

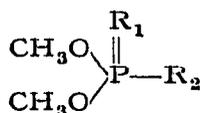
Zum Nachweis systemischer Thiophosphorsäureester vom Typ „Systox“ und deren oxydierten Analogen

Die Rückstandsanalyse der Thiophosphorsäureester vom Typ „Systox“ erfordert wegen des Um- und Abbaues dieser Insektizide und der dabei auftretenden Zwischenprodukte besonders empfindliche Nachweisreaktionen.

Das Insektizid Tinox enthält als Wirkstoff O,O-Dimethyl-O-äthylmercaptomethyl- (I) und O,O-Dimethyl-S-äthylmercaptomethyl-thiophosphat (II). Durch Einwirkung von Licht, Luftsauerstoff und pflanzeigenen Enzymen ist einmal eine Isomerisierung der Verbindungen I zur Thiolverbindung II möglich, zum anderen können die Verbindungen I und II zu Sulfoxid und Sulfon oxydiert werden.

TABELLE I

THIOPHOSPHORSÄUREESTER VOM TYP „SYSTOX“ UND ANALOGEN



Verbindung	R ₁	R ₂
I (Thiono-Tinox)	= S	-OCH ₂ CH ₂ SCH ₃
II (Thiol-Tinox)	= O	-SCH ₂ CH ₂ SCH ₃
III (I-Sulfoxid)	= O	-OCH ₂ CH ₂ SO·CH ₃
IV (I-Sulfon)	= O	-OCH ₂ CH ₂ SO ₂ ·CH ₃
V (II-Sulfoxid)	= O	-SCH ₂ CH ₂ SO·CH ₃
VI (II-Sulfon)	= O	-SCH ₂ CH ₂ SO ₂ ·CH ₃

Untersuchungen mit diesen Verbindungen gaben eindeutig zu erkennen, dass mit den üblichen Nachweisreagenzien wie Kaliumhexajodoplatinat¹, Palladiumchlorid², Jodazid³, 2,6-Dichlorchinonchlorimid⁴, Silbernitrat-Bromphenolblau⁵ bzw. Brom-Fluorescein⁶ nicht alle darstellbaren Oxydationsprodukte nachweisbar sind bzw. dass sie nicht in den zu erwartenden Mengen sichtbar reagieren. Dies trifft vor allem für die Sulfone IV und VI sowie die mit Wasserstoffperoxid oxydierte Verbindung III des Thiono-Tinox (O,O-Dimethyl-O-äthylsulfoxylmethylphosphat) zu.

Um auch diese bisher chemisch auf direktem Wege nicht oder nur schwer erfassbaren Verbindungen auf dem Dünnschichtchromatogramm in Mengen unter 10 µg mit einfachen Reaktionen nachweisen zu können, wurden von uns Kaliumpermanganat und Kobalt(II)chlorid⁷ als Sprühreagenzien geprüft.

Dünnschichtchromatographische Auftrennung

Für die vollständige Auftrennung der verschiedenen Metabolite verwendeten wir die Dünnschichtchromatographie mit Kieselgel G „Merck“ oder Kieselgel B „Wolfen“ als Adsorbens und als Laufmittel ein von uns bereits früher beschriebenes System (WS 3), bestehend aus Toluol-Methanol-Isopropanol-Acetonitril-Wasser (40:16:16:20:9)⁸. Mit diesem System wird ein guter Trenneffekt erzielt, wobei alle Verbindungen in gut begrenzten Flecken wandern und für die Auswertung ent-

sprechend weit voneinander getrennt werden. Beide Adsorbentien sind für die Chromatographie geeignet, der Trenneffekt ist jedoch beim Kieselgel B durch die grösseren Differenzen zwischen den R_F -Werten der verschiedenen Metabolite besser (Tabelle II).

