

NOTIZEN

Triplet-sensibilisierte Isomerisierung des Insektizids Thiodan

Triplet Sensibilized Isomers of the Insecticide Thiodane

H. Parlar*, R. Baumann und M. Bahadir

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München,
Institut für Ökologische Chemie
D-8050 Freising-Attached

und
Technische Universität München,
Institut für Chemie,
D-8050 Freising-Weißenstephan

Z. Naturforsch. **37b**, 260–263 (1982);
eingegangen am 26. Oktober 1981

Thiodane, Photochemical Reactions,
Isomerization

The photoisomerization reactions of cyclodiene insecticide Thiodane were investigated in different solvent systems, with wavelengths above 290 nm. The results show that β -isomere (2) can be converted in the presence of acetone into the α -isomere (1). Photokinetic experiments give sufficient information on the character of the excited state of these compounds.

Thiodan gehört zu den wichtigsten Cyclodien-insektiziden und ist seit 1956 als bienenungefährliches Insektizid mit großem Wirkungsspektrum im Handel [1–3]. Das technische Produkt besteht aus zwei Isomeren, α - und β -Thiodan (1 und 2) mit vergleichbaren insektiziden Eigenschaften. Thiodan ist ein Kontakt- und Fraßgift und besitzt hohe biologische Aktivität [4]. Obwohl es bei Pflanzen die Epidermis zu durchdringen vermag und daher eine gewisse Tiefenwirkung hat, zählt es jedoch nicht zu den systemischen Insektiziden. Thiodan wird in starkem Maße zur Bekämpfung saugender, beißender Insekten und Milben in Obst, Gemüse, Ackerbau und Forst eingesetzt, insbesondere da, wo die Anwendung anderer Insektizide Bienenverluste verursachen kann [5]. Im Rahmen der vorliegenden

Arbeit wurde das Verhalten der beiden Wirkungsstoffe 1 und 2 unter simulierten natürlichen Bedingungen untersucht, um mögliche persistente Folgeprodukte, die durch Einwirkung der UV-Strahlen der Sonne gebildet werden können, zu charakterisieren. Besonderes Gewicht wurde dabei auf die gegenseitige Umwandlung der beiden Wirkstoffe (1 und 2) gelegt.

Ergebnisse

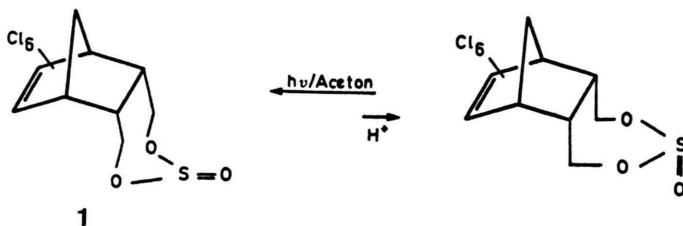
Bei der Bestrahlung von α -Thiodan (1) mit Wellenlängen oberhalb 290 nm in Methanol, Aceton und Dioxan wurde keine Reaktion festgestellt. Dagegen reagierte β -Thiodan (2) unter gleichen Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Aceton zu α -Thiodan (1). Die photokinetischen Experimente deuten darauf hin, daß die Reaktion nicht nach einem Radikalkettenmechanismus abläuft. Aus diesem Grunde spielen die thermodynamischen Gesichtspunkte bei dieser Isomerisierungsreaktion nur eine untergeordnete Rolle. Wichtiger sind dagegen das Absorptionsverhalten der beiden Isomere und die Energieübertragungsmöglichkeiten von typischen Tripletsensibilisatoren. Um die Triplettenergie des β -Thiodans (2) festzustellen, wurden Quantenausbeuten der Bildung des α -Thiodans (1) in Gegenwart von typischen Tripletsensibilisatoren gemessen. Da nach der Gleichung

$$K_{ET} = \frac{\Phi_r}{t_{sens} \cdot \Phi_{isc}^{sens}}$$

K_{ET} in erster Vereinfachung die Energiefrequenzrate darstellt, wurde einfacherweise der Ausdruck

$$\Phi_r / t_{sens} \cdot \Phi_{isc}^{sens}$$

gegen die Triplettenergie der Sensibilisatoren aufgetragen. Aus der Abb. 1 ist zu entnehmen, daß die Triplettenergie der Photoisomerisierung oberhalb 73 kcal/mol betragen muß. Um alle Zweifel zu beseitigen, daß es sich hier um eine Triplettreaktion handelt, waren Experimente mit einem Quencher notwendig.



* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Parlar. 0340–5087/82/0200–0260/\$ 01.00/0

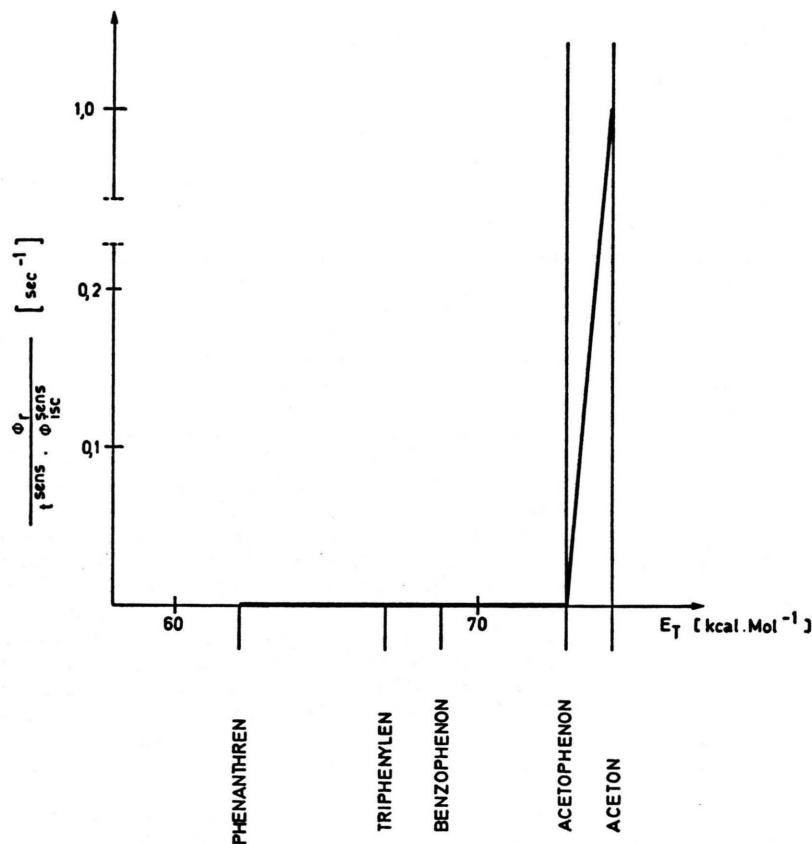


Abb. 1. Photoumlagerung des β -Thiodans (2) in Gegenwart von verschiedenen Tripletsensibilisatoren in Dioxan.

Φ_r = Quantenausbeute der Bildung von (1); t_{sens} = Phosphoreszenzlebenszeit; Φ_{isc} = Quantenausbeute des Sensibilisators im Inter-System-Crossing.

Trägt man den reziproken Wert der Quantenausbeute ($\lambda = 218$ nm) der Produktbildung gegen die Konzentration des Quenchers, so erhält man das sog. Stern-Volmer-Diagramm, dem die folgende Gleichung zugrunde liegt:

$$\frac{1}{\Phi_r} = \frac{K_r[T] + K_q[Q][T] + K_d[T]}{K_r[T]} = \\ \frac{K_r + K_d}{K_r} + \frac{K_q}{K_r}[Q]$$

In dieser Gleichung bedeutet T die Konzentration des angeregten Triplets, Q die Konzentration des Quenchers und K_d die Desaktivierungskonstante des Triplets. Die Gleichung folgt aus der Definition der Quantenausbeute und dem Verhältnis der Geschwindigkeit der Produktbildung aus dem angeregten Zustand zu den Geschwindigkeiten aller Reaktionen, die zur Abnahme des angeregten Moleküls führen. Das bedeutet, daß $1/\Phi$ und Q einander proportional sind und daß die Steigung der Geraden gleich der Geschwindigkeitskonstante der Quenchreaktion K_q dividiert durch die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung (K_r) ist. Nimmt man an, daß die Quenchreaktion nur durch die Diffusion kontrolliert wird, so kann man K_q durch die bekannten Geschwindigkeitskonstanten der

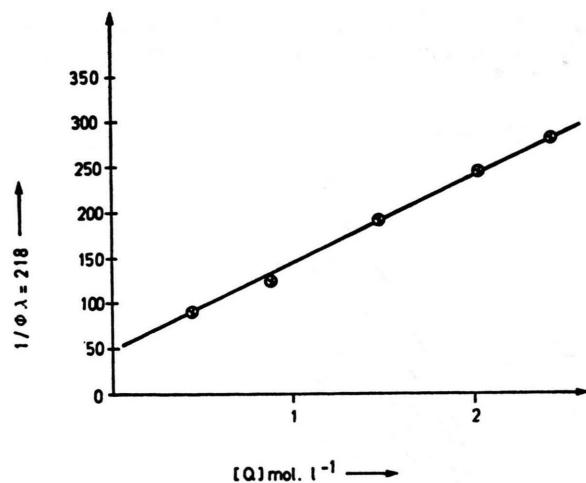


Abb. 2. Stern-Volmer-Diagramm der Umsetzung 2 → 1.

