

Beiträge zur Methodik der O-Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamat- (=CIPC-)Bestimmung

Von CHR. SCHWÄR, K. ZIEMER und E. JÄHNE

Mit 2 Abbildungen

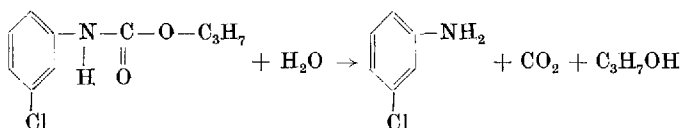
Inhaltsübersicht

3-Chloranilin wird mit 8 verschiedenen Komponenten gekuppelt und die Beständigkeit der höchsten Farbintensität untersucht. Nach Überprüfung der Methode von KRÖLLER wird eine modifizierte Methode der CIPC-Bestimmung unter Verwendung der K-Säure entwickelt.

Zur Untersuchung des Wirkungsmechanismus von O-Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamate, dem als CIPC bezeichneten Wirkstoff des Herbizids Elbanil, ist es erforderlich, den Abbau dieser Verbindung im Boden sowie die Aufnahme und den Ab- bzw. Umbau durch die Pflanze zu verfolgen.

Dazu ist eine Bestimmungsmethode notwendig, die kleine Mengen erfaßt, auf Boden- und Pflanzenmaterial anwendbar ist und sich für die Durchführung von Serienanalysen eignet.

Im sauren Medium hydrolysiert CIPC zu Kohlendioxid, i-Propanol und 3-Chloranilin nach der Gleichung



Die quantitative Erfassung des CO_2 nach GARD¹⁾ und SHAW²⁾ eignet sich für Boden- und Pflanzenmaterial nicht, da dieses Carbonate und andere CO_2 -abspaltende Verbindungen enthält.

Da es für i-Propanol noch keine hierfür geeignete Nachweismethode gibt, ist die Bestimmung des 3-Chloranilin am sichersten. Dieses wird diazotiert, gekuppelt und die Farbintensität kolorimetrisch gemessen.

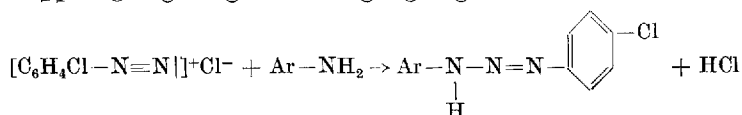
¹⁾ L. N. GARD, Anal. Chem. **23**, 1685–1686 (1951).

²⁾ R. L. SHAW, J. Assoc. Offic. Chemists **36**, 381–384 (1953).

GARD³⁾ entwickelte bereits eine solche Methode zur Bestimmung des CIPC-Rückstandes in Boden, Getreide und Gemüse. KRÖLLER⁴⁾ fand bei der Überprüfung dieser Methode mit Reinsubstanz zu niedrige Werte und stellte außerdem Störungen durch Eisen-, Chrom- und Manganionen fest. Daher kuppelte er das diazotierte 3-Chloranilin mit 8-Amino-1-naphthol-5,7-disulfonsäure (Chicagosäure) bzw. mit 8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure), wobei er letzterer wegen der angeblich besseren Farbintensität den Vorzug gab.

Wir überprüften diese Methode von KRÖLLER, untersuchten die Beständigkeit der Farbintensität anderer Kupplungsprodukte. Die sich daraus ergebende modifizierte Methode wurde weiterhin auf 2- und 4-Chloranilin übertragen.

Der Kupplung liegt folgender Vorgang zugrunde:



dabei war Ar—H: 8-Amino-1-naphthol-5,7-disulfonsäure (Chicagosäure)
 8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure)
 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure (K-Säure)
 2-Amino-8-naphthol-6-disulfonsäure (Gammasäure)
 1,3-Diaminobenzol
 1,4-Diaminobenzol
 Benzidinhydrochlorid
 N-Diäthyl-N-(1-naphthol)-äthylendiaminoxalat

Die Versuche ergaben, daß die letzteren drei Verbindungen ausscheiden, weil kein konstantes Farbmaximum vorhanden ist bzw. Ausflockung eintritt.