TABELLE II

 R_F -WERTE DER UNTERSUCHTEN THIOPHOSPHORSÄUREESTER IM SYSTEM WS 3

Thiophosphorsäureester	R_F -Wert	
	Kieselgel B*	Kieselgel G**
Thiol-Tinox (II)	0.69	0.81
Thiono-Tinox (I)	0.81	0.86
Thiol-Tinox-Sulfoxid (V)	0.42	0.54
Thiono-Tinox-Sulfoxid (III)	0.48	0.68
Tinox-Sulfon (IV, VI)	0.63	0.80
Thiol-Systox	0.71	0.83
Thiono-Systox	0.84	0.89
Thiol-Systox-Sulfoxid	0.58	0.71

* Kieselgel B: VEB Farbenfabrik, Wolfen.

** Kieselgel G: E. Merck A.G., Darmstadt.

Die Nachweisempfindlichkeit wird von den verwendeten Kieselgelen nicht unterschiedlich beeinflusst. Die Laufzeit beträgt bei Zimmertemperatur und 10 cm Steighöhe für Kieselgel G 20–25 Min., für Kieselgel B 45–50 Min. Die Nachweisgrenze liegt für die Verbindungen I, II und V bei 0.5–1 $\mu\text{g}/\text{Fleck}$.

Das oben erwähnte Laufmittelsystem ist auch für die Papierchromatographie geeignet. Durch den Wasserzusatz erübrigt sich ein vorausgehendes Äquilibrieren des Papiers. Bei einer Laufstrecke von 20 cm (absteigend) beträgt die Laufzeit 4–5 Std. bei Verwendung von "Schleicher & Schüll 2043b". Die Empfindlichkeit ist bei der Papierchromatographie jedoch etwas geringer (Nachweisgrenze für I, II und V 2–3 μg). Ausser der Empfindlichkeit wird auf dem Papier auch die Trennung der Umwandlungsprodukte etwas beeinträchtigt.

Nachweis

Das Sichtbarmachen der Flecken mit den bereits in der Literatur für andere Thiophosphorsäureester beschriebenen Sprühreagenzien erfolgte nach den Originalvorschriften. In unseren Untersuchungen erwies sich besonders das *Kaliumhexajodoplatinat* zum Nachweis der Thiono- und Thiol-Isomeren sowie des Thiolsulfoxids als gut geeignet. Die Färbung tritt bei den Verbindungen I und II sofort ein, während die optimale Ausfärbung von V nach ca. 30 Min. erreicht wird. Die Verbindung VI lässt sich mit etwas geringer Empfindlichkeit nach einigen Stunden ebenfalls nachweisen.

Die gelbe Färbung mit Kaliumhexajodoplatinat auf rosa Hintergrund gestattet eine gute Erkennung und Auswertung der Flecken. Eine beschränkte Stabilisierung (für ca. 1–2 Tage) der normalerweise nach wenigen Stunden verblassenden Färbung wird durch kräftiges Besprühen und sofortige Einwirkungen von hellem Licht erzielt; der Hintergrund verfärbt sich dabei nach graurosa.

TABELLE III

FARBE DER FLECKE NACH FÄSPRÜHEN
Es wurden jeweils 30 µg angewendet.

Thiophosphorsäureester	K_2PtJ_6	$PdCl_2$	Jodazid (+ Stär- kelsg.)	$CoCl_2$ in Aceton	$KMnO_4$ in Aceton	2,6-Dichlorchinon- chlorimid	$AgNO_3$ - Bromphenol- blau
Thiol-Tinox (II)	gelb	gelb	weiss	olivgrau	gelb	gelb	—
Thiono-Tinox (I)	hellgelb	gelb	weiss	olivgrau	gelb	braunorange	braun
Thiol-Tinox-Sulfoxid (V)	hellgelb-weiss	gelb	—	olivgrau*	gelb	hellgelb	—
Thiono-Tinox-Sulfoxid (III)	dunkelgelb**	—	fraglich	olivgrau	gelb	violettgrau	—
Tinox-Sulfon (IV, VI)	hellgelb	—	—	rotbraun***	gelb	braunorange	braun
Thiol-Systox	gelb	gelb	weiss	nicht unters.	gelb	orange	—
Thiono-Systox	hellgelb	gelb	weiss	nicht unters.	gelb	braun oranges	braun
Thiol-Systox-Sulfoxid	hellgelb-weiss	gelb	—	nicht unters.	gelb	nicht unters.	—
Hintergrund	rosa	weiss	blau	blau	rosa	weiss	blau

* Erscheint nach Erhitzen 30–60 Min. auf 150°.

