

- BASHMURIN, A. F.: Determination of hexachloran in pathological material. Byull. Nauch.-Tekh. Inform. Leningrad, Nauch-Issledovatel, Vet. Inst. 1958, Nr 5, 32. Zit. nach dem Referat in Chem. Abstr. 54, 17 147 g (1960).
- DAVIDOW, B.: J. Ass. Offic. Agr. Chem. 33, 130 (1950).
- LICHT, L.: Erfahrungen beim Nachweis von Rückständen von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf Lebensmitteln. Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie u. gerichtliche Chemie 18, 190 (1964).
- MITCHELL, L. C.: Separation and identification of chlorinated pesticides by paper chromatographie XI. A study of 114 pesticide chemicals. J. Ass. Offic. Agr. Chem. 41, 781 (1958).
- SCHMIDT, G.: Toxikologische Erfahrungen bei E<sub>605</sub>-Vergiftungen. Arch. Toxikol. 15, 361 (1955).
- VIDIC, E.: Identifizierung und Bestimmung von Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphorsäureester in Geweben und Blut. Arzneimittel-Forsch. 8, 719 (1958).

Dipl.-Chem. Dr. G. DÖRING  
 Institut für gerichtliche Medizin  
 der Universität Göttingen  
 34 Göttingen, Geiststr. 7

**W. ARNOLD (Hamburg): Untersuchungen zum Barbiturat-Metabolismus.** (Manuskript nicht eingegangen.)

Wissenschaftlicher Rat Dr. Dr. W. ARNOLD  
 Hamburg-Lokstedt, Butenfeld 34

**U. JANITZKI: Gaschromatographische Differenzierung von Barbituraten.**

Bekanntlich zählen die Barbitursäurederivate nicht zu den leicht flüchtigen Stoffen. Es war daher die Frage, ob die Gaschromatographie überhaupt als Nachweismethode für derartige Stoffe geeignet war.

Wir arbeiten mit dem Beckman GC 2-Gerät, das mit einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle ausgerüstet ist und eine konstante Einlaßtemperatur von 240° hat. Als Trägergas verwendeten wir Wasserstoff; die Säulentemperatur betrug 220°. Die Stoffe haben wir in Äther gelöst in den Gaschromatographen eingegeben.

Mit unseren ersten Versuchen hatten wir keinen Erfolg. Die Substanzen blieben nach dem Einspritzen in dem Zuführungsrohr der Säule hängen, das nach kurzer Zeit restlos verstopft war. Es lag daher nahe, den Einlaß und das Zuführungsrohr höher als 240° anzuheizen. Unter Verwendung eines Heizbandes kann die Temperatur bis auf 450° gesteigert werden. Die Temperatur ist regelbar; die Messung erfolgt durch ein Thermolement, das dem Einlaßrohr anliegt.

Von welcher Bedeutung die Einlaßtemperatur auf die Peakhöhe ist, ersieht man aus Abb. 1.

Als Beispiel haben wir Veronal gewählt. Bei einer Einlaßtemperatur von 150° erscheint nur ein eben angedeuteter Peak, der außerdem eine

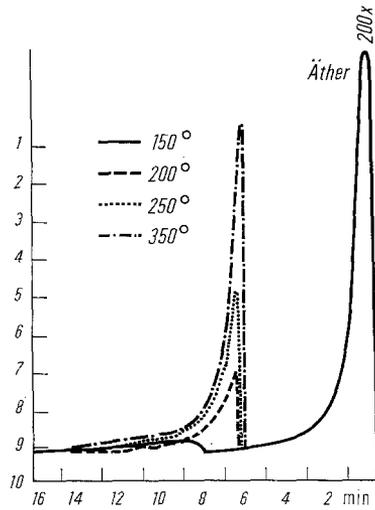


Abb. 1

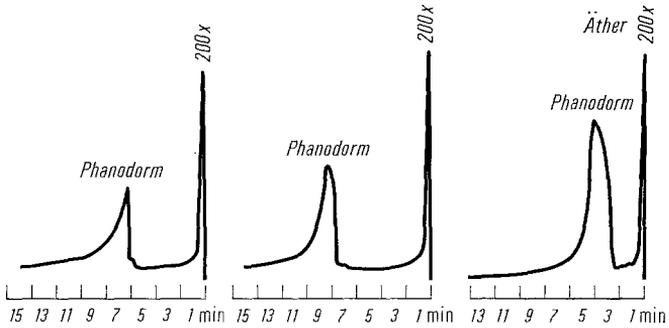


Abb. 2. Phanodorm. Säule: 1b 1c 1a

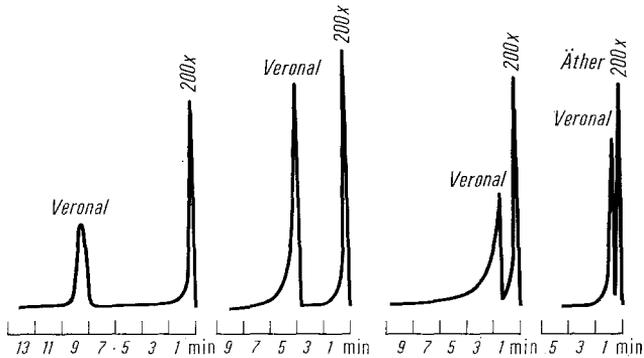
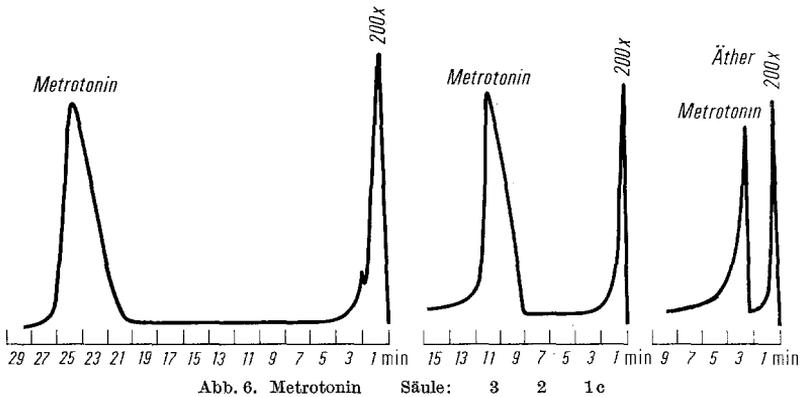
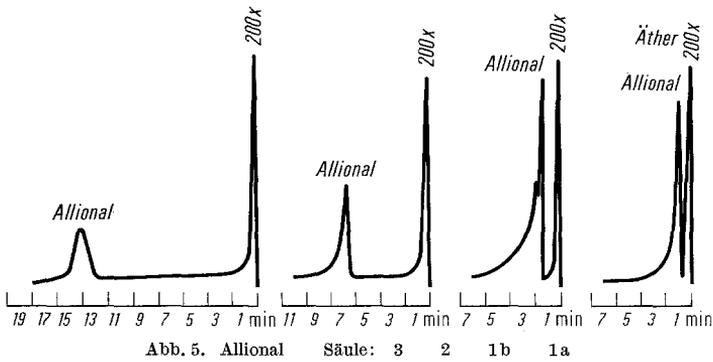
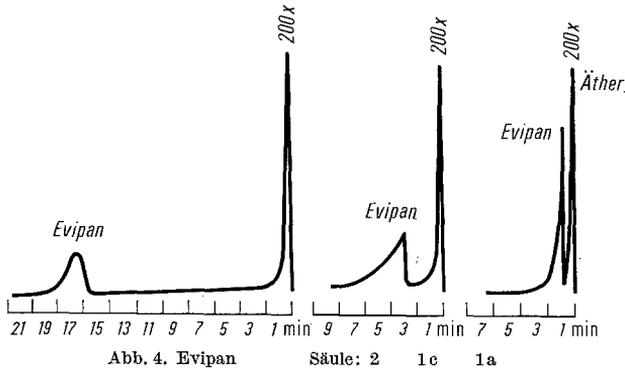


Abb. 3. Veronal Säule: 3 2 1b 1a



lang ausziehende Tailenbildung zeigt. Bei zunehmender Temperatur steigt die Peakhöhe ganz erheblich an.

Nachdem wir mit höheren Einlaßtemperaturen arbeiten konnten, erhielten wir jetzt praktisch von allen eingegebenen Barbituraten eine deutliche Zackenbildung. Eine Verstopfung des Zuführungsrohres trat

nicht mehr ein. Es zeigte sich aber bald, daß eine Identifizierung bzw. Differenzierung der verschiedenen Barbitursäurederivate allein durch die Erhöhung der Einlaßtemperatur nicht möglich war. Bei der Vielzahl der im Handel befindlichen Barbiturate konnte es nicht ausbleiben, daß von mehreren Stoffen gleiche Kurvenbilder erhalten wurden. Um die verschiedenen Substanzen nicht nur nachzuweisen, sondern sie auch gegeneinander abtrennen zu können, müssen verschiedene Säulenfüllungen benutzt werden.

Unter den zahlreichen von uns entwickelten Säulenfüllungen fanden

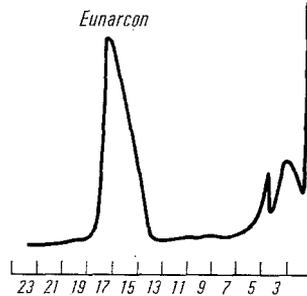


Abb. 7 a

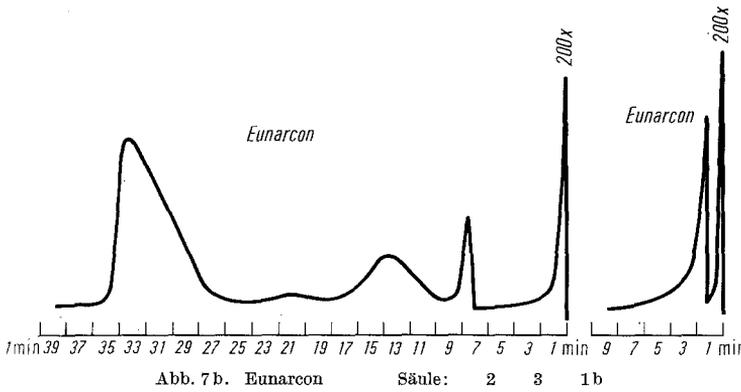


Abb. 7 b. Eunarcon

Säule: 2 3 1b

sich drei, mit denen die Mehrzahl aller Barbiturate zu identifizieren und differenzieren sind.

Es handelt sich um folgende Füllmaterialien:

1. a) Flexol 8N8 (15%), Di-isodecylphthalat (10%), Polyglykol 600 (3%), Trägersubstanz: Firebrick. Dieses Füllmaterial haben wir noch in zwei weiteren Variationen verwendet, in denen wir einmal den Flüssigkeitsfilm von insgesamt 28% auf b) 18% erniedrigten und auf c) 38% erhöhten.

2. Apiezon-L (30%), Trägersubstanz: Firebrick.

3. Silikon 550 (50%), Trägersubstanz: Firebrick.

Von den von uns untersuchten Barbituraten einige Beispiele:

Phanodorm (Abb. 2) läßt sich allein anhand der drei Variationen der Säule 1 mit drei verschiedenen Retentionszeiten nachweisen. Bei der Säule 1a erscheint Phanodorm nach 4 min, bei der Säule 1c nach 9 min und bei der Säule 1b nach 6 $\frac{1}{4}$  min. Bei der Säule 3 bleibt der Nachweis negativ, bei der Säule 2 wird ein kleiner Peak nach 32 min erhalten.

Abb. 3 zeigt die Kurvenbilder von Veronal unter Verwendung der Säulen 1a, 1b, 2 und 3. Die Retentionszeiten liegen bei etwa  $\frac{1}{2}$  min.,  $1\frac{1}{2}$  min.,  $4\frac{1}{3}$  min und 9 min. Die Retentionszeit bei der Säule 1c entspricht mit  $1\frac{1}{2}$  min derjenigen bei Säule 1b.

Evipan tritt bei der Säule 1a nach 1 min aus, bei der Säule 1c nach 3 min und bei der Säule 2 nach  $16\frac{1}{2}$  min. Bei der Säule 1b erscheint Evipan nach 3 min wie bei Säule 1c. Mit Säule 3 bleibt Evipan negativ.

Die Austrittszeiten von Allional liegen bei der Säule 1a nach 1 min, bei der Säule 1b nach  $1\frac{1}{2}$  min, bei der Säule 2 nach 7 min und bei der Säule 3 nach  $14\frac{1}{2}$  min. Die Austrittszeit bei der Säule 1c ist die gleiche wie bei 1b.

Metrotonin tritt bei der Säule 1c nach  $2\frac{1}{2}$  min aus, bei der Säule 2 nach 11 min und bei der Säule 3 nach  $24\frac{1}{2}$  min. Bei den Säulen 1a und 1b entsprechen die Retentionszeiten derjenigen von 1c.

Eunaron zeigt insofern eine Besonderheit, als bei Verwendung der Säulen 2 und 3 jeweils drei Banden auftreten, während bei den Säulen 1a (Retentionszeit  $\frac{3}{4}$  min), 1b (Retentionszeit 1 min) und 1c (Retentionszeit  $1\frac{1}{2}$  min) immer nur 1 Peak erscheint. Um welche Abbauprodukte es sich hier handelt, können wir zur Zeit noch nicht sagen.

Mit diesen Beispielen wollten wir zeigen, daß anhand der unterschiedlichen Austrittszeiten unter Verwendung von mindestens drei oder auch mehr verschiedenen Säulenfüllungen Barbitursäurederivate voneinander abzugrenzen und zu identifizieren sind. Zu nahe beieinanderliegende Retentionszeiten (im Bereich von etwa 1 min) sollten aber noch nicht als charakteristische Daten verwertet werden. Nur sich deutlich voneinander unterscheidende Zeiten sollten zur Anwendung gelangen. Eine solche Identifizierung und Differenzierung ist aber nicht nur bei den Barbitursäure-Derivaten möglich, sondern auch bei anderen Substanzen der verschiedenen Arzneimittelklassen wie Analgetica, Phenothiazine, Harnstoffabkömmlinge, barbituratfreie Beruhigungs- und Schlafmittel usw. wie unsere Untersuchungen an diesen Stoffen ergeben haben.

Der Vorteil der Methode liegt darin, daß wir nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ die Stoffe nachweisen können. Der benötigte Zeitaufwand ist gering. Wir glauben somit, daß die Gaschromatographie auch für den Routinenachweis von Barbituraten und anderen Substanzen geeignet ist.

#### *Résumé*

Pour constater des barbituriques à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, il faut opérer avec de hautes températures d'entrée. Pour distinguer les différents barbituriques, nous avons développé diverses charges de colonne. Pour l'identification précise, il faut toujours employer plusieurs colonnes différentes, au moins 3. Nous avons montré, à l'aide de quelques exemples, que la chromatographie en phase gazeuse est apte à constater et à différencier des barbituriques.

Dr. U. JANITZKI,  
Institut für gerichtliche Medizin  
53 Bonn a. Rh., Stiftsplatz 12