Diffusion ersetzen und aus der Steigung K_r berechnen. Bei der Bestrahlung der Verbindung 2 wurde als Quencher Transpirerylen ($E_T = 59,0$ kcal/mol) mit steigenden Konzentrationen eingesetzt (Abb. 2). Die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung des Triplets K_r beträgt $0,85 \cdot 10^{-7}$ sec⁻¹.

Aus diesen Experimenten geht hervor, daß die Photoumlagerung $2 \rightarrow 1$ in Lösung tripletsensibilisiert und gequencht werden kann. Vergleicht man die Quantenausbeuten der Produktabnahme (Φ_a) und der Bildung des α -Thiodans (1) (Φ_r), so wird kaum eine Diskrepanz sichtbar, die auf die Einheitlichkeit der Reaktion hindeutet. Es stellt sich heraus, daß bei der photochemischen Umsetzung von 2, wobei Luftsauerstoff durch wiederholtes Einfrieren, Evakuieren und Auftauen aus dem Lösungsmittel entfernt und durch Inertgas Stickstoff ersetzt wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt.

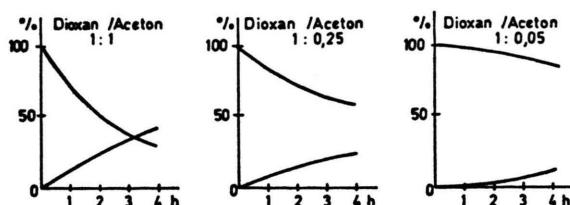


Abb. 3. Konzentration/Zeitdiagramme der photoinduzierten Umlagerung $2 \rightarrow 1$ mit sinkenden Konzentrationen von Aceton.

Aus den Konzentration/Zeitdiagrammen kann man mit Sicherheit feststellen, daß eine Reaktion von $1 \rightarrow 2$ nicht möglich ist (Abb. 3). Anomale Absorptionseffekte sind als Ursache mit Sicherheit auszuschließen. Ein plausibler Grund wäre die stark erhöhte Neigung der Verbindung 1, Quanten zu verbrauchen. Dies wird besonders deutlich, wenn man eine Triplettreaktion wie Dieldrin \rightarrow Photodieldrin in Gegenwart von Verbindung 1 merklich blockieren kann (Abb. 4), was mit großer Wahr-

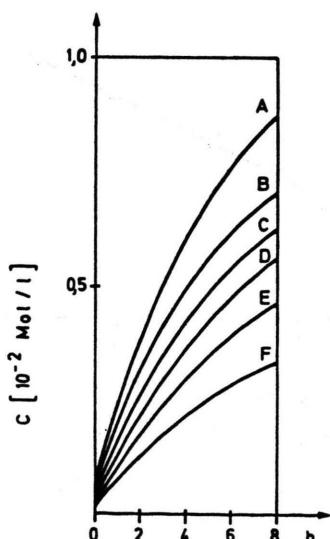


Abb. 4. Konzentration/Zeitdiagramm der Umsetzung Dieldrin \rightarrow Photodieldrin mit steigender Konzentration von 1 (A \rightarrow F: $0,1-0,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

scheinlichkeit auf die Quencheneigenschaft der Verbindung 1 zurückzuführen ist.

Bei der direkten Einstrahlung der Verbindungen 1 und 2 mit Wellenlängen unterhalb 290 nm wurde dagegen eine gegenseitige Isomerisierung beobachtet. Diese Isomerisierung ist aber grundsätzlich keine photoinduzierte Reaktion, sie muß vielmehr als Sekundärschritt nach dem Auftreten von Salzsäure, die durch Dechlorierungsreaktion zwangsläufig entsteht, gedeutet werden. Die Reaktion kann auch unter Ausschluß von Licht mit HCl katalysiert werden. Wichtig ist, daß die Isomerisierung auch in der Gasphase ablaufen kann, weil die Bildung von HCl unter diesen Versuchsbedingungen nicht ausschließen ist. Da in diesen Untersuchungen als Filter Pyrexglas ($\lambda > 290$ nm) verwendet wurde, ist auch der indirekte Beweis erbracht, daß sowohl α -Thiodan (1) als auch β -Thiodan (2) in der Gasphase mit Wellenlängen oberhalb 290 nm dechloriert werden können. Eine chlorradikalinduzierte Isomerisierung ($2 \rightarrow 1$) ist dagegen auszuschließen, da die Untersuchungen in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Benzoylperoxid zu keinen nennenswerten Veränderungen beider Verbindungen geführt haben.

