

Dünnschichtchromatographische Trennung und Nachweis insektizidwirksamer Carbamate

Vor einiger Zeit berichteten CHIBA UND MORLEY¹ über dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Sevin in verschiedenen Obst- und Gemüse-Extrakten. Sie gebrauchten dabei das auch schon für kolorimetrische Bestimmungen dieses Carbaminsäureesters verwendete *p*-Nitrobenzoldiazonium-Fluoborat als Sprühreagenz. Diese Nachweismethode ist im Gegensatz zu den von WALKER UND BEROZA² beschriebenen Verfahren recht spezifisch und daher für Rückstandsuntersuchungen gut geeignet. Wir mussten jedoch leider feststellen, dass dieses Reagenz für die meisten anderen insektizidwirksamen Carbamate nur wenig oder gar nicht geeignet ist.

Wir haben uns in unseren Versuchen mit den in Tabelle I zusammengestellten insektizidwirksamen Carbaminsäureester beschäftigt. Es handelt sich dabei einmal um N-Methylcarbamate mit O-Arylsubstituenten (Gruppe A) und zum anderen um N,N-Dimethylcarbamate, die am O einen fünf- oder sechsgliedrigen N-Heterocyclus

TABELLE I

CARBAMINSÄUREESTER

		<i>R_F</i> -Werte ($\times 100$) in System		
		1	2	3
<i>Gruppe A: N-Methylcarbaminsäureester</i>				
-iso-thymyl-	ITC	39	71	
- α -naphthyl-	Sevin	28	29	
-4-dimethylamino-3,5-dimethylphenyl-	Zectran	33	61	
-4-methylmercapto-3,5-dimethylphenyl-	Mesurool	20	51	
<i>Gruppe B: N,N-Dimethylcarbaminsäureester</i>				
-2-(N,N-dimethylcarbamoyl)-3-methylpyrazolyl-(5)-	Dimetilan			28
-1-phenyl-3-methylpyrazolyl-(5)-	Pyrolan			56
-1-isopropyl-3-methylpyrazolyl-(5)-	Isolan			45
-2-isopropyl-4-methylpyrimidyl-(6)-	Pyramat			37

tragen (Gruppe B). Mit *p*-Nitrobenzoldiazonium-Fluoborat können nach der von CHIBA UND MORLEY beschriebenen Methode lediglich Sevin (0.05 μ g), Mesurool (0.2 μ g) und ITC (2.5 μ g) nachgewiesen werden. Die anderen Verbindungen lassen sich erst sichtbar machen, wenn man die Platte vor oder nach dem Besprühen mit dem Reagenz 30 Min. bei 150° erhitzt. Man erhält gelbe bis orangefarbene Flecke; die Erkennungsgrenzen liegen zwischen 1.0 und 2.5 μ g. Pyramat reagiert auch unter diesen Bedingungen nicht. Die Wirkung dieser thermischen Behandlung lässt vermuten, dass in Analogie zu den N-Phenylcarbamaten und N-Phenylharnstoff-Derivaten³ auch die Verbindungen dieser Klasse auf Kieselgel-G-Schichten thermisch gespalten werden, wobei dann Phenole, Pyrazolone bzw. Pyrimidone entstehen sollten. Besprüht man eine so behandelte Platte nach dem Abkühlen mit Echtblausalz-B-Lösung und danach mit Natronlauge, geben die vier Verbindungen der Gruppe A braunrote, Dimetilan, Pyrolan und Isolan rote, und Pyramat kräftig

TABELLE II

NACHWEISGRENZEN (IN μg)

	<i>Reagenzien</i>				
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D₁</i>	<i>D₂</i>
ITC	0.15	0.2	2.5	0.3	1.2
Sevin	0.05	0.6	0.03	0.5	1.0
Zectran	0.05	0.5	—	2.5	1.0
Mesurol	0.05	0.6	0.15	0.15	1.2
Dimetilan	0.04	0.6	—	2.5	2.5
Pyrolan	0.05	0.3	—	0.6	1.2
Isolan	0.05	0.6	—	0.6	0.6
Pyramat	0.15	0.6	—	—	—

gelbe Flecke. Die Erkennungsgrenzen liegen zwischen 0.05 und 0.15 μg (Tabelle II). Für dieses Nachweisverfahren wurden für beide Gruppen Trennsysteme an Kieselgel-G-Schichten entwickelt. Eine etwas bessere Trennung der Verbindungen der Gruppe A erhält man an Polyamidschichten, an denen jedoch die thermische Spaltung nicht vorgenommen werden kann. Gut geeignet, auch für die Gruppe B, ist hier Rhodamin B als Sprühreagenz.

