g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 300ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.55-64 (497mg)
Fr.65-80 (1531mg)
Fr.81-100 (676mg)

KF-Fr.1 (1-25)/Fr.155-240

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1325mg in 1g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 250ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.76-82 (224mg)
Fr.83-105 (631mg)

KF-Fr.2 (26-40)

Säule: 100x5cm
Stationäre Phase: 700g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 4000mg in 2g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 500ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.230-250 (250mg)
Fr.251-290 (604mg)
Fr.291-310 (346mg)
Fr.311-360 (929mg)
Fr.361-430 (1157mg)

KF-Fr.3 (41-70)

Säule: 100x5cm
Stationäre Phase: 700g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1325mg in 2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 300ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.321-405 (980mg)
Fr.406-445 (483mg)
Fr.446-529 (927mg)
Fr.530-600 (400mg)

KF-Fr.2 (26-40)/Fr.311-360//

KF-Fr.3 (41-70)/Fr.321-405

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1829mg in 0.5g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.70-84 (330mg)
Fr.85-100 (716mg)
Fr.101-136 (280mg)

KF-Fr.2 (26-40)/Fr.311-360//

KF-Fr.3 (41-70)/Fr.321-405//Fr.85-100

Säule: 140x2.5cm
Stationäre Phase: 230g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 716mg in 0.2g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.118-132 (304mg)

KF-Fr.4 (90-120)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Ab Fr.420 30% Ether
Aufgabe: 3067mg in 1.3g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.120-165 (241mg)
Fr.166-180 (204mg)
Fr.181-204 (289mg)
Fr.205-223 (154mg)
Fr.224-245 (143mg)
Fr.246-260 (83mg)
Fr.261-319 (231mg)
Fr.320-340 (59mg)
Fr.367-420 (207mg)
Fr.420-480 (852mg)

KF-Fr.4 (90-120)/Fr.420-480

Säule: 70x2.5cm
Stationäre Phase: 120g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 852mg in 0.7g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 15ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.200-240 (47mg)
Fr.270-300 (67mg)
Fr.361-400 (76mg)
Fr.401-430 (42mg)
Fr.481-640 (130mg)

2) Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:5

2a) Kieselgel-Filtration (KF):

Säule: 15x4cm
 Stationäre Phase: 120g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C (ab Fr.86 mit 30% Dimethylether)
 Aufgabe: 22.690g
 Eluationsgeschwindigkeit: 7ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml

Nr.	Fraktionen	Menge [mg]	Anreicherung*	
1	10 - 35	7602	Komp. 1 ≈ 1% Komp. 3 ≈ 6% Komp. 4 ≈ 1% Komp. 5 ≈ 4% Komp. 6 ≈ 4% Komp. 7 ≈ 7% Komp. 8 ≈ 13%	Komp. 9 ≈ 6% Komp. 12 ≈ 3% Komp. 13 ≈ 2% Komp. 18 ≈ 1% Komp. 19 ≈ 4% Komp. 20 ≈ 2%
2	36 - 59	4990	Komp. 2 ≈ 2% Komp. 3 ≈ 8% Komp. 4 ≈ 4% Komp. 5 ≈ 2% Komp. 6 ≈ 1% Komp. 8 ≈ 5% Komp. 9 ≈ 6% Komp. 10 ≈ 5%	Komp. 11 ≈ 6% Komp. 12 ≈ 11% Komp. 13 ≈ 5% Komp. 19 ≈ 4% Komp. 20 ≈ 4% Komp. 22 ≈ 6% Komp. 23 ≈ 2%
3	60 - 85	3070	Komp. 2 ≈ 3% Komp. 3 ≈ 11% Komp. 4 ≈ 6% Komp. 5 ≈ 2% Komp. 10 ≈ 8% Komp. 11 ≈ 7% Komp. 12 ≈ 17%	Komp. 13 ≈ 3% Komp. 15 ≈ 4% Komp. 17 ≈ 4% Komp. 20 ≈ 3% Komp. 22 ≈ 7% Komp. 23 ≈ 3% Komp. 24 ≈ 1%
4	86 -120	4005	Komp. 3 ≈ 16% Komp. 4 ≈ 4% Komp. 5 ≈ 4% Komp. 9 ≈ 2% Komp. 10 ≈ 8% Komp. 11 ≈ 8% Komp. 13 ≈ 6% Komp. 14 ≈ 2%	Komp. 16 ≈ 5% Komp. 17 ≈ 7% Verb. 0 ≈ 2% ** Komp. 20 ≈ 3% Komp. 22 ≈ 5% Komp. 23 ≈ 3% Komp. 24 ≈ 2% Komp. 25 ≈ 1%