Aus den oben präsentierten Daten geht eindeutig hervor, daß β -Thiodan (2) nur in Gegenwart von Aceton mit Wellenlängen oberhalb 290 nm zu α -Thiodan (1) photoinduziert umgewandelt werden kann. Der umgekehrte Weg kann nur dann erfolgen, wenn energiereiche Strahlung $\lambda < 290$ nm eingesetzt wird.

Dechlorierungsreaktionen der beiden Isomere sind dagegen nur mit Wellenlängen unterhalb 290 nm in der Lösung möglich. Ferner ist anzunehmen, daß die Umwandlung von β -Thiodan (2) zu α -Thiodan (1) eine tripletsensibilisierte Reaktion ist. Daraus würde zwangsläufig abgeleitet werden, daß nach der Anwendung des technischen Produktes in starkem Maße α -Thiodan (1) gebildet wird. Diese Verbindung ist also unter abiotischen Bedingungen viel stabiler einzuschätzen als sein isomeres β -Thiodan (2).

Experimenteller Teil

Reagenzien

Methanol, Aceton, Dioxan, Transpiperylen, Phenanthren, Triphenylen, Acetophenon und Benzophenon stammen von der Firma Merck, Darmstadt. Alle Chemikalien hatten die p.a.-Qualität.

Chromatographie und Spektroskopie

Die Routineuntersuchungen wurden mit einem Carlo-Erba-Gerät, Modell 2101 AC (Säulenlänge 2 m, \varnothing 4 mm, 3% OV 101 auf Chromosorb WAW-DMCS, 80–100 mesh; Säulentemperatur 160–230 °C, Injektortemperatur 250 °C, Detektortemperatur 250 °C, Trägergas Stickstoff 30 ml/min) durchgeführt. Die Massenspektren von gaschromatographisch reinen Verbindungen wurden mit Hilfe des Direkteinlaßsystems aufgenommen. Für die Substanzmischungen wurde Gaschromatographie-Massenspektrosko-

pie eingesetzt (LKB 9000 S, Säulenlänge 2 m, \varnothing 4 mm, 3% OV 1 auf Chromosorb WAW-DMCS). Die Elektronenenergie betrug 20 bzw. 70 eV.

Bestrahlungsexperimente

Die Bestrahlungen wurden in einer Spezialapparatur durchgeführt, wobei die Konzentration der eingesetzten Verbindungen $2 \cdot 10^{-2}$ mol betrug [6]. Eine HPK 125 Quecksilberhochdrucklampe in Kombination mit einem Pyrexglasfilter ($\lambda > 290$ nm) wurde als Lichtquelle benutzt. Die Umwandlungsraten wurden sowohl gaschromatographisch als auch dünnsschichtchromatographisch bestimmt. In allen Experimenten betrug die Bestrahlungszeit 6 h. Die Gasphasenbestrahlungen ($\lambda > 290$ nm) wurden in einer 20 l Glaskugel bei 30 °C durchgeführt [6].

Bestimmung der Quantenausbeuten

Die Bestrahlungen wurden in einer thermostatisierten (25 °C) 1 cm breiten UV-Zelle bei Totalabsorption durchgeführt. Die Konzentration betrug ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Als Lichtquelle für diese Messungen wurde eine Osram XBO 450 W-4 Xenonlampe, kombiniert mit einem Heinzinger-Vorschaltgerät TNX 450 eingesetzt. Als Monochromator wurde ein „high-intensity“-Monochromator von der Firma Bausch + Lomb verwendet [6]. Der Quantenstrom wurde mit Hilfe eines Eisenoxalataktinometers nach der Methode von Hatchard und Packard gemessen. Die angegebenen Quantenausbeuten haben eine Fehlergrenze von $\pm 10\%$, wobei die Reproduzierbarkeit nur $\pm 4\%$ betrug.

-
- [1] H. Frensch, W. Stardermann und W. Finkenbrink, Deutsch. Bundes-Pat. 1015797 (18.6.1954). C. A. 53, 16023 (1959).
 - [2] H. Frensch, W. Stardermann und W. Finkenbrink, Deutsch. Bundes-Pat. 1003982 (17.4.1954). C. A. 54, 6020 (1960).
 - [3] W. Finkenbrink, Nachrichten d. dtsch. Pflanzenschutzdienstes 8, 183 (1956).
 - [4] H. Maier-Bode, Pflanzenschutzmittelrückstände 365 (1965), Eugen Ulmer Verlag.
 - [5] W. Holz und B. Langer, Fortschr. Chem. Schädlingsbekämpfung, Landwirtschaftsverlag Weser-Ems, 47 (1962).
 - [6] H. Parlar, Habilitationsschrift TU-München (1980).

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet
Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten