

muscaron-jodid (IX), bzw. nach Reduktion zum 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-5-carbomethoxy-tetrahydrofuran (VII) in DL-2-Methyl-muscarin-jodid (XII) und DL-2-Methyl-epimuscarin-jodid (XI) umgewandelt wurde. Die Konfigurationszuordnung für XI und XII erfolgte IR.-spektroskopisch, in Übereinstimmung mit dem chromatographischen Verhalten der beiden Verbindungen.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

143. Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Insektiziden

von J. Bäumler und S. Rippstein

(16. V. 1961)

Mit der starken Verbreitung, welche die Insektizide in den letzten Jahren gefunden haben, mehren sich auch die Möglichkeiten eines Missbrauches dieser Giftstoffe zu Suiciden und Tötungsdelikten; dies ganz besonders, da jedermann ohne grosse Schwierigkeiten in den Besitz dieser stark toxischen Stoffe gelangen kann. So haben wir vor kurzem wieder im Fall eines sog. erweiterten Suicides (Tötung der Mutter und Selbstmord der Tochter) im Mageninhalt beider Personen grössere Mengen eines Thiophosphorsäureesters nachweisen können.

Aber nicht nur der forensisch tätige Chemiker ist an der Nachweismethodik der Insektizide interessiert, sondern auch für die Lebensmittelkontrolle ist ihr rascher und zuverlässiger Nachweis von Wichtigkeit, wird doch die Bewilligung zum Verkauf eines neuen Spritzmittels erst nach umfangreichen Rückstandsbestimmungen in Pflanzen erteilt.

Unter den Verbindungen mit insektiziden Eigenschaften haben immer noch die Thiophosphorsäureester und die chlorierten Kohlenwasserstoffe die grösste Bedeutung. Es werden daher im folgenden der dünnschichtchromatographische Nachweis und neue Reagentien zur Sichtbarmachung dieser beiden Gruppen beschrieben.

Die Dünnschichtchromatographie weist gegenüber der bisher beim Insektizidnachweis angewendeten Papierchromatographie¹⁾ folgende Vorteile auf: Die stark verkürzte Laufzeit (ca. 45 Min.) wirkt sich besonders günstig bei der Kontrolle leicht verderblicher Waren (Obst, Gemüse) aus. Die während langer Laufzeiten aufgetretenen Verluste durch Zersetzung und Hydrolyse der Thiophosphorsäureester werden bedeutungslos. Die Anwendung normaler, mit Kieselgel oder Aluminiumoxyd beschichteter Chromatographieplatten (nach E. STAHL) ist weitaus einfacher als das Arbeiten mit imprägnierten Papieren.

Als Fließmittel für die *Thiophosphorsäureester* hat das Gemisch Hexan-Aceton (4:1) die beste Differenzierung der einzelnen Verbindungen ergeben (s. Tabelle). Bei grösseren Aceton-Zusätzen (oder mit Methanolgemischen) wandern alle Stoffe mit

¹⁾ R. MÜLLER, G. ERNST & H. SCHOCH, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 48, 152 (1957); R. L. METCALF & R. B. MARCH, Sci. 117, 527 (1953); J. EICHENBERGER & L. GAY, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 51, 423 (1960).

der Lösungsmittelfront, während mit reinem Hexan (oder Benzol) die Rf-Werte relativ niedrig bleiben.

Zur Sichtbarmachung der Thiophosphorsäureester benützten wir eine Palladium-(II)-chloridlösung. Die Verwendung dieses Sprühreagens weist gegenüber den bisher bekannten Farbreaktionen (Brom und Fluorescein, Kaliumjodplatinat(IV)) eine höhere Empfindlichkeit auf, und zudem zeichnen sich die gelben Flecken viel deutlicher vom schwach bräunlich gefärbten Hintergrund ab. Palladiumchlorid wurde von BURGER²⁾ bei der Papierchromatographie zur Sichtbarmachung der Arzneimittel der Phenothiazinreihe erstmals benützt. Im Verlaufe unserer systematischen Untersuchungen über den Nachweis von Psychopharmacis beobachteten wir, dass beim Ersatz des Schwefelatomes im Phenothiazinring durch eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Gruppe (Tofranil® GEIGY³⁾) die Reaktion mit Palladiumchlorid negativ war. Es lag daher nahe, dieses Reagens auch für den Nachweis der schwefelhaltigen Phosphorsäureester zu benützen.⁴⁾

Für die chlorierten Kohlenwasserstoffe konnten wir trotz zahlreichen Versuchen kein geeignetes Fließmittel auf Kieselgel finden. Bei Verwendung von Aluminiumoxid (FLUKA) als Schichtmaterial gelang aber mit reinem Hexan als Laufmittel eine brauchbare Auftrennung von chlorhaltigen Insektiziden (s. Tabelle).