* Prozentuale Anreicherung der Toxaphen-Komponenten in den Hauptfraktionen aus GC/MS-EI-Messungen

** Nachweislich keine Toxaphen-Komponente

2b) Trennungen der KF-Fraktionen

KF-Fr.3 (60-85)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 3070mg in 2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 150ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.81-104 (1050mg)
Fr.105-122 (725mg)
Fr.123-140 (890mg)

KF-Fr.3 (60-85)/Fr.105-125

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 725mg in 1g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 150ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.113-135 (394mg)

KF-Fr.4 (86-120)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Ab Fr.280 30% Ether
Aufgabe: 4005mg in 2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.90-130 (686mg)
Fr.131-150 (534mg)
Fr.151-220 (714mg)
Fr.221-280 (284mg)
Fr.281-330 (1180mg)

KF-Fr.4 (86-120)/Fr.131-150

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 534mg in 0.2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 100ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.225-240 (315mg)

KF-Fr.4 (86-120)/Fr.281-330

Säule: 70x2.5cm
Stationäre Phase: 120g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Ab Fr.580 30% Ether
Aufgabe: 1180mg in 0.5g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.241-270 (81mg)
Fr.291-320 (61mg)
Fr.400-500 (126mg)
Fr.550-610 (392mg)

KF-Fr.4 (86-120)/Fr.281-330/Fr.550-610

Säule: 53x2cm
Stationäre Phase: 50g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 365mg in 0.1g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.221-280 (105mg)
Fr.301-340 (20mg)
Fr.361-400 (23mg)

3) Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:7

3a) Kieselgel-Filtration (KF):

Säule: 23x4cm
 Stationäre Phase: 185g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C (ab Fr.136 mit 30% Dimethylether)
 Aufgabe: 25.154g
 Eluationsgeschwindigkeit: 7ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml

Nr.	Fraktionen	Menge [mg]	Anreicherung*	
			Komp.	Komp.
1	15 - 22	463	Komp. 6 ≈ 23% Komp. 13 ≈ 11% Komp. 15 ≈ 4% Komp. 18 ≈ 7%	Komp. 24 ≈ 8% Komp. 32 ≈ 2% Komp. 33 ≈ 7% Komp. 39 ≈ 4%
2	23 - 59	10630	Komp. 6 ≈ 3% Komp. 7 ≈ 1% Komp. 8 ≈ 4% Komp. 13 ≈ 2% Komp. 15 ≈ 10% Komp. 17 ≈ 5% Komp. 18 ≈ 12% Komp. 19 ≈ 6% Komp. 21 ≈ 4%	Komp. 24 ≈ 2% Komp. 26 ≈ 5% Komp. 28 ≈ 4% Komp. 29 ≈ 4% Komp. 30 ≈ 2% Komp. 31 ≈ 2% Komp. 32 ≈ 3% Komp. 33 ≈ 4% Komp. 39 ≈ 1%
3	60 - 85	4440	Komp. 9 ≈ 3% Komp. 11 ≈ 4% Komp. 12 ≈ 5% Komp. 15 ≈ 4% Komp. 18 ≈ 7% Komp. 19 ≈ 6% Komp. 21 ≈ 25%	Komp. 23 ≈ 6% Komp. 27 ≈ 4% Komp. 28 ≈ 3% Komp. 30 ≈ 2% Komp. 32 ≈ 3% Komp. 33 ≈ 9% Komp. 34 ≈ 2%
4	86 -135	4005	Komp. 9 ≈ 3% Komp. 11 ≈ 3% Komp. 12 ≈ 9% Komp. 13 ≈ 1% Komp. 18 ≈ 1% Komp. 19 ≈ 10% Komp. 21 ≈ 13%	Komp. 22 ≈ 40% Komp. 23 ≈ 11% Komp. 25 ≈ 1% Komp. 27 ≈ 2% Komp. 30 ≈ 1% Komp. 33 ≈ 2% Komp. 34 ≈ 3%
5	136 -160	2956	Komp. 12 ≈ 3% Komp. 16 ≈ 5% Komp. 17 ≈ 7% Komp. 19 ≈ 5% Komp. 22 ≈ 6% Komp. 23 ≈ 3%	Komp. 25 ≈ 11% Komp. 30 ≈ 5% Komp. 34 ≈ 3% Komp. 35 ≈ 1% Komp. 36 ≈ 1%

* Prozentuale Anreicherung der Toxaphen-Komponenten in den Hauptfraktionen aus GC/MS-EI-Messungen

3b) Trennungen der KF-Fraktionen

KF-Fr.1 (15-22)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 463mg in 0.5g n-Hexan

Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.34-38 (98mg)
Fr.40-45 (28mg)

KF-Fr.2 (23-59)

Säule: 140x2.5cm
Stationäre Phase: 230g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 3x3543mg in 2g n-Hexan/
Dichlormethan

Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.47-67 (1256mg)
Fr.68-75 (874mg)
Fr.85-93 (1374mg)
Fr.100-110 (1330mg)
Fr.111-150 (3107mg)

KF-Fr.2 (23-59)/Fr.68-75

Säule: 150x2.5cm
Stationäre Phase: 250g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 874mg in 0.5g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.67-75 (411mg)
Fr.76-81 (156mg)

KF-Fr.2 (23-59)/Fr.68-75/Fr.67-75

Säule: 150x2.5cm
Stationäre Phase: 250g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 411mg in 0.2g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 300ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.64-77 (281mg)

KF-Fr.2 (23-59)/Fr.100-110

Säule: 150x2.5cm
Stationäre Phase: 250g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1330mg in 0.8g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 600ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.79-92 (306mg)

KF-Fr.2 (23-59)/Fr.111-150

Säule: 140x2.5cm
Stationäre Phase: 230g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 3107mg in 1g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 400ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.88-140 (2500mg)
Fr.141-160 (205mg)

KF-Fr.2 (23-59)/Fr.100-110/Fr.88-140

Säule: 150x2.5cm
Stationäre Phase: 250g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 2500mg in 1.4g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 600ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.83-86 (45mg)
Fr.87-109 (1581mg)
Fr.110-120 (319mg)

KF-Fr.2 (23-59)/Fr.111-150/Fr.88-140/ Fr.110-120

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 319mg in 0.2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 300ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.92-99 (90mg)

KF-Fr.3 (60-85)

Säule: 140x2.5cm
Stationäre Phase: 230g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 4440mg in 3g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.81-127 (1864mg)
Fr.127-152 (1110mg)
Fr.170-260 (937mg)

KF-Fr.4 (88-135)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 3067mg in 2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1.3ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.102-112 (370mg)
Fr.113-210 (2150mg)

KF-Fr.3 (60-85)/Fr.127-152//**KF-Fr.4 (88-135)/Fr.102-112**

Säule: 140x2.5cm
Stationäre Phase: 230g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1480mg in 2g n-Hexan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.132-155 (722mg)

KF-Fr.5 (136-160)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Ab Fr.201 30% Ether
Aufgabe: 2956mg in 2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1.5ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 500ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.108-115 (20mg)
Fr.120-169 (770mg)
Fr.170-200 (280mg)
Fr.201-240 (1570mg)

4) Trennung des Chlorierungsgemisches 2-exo,10-Dichlorbornan 1:11

4a) Kieselgel-Filtration (KF):

Säule: 30x4cm
 Stationäre Phase: 240g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C (ab Fr.76 mit 30% Dimethylether)
 Aufgabe: 30.050g
 Eluationsgeschwindigkeit: 7ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml

Nr.	Fraktionen	Menge [mg]	Anreicherung*	
			Komp.	Komp.
1	18 - 27	3267	Komp. 36 ≈ 4% Komp. 38 ≈ 2%	Komp. 44 ≈ 80% Komp. 47 ≈ 10%
2	28 - 41	7034	Komp. 30 ≈ 1% Komp. 32 ≈ 7% Komp. 35 ≈ 3% Komp. 36 ≈ 8% Komp. 37 ≈ 1% Komp. 39 ≈ 1%	Komp. 44 ≈ 22% Komp. 45 ≈ 1% Komp. 46 ≈ 2% Komp. 47 ≈ 20% Komp. 48 ≈ 17%
3	42 - 54	5191	Komp. 32 ≈ 28% Komp. 35 ≈ 1% Komp. 37 ≈ 7% Komp. 39 ≈ 22% Komp. 40 ≈ 1%	Komp. 45 ≈ 1% Komp. 46 ≈ 9% Komp. 48 ≈ 27% Komp. 49 ≈ 2%
4	55 - 75	4786	Komp. 32 ≈ 17% Komp. 37 ≈ 4% Komp. 38 ≈ 2% Komp. 39 ≈ 52%	Komp. 40 ≈ 5% Komp. 46 ≈ 3% Komp. 48 ≈ 4% Komp. 49 ≈ 4%
5	76 -100	4051	Komp. 31 ≈ 3% Komp. 32 ≈ 1% Komp. 36 ≈ 2% Komp. 38 ≈ 6% Komp. 39 ≈ 14%	Komp. 40 ≈ 1% Komp. 42 ≈ 28% Komp. 44 ≈ 9% Komp. 48 ≈ 1%

* Prozentuale Anreicherung der Toxaphen-Komponenten in den Hauptfraktionen aus GC/MS-EI-Messungen

4b) Trennungen der KF-Fraktionen

KF-Fr.2 (28-41)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 2x3517mg in 2g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.24-27 (456mg)
Fr.30-34 (1601mg)
Fr.35-42 (1729mg)
Fr.43-49 (1188mg)
Fr.57-65 (689mg)

KF-Fr.2 (28-41)/Fr.30-34

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1601mg in 1g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 100ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.36-39 (1155mg)

KF-Fr.3 (42-54)

Säule: 140x2.5cm
Stationäre Phase: 230g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 5191mg in 4g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 100ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.61-69 (1149mg)
Fr.70-80(1729mg)
Fr.81-140 (1668mg)

KF-Fr.3 (42-54)/Fr.61-69

Säule: 150x2.5cm
Stationäre Phase: 250g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1149mg in 0.8g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 250ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.49-53 (169mg)
Fr.59-67 (486mg)

KF-Fr.3 (42-54)/Fr.70-80

Säule: 150x2.5cm
Stationäre Phase: 250g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 1729mg in 1.5g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 500ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.46-50 (108mg)
Fr.58-70 (1339mg)

KF-Fr.4 (55-75)

Säule: 120x2.5cm
Stationäre Phase: 200g Kieselgel
Laufmittel: Petrolether 40-60°C
Aufgabe: 4786mg in 3g n-Hexan/
Dichlormethan
Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
Fraktionsvolumen: 25ml
Vorlauf: 200ml
Vereinigte Fraktionen: Fr.34-36 (143mg)
Fr.39-41 (567mg)
Fr.45-55 (1966mg)
Fr.60-85 (1048mg)

KF-Fr.4 (55-75)/Fr.45-55

Säule: 120x2.5cm
 Stationäre Phase: 200g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 1489mg in 1g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 200ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.51-54 (594mg)
 Fr.55-66 (616mg)

KF-Fr.5 (76-100)

Säule: 120x2.5cm
 Stationäre Phase: 200g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 4051mg in 3g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 200ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.55-60 (443mg)
 Fr.63-72 (407mg)
 Fr.10-125 (559mg)

KF-Fr.3 (42-54)/Fr.81-140//**KF-Fr.4 (55-75)/Fr.44-55/Fr.55-66//****KF-Fr.5 (76-100)/Fr.55-60**

Säule: 120x2.5cm
 Stationäre Phase: 200g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 2500mg in 2g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 300ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.37-42 (152mg)
 Fr.52-64 (1180mg)

KF-Fr.3 (42-54)/Fr.70-80/Fr.58-70**KF-Fr.4 (55-75)/Fr.39-41//****KF-Fr.4 (55-75)/Fr.45-55/Fr.51-54**

Säule: 150x2.5cm
 Stationäre Phase: 250g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 2500mg in 2g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 200ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.65-66 (98mg)
 Fr.68-92 (1973mg)

} Tox.
 } Ac
 } Fr.

