

CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG EINFACHER ALIPHATISCHER THIOPHOSPHORSÄUREESTER MITTELS DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

H. PETSCHIK UND E. STEGER

*Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie,
Technische Universität, Dresden (Deutschland)*

(Eingegangen den 9. März 1962)

Bei Untersuchungen zur Bildungsweise von Thiophosphorsäureestern benötigten wir eine schonende, rasche und wirksame Trennmethode für diese relativ leicht flüchtigen Substanzen. Die ausgewählten Modellester erwiesen sich ausser der sauren Verbindung $(C_2H_5O)_2PSSH$ wie viele Phosphatinspektizide als stark hydrophob und wanderten selbst auf mit Dimethylformamid imprägniertem Papier in die Nähe der Laufmittelfront. Alkohole und Wasser im Laufmittel wollten wir möglichst vermeiden, deshalb kam eine Umkehrung der Phasen nicht in Frage¹. Bei der Gaschromatographie, wie sie für derartige Zwecke bereits von CADOGAN und Mitarbeitern² benutzt wird, werden die Substanzen thermisch belastet.

Die Dünnschichtchromatographie ist inzwischen zur Trennung von Phosphatinspektiziden³ und für deren Abbauprodukte⁴ verwendet worden. Das Verfahren schien im Hinblick auf die Flüchtigkeit der Substanzen besonders vorteilhaft durch die wesentliche kürzere Laufzeit und durch die grössere Kapazität der Schicht gegenüber normalen Chromatographiepapieren. Nach Vorversuchen über das Schichtmaterial benutzten wir Aluminiumoxid als Adsorbens und das schon von MEINHARD UND HALL⁵ verwendete Bindemittel Stärke. Diese Autoren verkleisterten die Stärke vor dem Aufstreichen. KIRCHNER, MILLER UND KELLER⁶ beschrieben derartige Schichten als unterschiedlich aktiv je nach Trocknungsart und Verweildauer an atmosphärischer Luft; STAHL⁷ dagegen fand sie bei sehr unterschiedlicher Trocknungsart mit Kieselsäure als Adsorbens als gleich aktiv wie dasselbe SiO_2 ohne jedes Bindemittel.

Wir mischten Stärke und Adsorbens wie SEILER⁸ trocken miteinander, rührten mit Wasser an, liessen aber die aufgetragene Schicht nicht vor dem Aktivieren antrocknen, sondern brachten sie nass in einen vorher auf 120° geheizten Trockenschrank. Auf diese Weise verkleistert anscheinend die Stärke noch, ehe das Wasser vollständig verdampft ist, und man erhält prächtige harte Schichten. Sie lassen sich mit Bleistift beschriften und verlieren nur wenig an Aktivität selbst bei längerem ungeschützten Liegen an der Luft. Beim Sichtbarmachen der Ester in der von uns⁹ beschriebenen Weise mit Perchlor- und Perjodsäure braucht die besprühte Platte nur in Wasser gebracht zu werden, und es erscheinen blaue Flecke (anstatt der wesentlich schlechter sichtbaren Jodabscheidungen). Anschliessend kann man die Platten an der Luft trocknen lassen. Sie bleichen etwas aus, kräftige Färbungen bleiben jedoch noch wochenlang erkennbar.

Die Leistungsfähigkeit der Methode sei an drei Beispielen demonstriert.

(1) Die Trennung der von KABATSCHNIK UND MASTRUKOWA¹⁰ als Einwirkungsprodukte des Äthylalkohols auf niedere Phosphorsulfide festgestellten drei Ester $(C_2H_5O)_2PSSH$, $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$ und $(C_2H_5O)_2PSH$ ist leicht möglich (Fig. 1).