Die Brauchbarkeit des Nachweisverfahrens mit Echtblausalz-B für Rückstandsuntersuchungen wurde an Apfelextrakten geprüft. Als Beispiel wurden Sevin, Isolan und Dimetilan gewählt. In Extrakten, die keiner Vorreinigung unterworfen worden waren, konnten von den 3 Wirkstoffen 0.5 p.p.m. noch sehr gut erkannt werden (Fig. 1).

Experimente

Trennsysteme. Verwendet wurden 10 × 20 cm Platten. Die Schichten wurden manuell hergestellt und an der Luft getrocknet. Die Laufstrecke betrug bei allen Versuchen 10 cm. Fließmittel in Volumenanteilen.

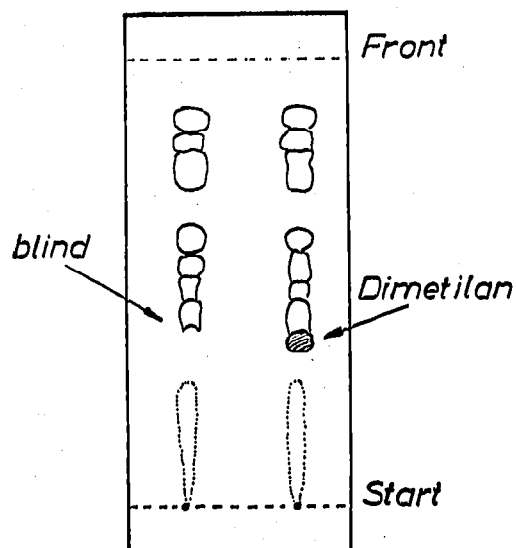


Fig. 1. Apfelextrakt: links ohne und rechts mit 1 p.p.m. Dimetilan. Chromatographiert in System 3 mit Reagenz A.

System 1 (für Gruppe A): 2 g Kieselgel-G (Merck) werden in 7 ml Wasser aufgeschlämmt, die Platte damit beschichtet und an der Luft getrocknet. Steigmittel: Chloroform. Laufzeit 15 Min.

System 2 (für Gruppe A): 500 mg Polyamidpulver (Woelm) werden in 6 ml Äthanol aufgeschlämmt. Die Platten werden an der Luft getrocknet. Steigmittel: Petroläther (Kp. 40° bis 60°)-Äthylacetat-Eisessig (40:1:3). Laufzeit 10 Min.

System 3 (für Gruppe B): Platten wie System 1. Steigmittel: Benzol-Diisopropyläther-Methyläthylketon (10:10:4). Laufzeit 10 Min.

Sprühreagenzien

(A) *Echtblausalz B*. Die Platten (Kieselgel-G) werden nach dem Entwickeln gut gelüftet, dann 30 Min bei 150° erhitzt und abgekühlt. Man besprüht mit einer 0.5 %igen wss. Echtblausalz-B-Lösung und danach mit 0.1 N NaOH.

(B) *Rhodamin B*. Die gut gelüfteten Platten werden mit 0.05 %iger wss. Rhodamin-B-Lösung besprüht, im warmen Luftstrom getrocknet und dann unter der U.V.-Lampe (254nm) betrachtet.

(C) *p-Nitrobenzoldiazonium-Fluoborat nach Chiba und Morley*. Die Platten werden gut belüftet, mit einer 0.01 %igen Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazonium-Fluoborat in Methanol-Aether (1:1) und danach mit 1.5 N-NaOH besprüht.

(D₁) Die Platten werden wie unter (C) behandelt und danach 30 Min. auf 150° erhitzt.

(D₂) Die belüfteten Platten werden 30 Min. auf 150° erhitzt und nach dem Abkühlen wie unter (C) behandelt.

Apfelextrakte

Die Schalen von 50 g mit Wirkstoff behandelten Äpfeln (American Delicious) werden mit 50 ml CH₂Cl₂ 15 Min. bei -20° geschüttelt und danach über eine mit Na₂SO₄ beschichtete G-3-Fritte gefiltert. Das Filtrat wird im Vakuum unter N₂ bei 25-30° auf 1 ml eingengt. Von diesem Konzentrat wurden jeweils 5 µl auf die Dünnschichtplatte aufgetragen.

Die Wirkstoffe wurden uns freundlicher Weise von verschiedenen Firmen zur Verfügung gestellt. Wir danken ferner Fräulein M. UNGEFUGT für die Sorgfalt bei der Ausführung der Versuche.

*Institut für Pflanzenschutzmittelforschung in der Biologischen
Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Berlin-Dahlem (Deutschland)*

HANNS G. HENKEL*

- 1 M. CHIBA UND H. V. MORLEY, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47 (1964) 667.
2 K. C. WALKER UND M. BEROZA, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 46 (1963) 250.
3 H. G. HENKEL, *Chimia (Aarau)*, 18 (1964) 252 und 19 (1965) 426.

Eingegangen den 26. August 1965

* Jetzige Anschrift: Soc. Intern. de Recherche BP, 28 Epernon, France.