Die höchste Farbintensität des Azofarbstoffes mit Chicagosäure trat sofort ein und blieb 15 Minuten bestehen, die mit K-Säure wurde nach 5 Minuten erreicht und blieb länger als 60 Minuten, die der Gammasäure bildete sich nach 2 Minuten aus und blieb bis zu 15 Minuten bestehen. Das Kupplungsprodukt mit 1,3-Diaminobenzol zeigt von 4 bis 12 Minuten die höchste Farbintensität, die dann allmählich abfällt. (Abb. 1a, b, c, 2a.)

In der Beschreibung der Versuche werden nur die Versuchsanordnungen angeführt, die die größte Beständigkeit der Farbstoffe ergaben.

KRÖLLER schreibt, daß bei Verwendung von H-Säure 0,5 ml 2proz. Ascorbinsäurelösung zu 2 ml Untersuchungslösung zuzusetzen sei. Die eigenen Versuche ergaben, daß eine Verlängerung der Farbkonzanz bis zu 10 Minu-

³⁾ GARD/RADD, J. Agr. Food Chem. 1, Nr. 9, 630—632 (1953).

⁴⁾ E. KRÖLLER, Dt. Lebensm. Rdsch. 58, H. 5, 125—127 (1962).

ten nur erreicht wird, wenn diese Menge 10 ml der Versuchslösung zugegeben wird und der pH-Wert 6,5 beträgt (Abb. 2b).

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wurde die K-Säure als Kupplungskomponente in die modifizierte Methode aufgenommen.

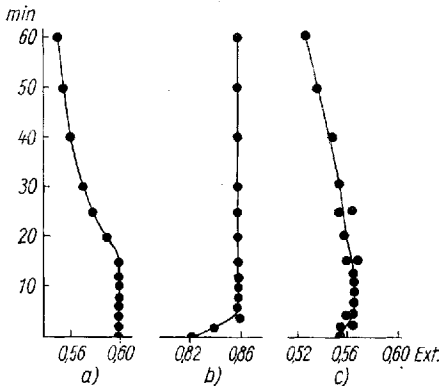


Abb. 1. Die Beständigkeit des Farbstoffes nach Kupplung mit Chicago-Säure (a), K-Säure (b), 1,3-Diaminobenzol (c)

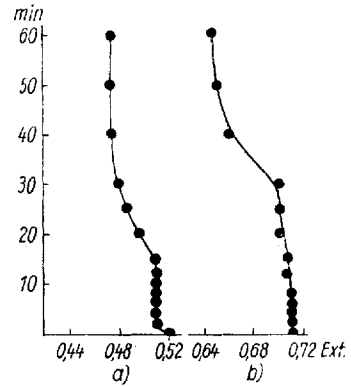


Abb. 2. Die Beständigkeit des Farbstoffes nach Kupplung mit Gamma-Säure (a) und H-Säure (b)

Untersuchungen über die Genauigkeit der Methode von KRÖLLER ergaben, daß die vorgeschriebene Menge Säuremischung zur Hydrolyse nur für eine CIPC-Menge bis zu 165 mg ausreicht. Um CIPC-Verluste zu vermeiden, muß die Substanz erst in Eisessig oder Methanol, Äthanol, Propanol, Aceton, Salzsäure gelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt werden.

Wie aus Tab. 1 und 2 ersichtlich ist, werden bei Durchführung der sauren Hydrolyse die günstigsten Ergebnisse bei 20 Minuten Hydrolysezeit und 115 °C erhalten. KRÖLLER gibt 30 Minuten an, sagt aber nichts über die erforderliche Temperatur aus.