Tox. Ac Fr./Fr.68-92

Säule: 150x2.5cm
 Stationäre Phase: 250g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 1973mg in 1.5g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 150ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.68-69 (32mg)
 Fr.73-100 (1577mg)

Tox. Ac Fr./Fr.68-92/Fr.73-100/**Nach UV-Bestrahlung**

Säule: 150x2.5cm
 Stationäre Phase: 250g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 1367mg in 1g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 250ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.70-87 (820mg)

5) Trennung des Chlorierungsgemisches 2,2-Dichlorbornan 1:4

5a) Kieselgel-Filtration (KF):

Säule: 17x4cm
 Stationäre Phase: 136g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C (ab Fr.161 mit 30% Dimethylether)
 Aufgabe: 14.520g
 Eluationsgeschwindigkeit: 7ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml

Nr.	Fraktionen	Menge [mg]	Anreicherung*	
1	1 -160	9610	Verb. A1 ≈ 8% Verb. A2 ≈ 17% Verb. A4 ≈ 2% Verb. A5 ≈ 7% Verb. A6 ≈ 18%	Verb. A7 ≈ 2% Verb. A8 ≈ 29% Verb. A9 ≈ 12% Verb. A11 ≈ 5%
2	161 -220	2660	Verb. A7 ≈ 5% Verb. A12 ≈ 34% Verb. A18 ≈ 6%	Verb. A19 ≈ 3% Verb. A20 ≈ 14% Verb.. A23 ≈ 23%

* Prozentuale Anreicherung der einzelnen Verbindungen in den Hauptfraktionen aus GC/MS-EI-Messungen

5b) Trennungen der KF-Fraktionen

KF-Fr.1 (1-160)

Säule: 120x2.5cm
 Stationäre Phase: 200g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 4800mg in 2g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 300ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.21-70 (2150mg)
 Fr.80-98 (265mg)
 Fr.135-143 (266mg)
 Fr.155-190 (1328mg)

KF-Fr.2 (161-220)

Säule: 70x2.5cm
 Stationäre Phase: 120g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 2660mg in 1.5g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 200ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.120-140 (75mg)
 Fr.141-190 (281mg)
 Fr.195-271 (578mg)
 Fr.272-450 (1554mg)

KF-Fr.2 (161-220)/Fr.272-450

Säule: 70x2.5cm
 Stationäre Phase: 120g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 1554mg in 0.8g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 300ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.291-315 (140mg)
 Fr.361-420 (212mg)

6) Trennung des Chlorierungsgemisches 2,2-Dichlorbornan 1:11

6a) Kieselgel-Filtration (KF):

Säule: 14x4cm
 Stationäre Phase: 112g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C (ab Fr.121 mit 30% Dimethylether)
 Aufgabe: 21.250g
 Eluationsgeschwindigkeit: 7ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml

Nr.	Fraktionen	Menge [mg]	Anreicherung*	
1	1 - 60	10050	Verb. A17 ≈ 2% Verb. A26 ≈ 1% Verb. A29 ≈ 9% Verb. A30 ≈ 7% Verb. A31 ≈ 10% Verb. A32 ≈ 10% Verb. A34 ≈ 2% Verb. A35 ≈ 1% Verb. A36 ≈ 2% Verb. A38 ≈ 1%	Verb. A39 ≈ 8% Verb. A40 ≈ 4% Verb. A41 ≈ 3% Verb. A42 ≈ 2% Verb. A43 ≈ 3% Verb. A44 ≈ 9% Verb. A45 ≈ 7% Verb. A47 ≈ 1% Verb. A48 ≈ 1%
2	61 -120	4660	Verb. A24 ≈ 3% Verb. A30 ≈ 11% Verb. A31 ≈ 3% Verb. A32 ≈ 2% Verb. A34 ≈ 3%	Verb. A36 ≈ 4% Verb. A43 ≈ 14% Verb. A44 ≈ 22% Verb. A45 ≈ 24% Verb. A48 ≈ 5%
3	121 -150	3400	Verb. A36 ≈ 31% Verb. A38 ≈ 6% Verb. A46 ≈ 4%	Verb. A47 ≈ 27% Verb. A48 ≈ 23%

* Prozentuale Anreicherung der einzelnen Verbindungen in den Hauptfraktionen aus GC/MS-EI-Messungen

6b) Trennungen der KF-Fraktionen

KF-Fr.3 (121-150)

Säule: 70x2.5cm
 Stationäre Phase: 120g Kieselgel
 Laufmittel: Petrolether 40-60°C
 Aufgabe: 3400mg in 3g n-Hexan/
 Dichlormethan
 Eluationsgeschwindigkeit: 1ml/min
 Fraktionsvolumen: 25ml
 Vorlauf: 50ml
 Vereinigte Fraktionen: Fr.105-125 (62mg)^{xx}
 Fr.143-181 (146mg)^{xx}
 Fr.205-272 (259mg)^{xx}

^{xx} Auskristallisierte Reinsubstanzen