Rf-Werte⁵⁾ von Thiophosphorsäureestern und chlorierten Verbindungen
(Dünnschichtchromatographie)

Thiophosphorsäureester	Rf-Wert	Chlorierte Verbindungen	Rf-Wert
Diazinon	0,76–0,82 (0,41–0,43)	Aldrin	0,78–0,82
Parathion	0,65–0,68	DDT	0,59–0,62
Metasystox	0,62–0,64 (0,17–0,21)	Perthane	0,48–0,50
Malathion	0,52–0,54	Hexachlorcyclohexan .	0,39–0,41
Chlorthion	0,43–0,45	Dieldrin	0,17–0,19
Fac	0,20–0,26	Methoxychlor	0,10–0,12
Rogor	0,04–0,07		

Auf der Suche nach einem Farbreagens zur Sichtbarmachung der Flecke auf den Aluminiumoxidplatten sind wir auf NN-Dimethyl-p-phenylendiamin gestossen, das in den Spot Tests von FEIGL als Reagens auf Halogene angegeben wird (diese Verbindung wird von Halogenen zum sog. «WURSTER's Rot» oxydiert). Die entwickelten Platten werden mit alkalischer NN-Dimethyl-p-phenylendiaminlösung besprüht und kurz unter das UV.-Licht gehalten, wobei die chlorierten Verbindungen schmutzige violette bis grünliche Flecken ergeben.

²⁾ E. BURGER & H. BERNINGER, Arch. Toxikol. 17, 77 (1958).

³⁾ W. SCHINDLER & F. HÄFLIGER, Helv. 37, 472 (1954).

⁴⁾ S-haltige Verbindungen wie z. B. Phenoxathiin wurden als Nachweisreagentien bei Tüpfelreaktionen für Palladiumverbindungen vorgeschlagen, wobei sich gelbgefärbte Komplexverbindungen bilden. O. KÖNIG & W. R. CROWELL, Mikrochem. 33, 298 (1948).

⁵⁾ Zur Verwendung gelangten die im Handel erhältlichen technischen Produkte. Die Rf-Werte von vorhandenen Nebenprodukten sind in Klammern angegeben.

Thiophosphorsäureester. Chromatogramm: Kieselgelplatten. Fließmittel: Hexan: Aceton = 4:1. Laufzeit: 45 Min. Sichtbarmachung: Besprühen mit Palladiumchloridlösung (0,5-proz., schwach salzsauer). Empfindlichkeit: < 5 γ .

Chlorierte Verbindungen. Chromatogramm: Aluminiumoxidplatten (Aktivitätsstufe II, 4 Std. bei 200–220° getrocknet). Fließmittel: Hexan. Laufzeit: 45 Min., bei guter Sättigung der Trennkammer, die durch Auskleidung mit Filtrierpapierstreifen erreicht wird. Sichtbarmachung: Besprühen mit einer Lösung von 0,5 g NN-Dimethyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid in Natriumäthylatlösung (1 g Na in 100 ml Äthanol). Anschließend wird die Platte durch Besprühen mit dest. Wasser angefeuchtet und ca. 1 Min. vor die UV.-Lampe (ohne Filter) gehalten. Empfindlichkeit: < 5 γ .

Herrn Prof. Dr. J. IM OBERSTEG danken wir für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse und für die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

SUMMARY

The separation of some insecticides (Thiophosphoric esters and chlorinated pesticides) by means of thin layer chromatography and new color reactions are described.

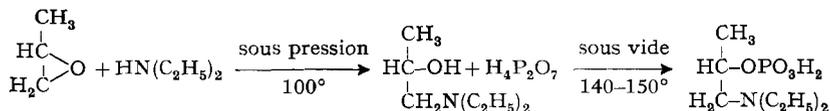
Gerichtlich-medizinisches Institut
der Universität Basel

144. Recherches sur la formation et la transformation des esters XXIV¹⁾ Note sur la préparation de l'acide diéthylamino-1-propyl-2-phosphorique

par Emile Cherbuliez, A. Yazgi et J. Rabinowitz

(17 IV 61)

En vue de l'étude de ses propriétés pharmacologiques, nous avons préparé l'acide diéthylamino-1-propyl-2-phosphorique selon le schéma suivant:



Le diéthylamino-1-propanol-2 a été déjà préparé par action d'une solution aqueuse²⁾ ou benzénique³⁾ de diéthylamine sur le chloro-1- ou le bromo-1-propanol-2, ou encore par action de l'oxyde de propylène sur la diéthylamine en présence d'un catalyseur: eau⁴⁾ ou alcool⁵⁾.

Nous avons déjà obtenu facilement un dérivé fluoré de cet amino-alcool, le fluoro-3-diéthylamino-1-propanol-2, par simple reflux de quantités équimoléculaires d'épi-fluorhydrine et de diéthylamine⁶⁾. La réaction analogue entre oxyde de propylène et

1) XXIII^e Communication: Helv. 43, 1840 (1960).

2) A. LADENBURG, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 2407 (1881).

3) E. FOURNEAU & J. PUYAL, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 429 (1922).

4) J. CALL & H. HALL, Brevet allemand 430.960 (1926).

5) A. R. GOLDFARB, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2280 (1941).

6) E. CHERBULIEZ, A. YAZGI & J. RABINOWITZ, Helv. 43, 1135 (1960).