Tabelle 1
Abhängigkeit der CIPC-Ausbeute von der Hydrolysezeit bei 115 °C

Hydrolysezeit (min)	10	15	20	25	30	40	60
CIPC-Ausbeute (%)	80,9	82,0	97,8	96,6	95,1	93,0	89,6

Tabelle 2
Abhängigkeit der CIPC-Ausbeute von der Temperatur bei der Hydrolysezeit von 20 min

Hydrolysetemperatur (°C)	95	115	130
Ausbeute an CIPC (%)	75,1	96,7	69,5

Die an die Hydrolyse anschließende Wasserdampfdestillation kann einfacher und mit geringeren Verlusten durchgeführt werden, wenn die Wasserzugabe und das Übertreiben von 200 ml Vordestillat unterbleiben, da schon aus der sauren Hydrolyselösung 3-Chloranilin mit übergeht und sich im Vordestillat befindet (Tab. 3). Bei Verzicht auf das Vordestillat ist die Hauptmenge des 3-Chloranilins nach Zusatz von 25proz. Natronlauge in den ersten 100–200 ml Hauptdestillat (Tab. 4) nachweisbar.

Tabelle 3
Der CIPC-Gehalt der einzelnen Fraktionen nach der Methode von KRÖLLER

Fraktion	Menge	CIPC-Gehalt	
	ml	%	
Vordestillat (sauer)	150	8,2	
Hauptdestillat (alkalisch)	120	54,5	insges.:
Rückstandsflüssigkeit (alkalisch)	250	35,8	98,5%

Tabelle 4
Die Verteilung des CIPC bei fraktionierter Destillation (A: mit Vordestillat nach KRÖLLER, B: ohne Vordestillat)

Fraktion	Flüssigkeitsmenge (ml)		CIPC-Gehalt (%)	
	A	B	A	B
Vordestillat (sauer)	100	—	3,7	—
Hauptdestillat (alkalisch)	100	100	74,4	94,5
	100	100	3,1	3,0
	100	100	0,8	0,4
	—	100	—	0,3
			82,0	98,2
demnach verbleiben in der Rückstandsflüssigkeit			18,0	1,8
Gesamtmenge	540	540	100,0	100,0

Ein Teil des CIPC verbleibt im Rückstand und geht verloren; auch dieser Anteil ist bei der modifizierten Methode geringer.

Bei Gehaltsbestimmungen des CIPC-Rohproduktes kann die Wasserdampfdestillation vollständig unterbleiben, bei Boden- und Pflanzenmaterial ist sie zur Ausschaltung von Störungen unumgänglich.

Da möglicherweise im Boden oder in der Pflanze durch Abbau von CIPC neben dem 3-Chloranilin die anderen Isomeren entstehen könnten, wurde die modifizierte Methode an Reinsubstanzen von 2- und 4-Chloranilin sowie an Anilin überprüft (Tab. 5).

Tabelle 5
Vergleich der Extinktionswerte der Kupplungsprodukte von
H-Säure mit 2-, 3- und 4-Chloranilin

Isomer	Konz. µg	Extinkt. Skt.	Konz. µg	Extinkt. Skt.
2-Chloranilin	90	0,435	180	0,810
3-Chloranilin	90	0,480	180	0,820
4-Chloranilin	90	0,420	180	0,790

Den höchsten Extinktionswert gibt das Kupplungsprodukt des 3-Chloranilin, dann das des 2- und des 4-Isomeren. Diese Verhältnisse gelten für die Kupplungsprodukte von H-Säure, K-Säure und Chicagosaure.

Das Vorliegen eines Gemisches ist aus der Höhe des Extinktionwertes nicht zu erkennen, in einem solchen Falle müßte die Methode der Dünnschichtchromatographie angewendet werden.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß die modifizierte Methode für eine Serienanalyse geeignet ist, und daß die Fehlergrenze unterhalb von 2% liegt.

