

Natürliche Halogenverbindungen

Chlor in der Natur:

1 Liter der insgesamt $1.4 \cdot 10^{18}$ t Ozeanwasser enthält 19 g Cl (als Chlorid), das ergibt ca $26 \cdot 10^{15}$ t Chlor. In der Erdkruste ist es zu 0.031 % (= 30 ppm) enthalten. Vulkane emittieren jährlich, je nach Stärke der jeweiligen Ausbrüche 0.5 bis 11 Milliarden Tonnen Salzsäure, welche zu mehr als 90 % mit dem Regen auf die Erde gelangen. Der größte Anteil terrestrisch bioverfügbaren Chlorids wird jedoch über Seewasser-Aerosole weit auf die Kontinente verfrachtet.

Jährlich werden etwa 5 Mio t Methylchlorid natürlich produziert (30.000 t industriell). 70 % aus marinen Organismen, der Rest hauptsächlich aus terrestrischen Holzabbauprozessen durch Pilze. Auch Kartoffeln scheiden dieses Gas ab. Für natürliches Methyljodid liegen die Schätzungen zwischen 1.2 und 40 Mio t. Ebenso schätzt man zwei Mio Jahrestonnen CCl_4 aus natürlichen Quellen verglichen mit ca. 20.000 t CCl_4 die schätzungsweise aus der Industrieproduktion in die Atmosphäre gelangen.

Halogenierte Naturstoffe wurden in Sedimenten aus weit vorindustriellen Zeiträumen (vor mind. 8000 Jahren) gefunden. Eine Strandwurmkolonie von *Ptychoderma flava* kann mit ihren Fäkalausscheidungen eine **tägliche** Belastung von ca 400 g / ha einer Mischung aus hochbromierten Phenolen und Diphenylethern sowie Chlorindolen ausbringen (In der Landwirtschaft geht man von 1 - 3 * **jährlich** 400 g Pflanzenschutzmitteln aus).
/ha

Herkunft von halogenierten Naturstoffen (Kenntnisstand 1992; Zahlen in runden Klammern ungefähre Anzahl der Gattungen ohne Zählung der verschiedenen Arten und Stämme; Zahlen in eckigen Klammern Prozentanteil der Stoffe an der Gesamtzahl der chlorierten Naturstoffe).

Produzenten	Fluor	Chlor	Brom	Iod
terrestrische Bakterien	+	+ (17) [29]	+	-
terrestrische Pilze	-	+ (64) [19]	-	-
marines Plankton	-	+ (12) [20]	+	+
marine Algen	-	+ (27) [8]	+	-
Flechten	-	+ (34) [9]	-	-
höhere Pflanzen	+	+ (88) [16]	+	-
marine Tiere	-	+ (29) [3]	+	+
andere Tiere	-	+ (3) [?]	+	+
Mensch	-	?	+	+

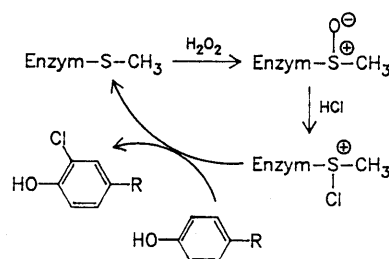
Die **Analytik** dieser Verbindungen ist nicht trivial. Nur mit GC-MS, nicht mit Retentionszeiten alleine (welche oft anthropogene Pflanzenschutzmittel vortäuschen) möglich. Beispiel Prärieböden.

Biosynthese der natürlichen Halogenverbindungen:

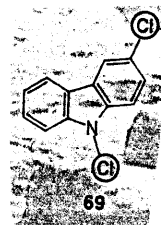
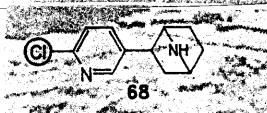
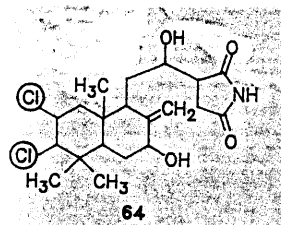
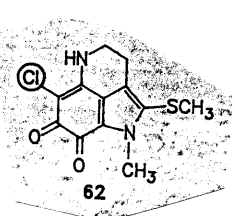
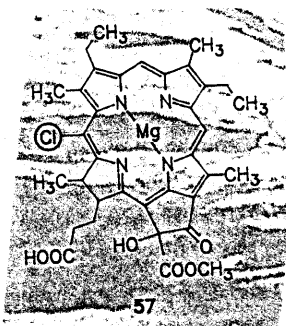
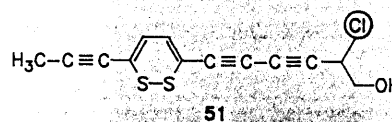
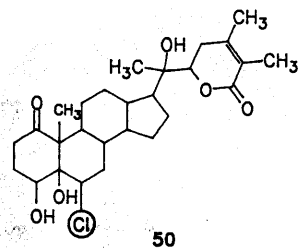
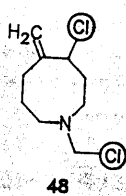
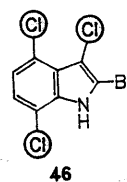
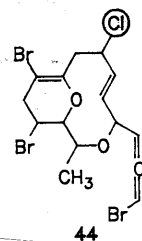
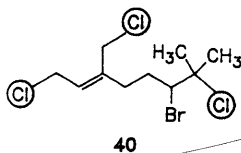
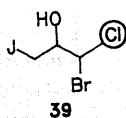
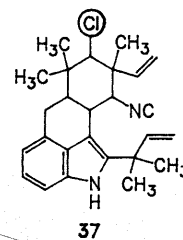
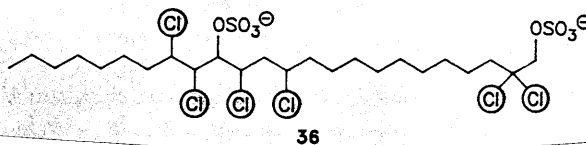
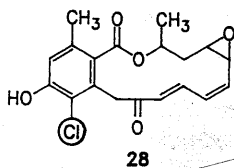
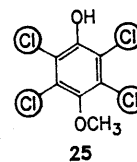
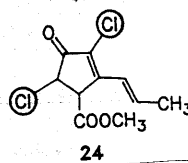
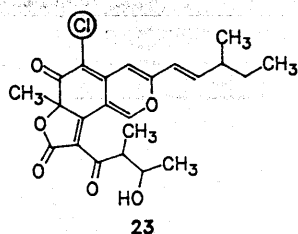
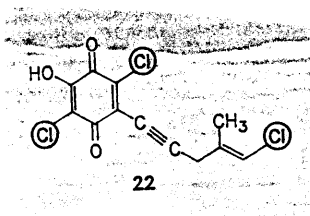
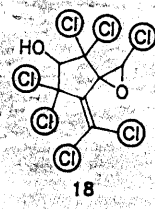
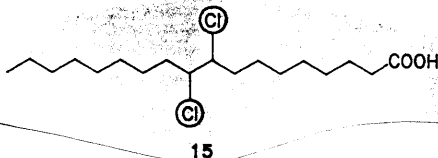
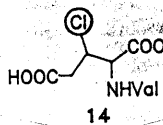
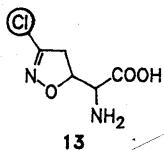
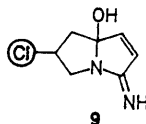
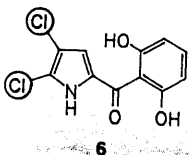
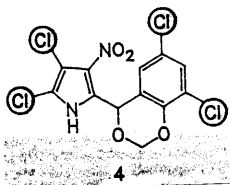
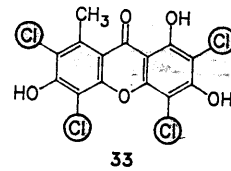
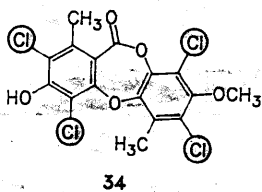
Marin: 25 % , terrestrisch: 75 % ! Es wird vermutet, daß ein Teil der Tangelinhaltsstoffe eigentlich von mikrobiellen Symbionten produziert wird. Meist sind *Haloperoxidasen* für Einbau von Halogenen verantwortlich.

Gattungen, die besonders ergiebige Quellen für organische Chlorverbindungen sind:

- Bodenbakterien: *Streptomyces*, *Pseudomonas*
- Schimmelpilze: *Penicillium*; *Aspergillus*
- Seetang: *Laurentia*; *Plocamium*; *Asparagopsis*
- Flechten: *Lecanora*
- marine Schwämme, Korallen u.a. Hohltiere:
Briareum, *Spongia*
- marine Mollusken: *Aplysia*



Ausgewählte Strukturen:



Herkunft der natürlichen Halogenverbindungen auf Seite 46:

Bakterien:

4, Dioxapyrolomycin aus *Streptomyces* sp. [J. Antibiot. 1987, 40, 899].