** Nur schwach erkennbar.

*** Erscheint langsam nach Erhitzen 1 Std. auf 150°.

Für den Nachweis der Verbindungen I und II lässt sich mit annähernd gleicher und für V mit etwas verringerter Empfindlichkeit auch das Palladiumchlorid in schwach salzsaure Lösung verwenden. Die Verbindung VI spricht — zumindest in Mengen unter 30 μg Fleck — auf Palladiumchlorid nicht an.

Mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid, Jodazid, Silbernitrat-Bromphenolblau und Kobaltchlorid erreicht man — soweit eine Farbbildung überhaupt auftritt — nicht die Empfindlichkeit der beiden erstgenannten Nachweisreagenzien.

Wie aus Tabelle III zu ersehen ist, bereiten besonders die Oxydationsprodukte der Thiono-Isomeren (III und IV) beim Nachweis mit den oben genannten üblichen Sprühreagenzien Schwierigkeiten. Eine eindeutige Anzeige dieser Verbindungen mit diesen Sprühreagenzien ist in Mengen unter 30 μg nicht möglich.

ERTEL UND HORNER⁹ verwenden zum Nachweis von Phosphinoxiden Kaliumpermanganat in konz. Schwefelsäure. Das gleiche Reagenz benutzten auch MASTRUKOWA, SACHAROWA UND KOBATSCHNIK¹⁰ zum Nachweis von Thiono- und Thiol-Systox sowie einigen anderen Thiophosphorsäureestern. Für den Nachweis der Verbindungen I bis VI in Mengen unter 30 μg ist dieses Reagenz jedoch nicht geeignet.

Eine sofortige Reaktion kleinster Mengen des Tinox und seiner Umwandlungsprodukte bei einer gleichzeitig hohen Empfindlichkeit konnten wir mit einer 0.2 %-igen acetonischen Kaliumpermanganatlösung erzielen. Selbst die mit keinem anderen Sprühreagenz in genügender Empfindlichkeit nachweisbaren Verbindungen III und IV lassen sich mit diesem Sprühreagenz noch in der Größenordnung von 1–2 μg eindeutig erkennen.

Als Nachteil dieses Verfahrens muss die sehr geringe Haltbarkeit der mit Permanganat erhaltenen Färbung angesehen werden. Eine Stabilisierung für 30–60 Min. lässt sich erreichen, wenn das Chromatogramm während des Verblässens des Hintergrundes ein zweites Mal besprüht wird.

*Institut für Ernährung, Bereich Chemie der Lebensmittel und
Fremdstoffe*, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Potsdam-Rehbrücke (Deutschland)*

H. ACKERMANN
D. SPRANGER

- 1 H. TIETZ UND R. MÜHLMANN, *Höfchen Briefe (English Ed.)*, 9 (1956) 116.
- 2 H. NIESSEN, H. TIETZ UND H. FREHSE, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 111.
- 3 R. FISCHER UND W. KLINGELHÖLLER, *Pflanzenschutz Ber.*, 27 (1961) 165.
- 4 J. M. ADAMS, C. A. ANDERSON UND D. MCDUGALL, *J. Agr. Food Chem.*, 11 (1963) 178.
- 5 M. E. GETZ, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 45 (1962) 393.
- 6 J. EICHENBERGER UND L. GAY, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 51 (1960) 423.
- 7 R. DONNER UND KH. LOHS, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss., Berlin*, 6 (1964) 398 und *J. Chromatog.*, 17 (1965) 349.
- 8 H. WOGGON, D. SPRANGER UND H. ACKERMANN, *Nahrung*, 7 (1963) 612.
- 9 H. ERTEL UND L. HORNER, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 268.
- 10 T. A. MASTRUKOWA, T. B. SACHAROWA UND M. J. KOBATSCHNIK, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 12 (1963) 2211.

Eingegangen den 14. Juli 1964

* Leiter: Dr. R. ENGST.