Beschreibung der Versuche

1. Modifizierte Methode der CIPC-Bestimmung

1.1. Hydrolyse:

150 mg Reinsubstanz CIPC (das entspricht etwa 600 mg Elbanil) werden in 5 ml Eisessig gelöst, mit 20 ml verd. Schwefelsäure (1:1) versetzt und die milchig-trübe Lösung in einem 500-ml-Zweihalskolben am Rückflußkühler 20 min auf 115°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden durch den Rückflußkühler 60 ml 25proz. Natronlauge zugegeben und das freigesetzte Amin mittels Wasserdampf übergetrieben, bis 100 ml Destillat übergegangen sind.

Vom Destillat werden Zwischenverdünnungen hergestellt, so daß die Konzentration ungefähr 180 µg/10 ml entspricht (Ausgangslösung), bzw. zur Testung der einzelnen Kupplungskomponenten die reine Substanz (18 mg 3-, 2- oder 4-Chloranilin) in 1000 ml Wasser gelöst.

1.2. Kupplung mit K-Säure:

Zu 10 ml der Ausgangslösung wurden 1 ml 3proz. Salzsäure unter Umschütteln zugeetzt, nach jeweils 1 Minute 1 ml Natriumnitritbromidlösung (0,1% NaNO₂ + 5% NaBr), 0,5 ml 10proz. Sulfaminsäurelösung, 0,5 ml 1proz. 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäurelösung und 6 ml gesättigter Natriumazetatlösung.

pH-Wert 5,8. Rotvioletter Farbstoff, der mittels Grünfilter (525 nm) gemessen wurde. Das Ausfärbemaximum trat nach 5 min ein und blieb über 60 min unverändert.

Die Messung wurde mit dem Lange-Kolorimeter, Modell UK VII S, nach der Kompensationsmethode gemessen. Von den erhaltenen Werten wurde jeweils der Blindwert abgezogen.

2. Kupplung mit anderen Komponenten (nach Diazotierung wie unter 1.2.)

Bei Kupplung mit:

0,5 ml 1proz. 8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure), die in 0,5proz. Salzsäure gelöst ist, wurden 10 ml gesättigter Natriumazetatlösung und 0,5 ml 2proz. Ascorbinsäurelösung zugefügt. pH-Wert 6,5. Roter Farbstoff (Grünfilter). Beständigkeit der höchsten Farbintensität: 10 min (mit allmählicher Abweichung bis 30 min).

0,5 ml 1proz. 8-Amino-1-naphthol-5,7-disulfonsäure (Chicagosäure) wurden 10 ml gesättigter Natriumazetatlösung zugesetzt: pH-Wert 6,1–6,2. Roter Farbstoff (Blaufilter = 400 nm). Beständigkeit: 15 min.

0,5 ml 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure (Gammensäure) — 1 g/100 ml Methanol — wurden 5 ml ges. Natriumazetatlösung verwendet: pH-Wert 5,8. Roter Farbstoff (Grünfilter). Das Farbmaximum wurde nach 2 min erreicht, blieb bis zu 15 min konstant und fiel dann ab.

1,3-Diaminobenzol wurden zur Ausgangslösung 3 ml 3proz. Salzsäure, wie unter 1.2 angegeben Natriumnitritbromid- und Sulfaminsäurelösung, 0,5 ml 0,5proz. 1,3-Diaminobenzollösung und 2,5 ml gesättigter Natriumazetatlösung gegeben. pH-Wert 5,4. Oranger Farbstoff (Blaufilter = 400 nm). Die höchste Farbintensität wurde nach 4 min erreicht, sie blieb 12 min beständig und fiel dann allmählich ab.

1,3-Diaminobenzollösung hält sich nur 8 Stunden, sie muß jedes Mal frisch bereitet werden.

Bernburg, Institut für Naturwissenschaften der Hochschule für Landwirtschaft.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1965.