6, Pyoluteorin aus *Pseudomonas fluorescens* [J. Agric. Food Chem. 1990, 38, 1260]

9, aus *Streptomyces puniceus* [54].

13, Avicidin aus *Streptomyces aviceus* [J. Biol. Chem. 1980, 255, 6734].

14, aus *Streptomyces xanthocidius* [J. Antibiot. 1991, 44, 801].

Pilze:

15, aus *Verticillium daliae* [54].

18, aus *Mollisia ventosa* [J. Antibiot. 1989, 42, 1775].

22, Mycenon aus *Mycena* sp. [J. Antibiot. 1990, 43, 1240].

23, Chaetoviridin aus *Chaetomium globosum* (Plankton) [Chem. Pharm. Bull. 1990, 38, 625].

24, Cryptosporiopsin aus *Sporormia affinis* [Experientia 1979, 26, 1054].

25, aus *Drosophila substrata* [54].

28, Monorden aus *Monosporium bonorden* [Tetra-

Flechten:

33, aus *Lecanora* sp. [54].

34, Diploicin aus *Buellia canescens* [Fortschr. Chem. org. Naturst. 1984, 45, 167].

Einzellerallergen:

36, aus *Ochromonas danica* [54].

37, Hapalindol aus *Hapalosiphon fontinalis* [J. Org. Chem. 1992, 57, 857].

Seetang:

39, aus *Asparagopsis* sp. [54].

40, aus *Portiera hornemannii* [Tetrahedron 1991,

44, Bromobutallen aus *Laurencia obtusa* [Tetrahe-

46, aus *Rhodophyllus membranacea* [Heterocycles 1989, 29, 1663].

Höhere Pflanzen:

48, Oxypterin aus *Lotononis oxyptera* [Phytochemistry 1992, 31, 1092].

49, aus *Gutierrezia dracunenboides* [56].

50, aus *Physalis peruviana* [56].

51, aus *Ambrosia chamissonis* [Phytochemistry 1990, 29, 2901].

57, aus Spinat [62].

Meerestiere:

62, Batzellin aus *Batzella* sp. [US Pat. 5028613].

64, aus *Lissochinum voeltzkowi* [Tetrahedron Lett. 1991, 32, 6701].

Landtiere:

68, *Epibatres tricolor* [J. Am. Chem. Soc. 1990, 114, 3475].

69, aus Rinderharn [J. Nat. Prod. 1983, 46, 852].

Abbau von Organischen Chlorverbindungen durch Organismen:

Da auch natürliche, hoch-halogenierte, stabile Verbindungen vorkommen, muß es einen (oder mehrere) Abbaumechanismen geben, da keine Anreicherung dieser Verbindungen in der Natur feststellbar.

Beim Abbau von industriellen organischen Chlorverbindungen besonders effektive Gattungen von Mikroorganismen [62, 44].

Bakterien:

Pseudomonas

Alkaligenes

Rhodococcus

Acinetobacter

Arthrobacter

Corynebacterium

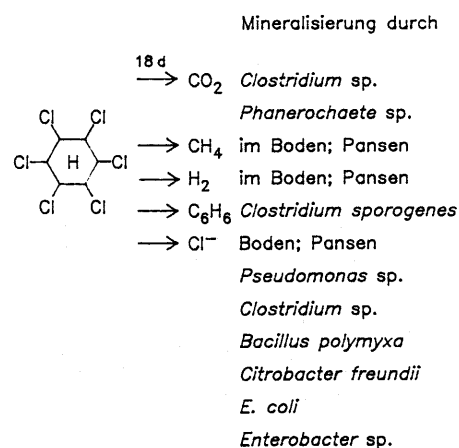
Hyphomicrobium

Flavobacterium

Pilze:

Phanerochaete

Aspergillus



Natürlicher Abbau von Hexachlorcyclohexan.

Literatur:

K. Naumann, „Chlorchemie der Natur“, *Chem. i. u. Zeit* **27** (1993) 32 - 41. Zurückgehend auf einen Vortrag im Rahmen des Seminars „Chemie und Gesellschaft : Perspektiven der Chlorchemie“ am 2. 6. 1992 an der TU Graz.

S.a.: B. Fugmann et al.; „Natürliche Pflanzenschutzwirkstoffe“, Teil I: *Chem. i. u. Zeit* **25** (1991) 317-330. Teil II: **26** (1992) 35-41.

Und dort zitierte Literatur. Recherchen in *CA* und *Merck-Index* zu diesem Thema sind eher unergiebig.

Ende Natürliche Halogenverbindungen