

## Zum Nachweis von Thiophosphorsäurederivaten und ähnlichen Verbindungen auf Chromatogrammen

Stark schwefelsaure Perjodatlösungen greifen viele organische Substanzen unter Jodabscheidung an<sup>1</sup>. Ein Gemisch von Perchlor- und Perjodsäure wird zur nassen Veraschung organischer Stoffe empfohlen<sup>2</sup>. Wir fanden, dass derartige Perjodsäuregemische mit gewissen S-haltigen Verbindungen besonders rasch reagieren und dass

TABELLE I

NACHWEISGRENZEN AUF CHROMATOGRAPHIEPAPIER

No.	Substanz	$HClO_4/H_5IO_6$		$I_2/NaN_3$	
		$\mu g$ Subst.	$\mu g$ S od. Se	$\mu g$ Subst.	$\mu g$ S od. Se
1	$(MeO)_3PS$	5	1	**	**
2	$(MeO)_2P(O)(SMe)$	25	5	50**	10**
3	$(EtO)_3PS$	5	1	1	0.2
4	$(EtO)_2P(O)(SEt)$	30	5	70	11
5	$(EtO)_2P(S)H$	5	1	**	**
6	$(EtO)_2P(S)(SH)$	2	0.7	5	2
7	$(EtO)_2P(S)Cl$	20	3.4	**	**
8	$(EtO)P(S)(NEt_2)F$	20	3.2	40	6.4
9	$(EtO)P(S)(NEt_2)_2$	***	***	20	2
10	$F(Et_2N)(S)P-O-P(O)(NEt_2)F^4$	30	3	30	3
11	$E6o_5$	200	22	180	20
12	$Et-P(S)(OEt)_2$	5	1	16**	3**
13	$Me_2(S)P-P(S)Me_2$	1.4	0.5	1	0.3
14	$HS-CH_2COOH$	3	1	0.5	0.2
15	$S=C(NH_2)_2$	1	0.4	0.1	0.04
16	$CH_2=CH-CH_2-NH-C(S)-NH_2$	2	0.5	0.04	0.01
17	Thiophen	***	***	*	*
18	2-Amino-4-methyl-thiazol	***	***	*	*
19	$C_6H_9NS_3$ Fp. 144 <sup>o5</sup>	0.7	0.4	0.2	0.1
20	$C_6H_9NS_3$ Zers. P. 290 <sup>o5</sup>	3	1.5	100	50
21	$(EtO)_3PSe$	2	0.7	10	3
22	$(CH_2SeCN)_2$	***	***	***	***
23	$KSeCN$	0.6	0.3	8	4
24	S elementar	***	***	***	***
25	$SCN^-$	0.6	0.3	10	5.5
26	$S_2O_3^{2-}$	1	0.6	0.08	0.05
27	$PSO_3^{3-}$	0.6	0.2	0.2	0.06

\* Nicht untersucht.

\*\* Wegen leichter Flüchtigkeit schlecht vergleichbar.

\*\*\* Keine Reaktion.

Et = Äthyl; Me = Methyl.

sich die Jodabscheidung dabei als empfindlicher Nachweis z.B. in der Papierchromatographie eignet. Hierzu werden die u.U. noch feuchten Chromatogramme mit Perchlorsäure-Perjodsäure nach SMITH UND DIEHL<sup>2</sup> besprüht und sofort in 5 %ige Stärkelösung gebracht, um die Zerstörung des Papiers zu verhindern und die zunächst je

nach Art und Menge der Substanz gelben bis unsichtbaren Flecke blau auf weissem Grunde auszufärben. Auf Dünnschichtchromatogrammen lassen sich die Verbindungen unter Verzicht auf die Behandlung mit Stärkelösung als gelbe Flecke erkennen.

Ursprüngliche Absicht war der Nachweis von Thiophosphorsäurederivaten, die den üblichen Nachweisreaktionen wegen relativ hoher Flüchtigkeit und geringer Hydrolysegeschwindigkeit schlecht zugänglich sind. Die beiläufige Überprüfung weiterer, auch phosphorfreier Thio- und Selenverbindungen zeigte, dass die Reaktion auf andere Stoffgruppen übertragbar ist. Wir ermittelten ungefähr die Substanzmengen in  $\mu\text{g}$ , die sich bei Flecken von 8 bis 12 mm Durchmesser auf normalen Chromatographiepapieren noch deutlich sichtbar machen lassen (s. Tabelle I). Zu Vergleichszwecken untersuchten wir die Verbindungen auch nach dem auf der Jod-Azid-Reaktion beruhenden Verfahren von FISCHER UND OTTERBECK<sup>3</sup>. Das Perjodsäure-Verfahren bietet den Vorteil einfacher Handhabung und scharf gezeichneter Flecke.

Herrn Dipl.-Chem. C. STÖLZER danken wir für das Überlassen einiger Substanzen und wertvolle Hinweise.

*Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie  
der Technischen Hochschule, Dresden (Deutschland)*

H. PETSCHIK  
E. STEGER

<sup>1</sup> L. ROSENTHALER, *Pharm. Ztg. ver. Apotheker-Ztg.*, 104 (1959) 1022.

<sup>2</sup> G. F. SMITH UND H. DIEHL, *Talanta*, 4 (1960) 185.

<sup>3</sup> R. FISCHER UND N. OTTERBECK, *Sci. Pharm.*, 27 (1959) 1.

<sup>4</sup> C. STÖLZER UND A. SIMON, *Naturwiss.*, 46 (1959) 377.

<sup>5</sup> M. THIEL, F. ASINGER, K. SCHMIEDEL, H. PETSCHIK, R. HABERL UND O. HROMATKA, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 473.

Eingegangen den 22. Juni 1961

*J. Chromatog.*, 7 (1962) 135-136

#### NEW BOOKS

*Gas Chromatography*, by D. AMBROSE AND BARBARA A. AMBROSE, George Newnes, Ltd., London, 1961, 220 pages, 98 illus., price 40 s.

*Hauptkatalog 5: Chemikalien, Analysen-Reagenzien, Wissenschaftliche Präparate*, Fluka AG, Buchs, S.G., Switzerland, 1961, xiv + 386 pages.

Lists 8500 research chemicals including many special products for chromatography.