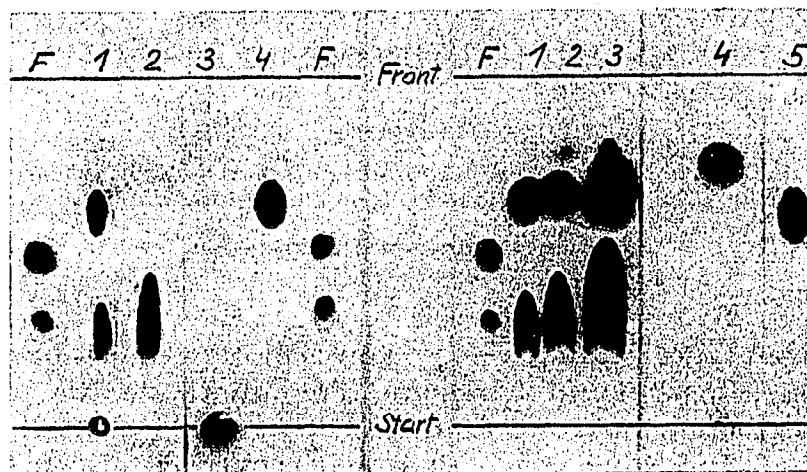


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. Laufmittel *n*-Heptan-Aceton (10:1, v/v); Strecke Start-Front 14 cm; Laufzeit 12 Min. F = Testfarbstoffe; unterer Fleck Sudanrot G, oberer Fleck Buttergelb. 1 = Gemisch; 2 = $(C_2H_5O)_2PSH$; 3 = $(C_2H_5O)_2PSSH$; 4 = $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$.

Fig. 2. Laufmittel *n*-Heptan-Aceton (10:1, v/v); Strecke Start-Front 14 cm; Laufzeit 12 Min. F = Testfarbstoffe; unterer Fleck Sudanrot G, oberer Fleck Buttergelb. 1, 2, 3 = das fragliche $(C_2H_5O)_2PO(SC_2H_5)$ in verschiedenen Mengen aufgetragen; 4 = $(C_2H_5)_2S$; 5 = $(C_2H_5O)_3PS$.

(2) Das Chromatogramm eines zweifelhaften Präparates, bezeichnet als Triäthylthiolphosphat, Kp. bei $115^\circ/18-20$ mm Hg (Fig. 2), gewonnen analog zur Vorschrift von HILGETAG UND TEICHMANN¹¹ für den entsprechenden Methylester aus äthanolischer Natronlauge, Phosphorthiochlorid und Diäthylsulfat, zeigt ausser dem

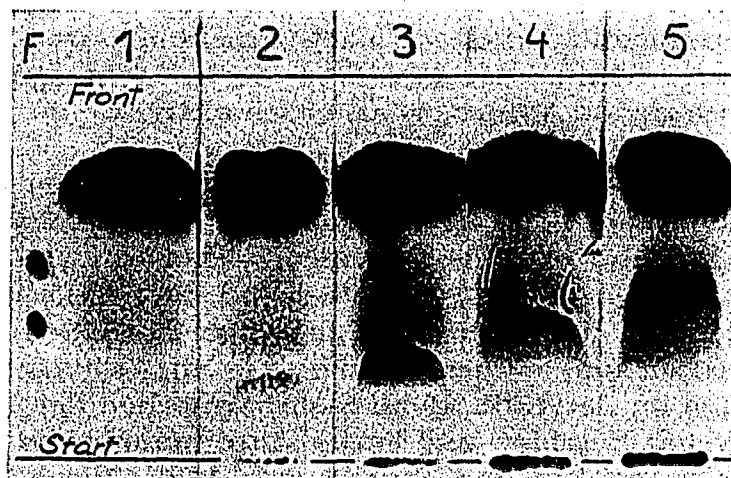


Fig. 3. Laufmittel *n*-Heptan-Aceton (10:1, v/v); Strecke Start-Front 14 cm; Laufzeit 12 Min. F = Testfarbstoffe; unterer Fleck Sudanrot G, oberer Fleck Buttergelb. 1 = $C_2H_5PS(OC_2H_5)_2$ vor dem Erhitzen; 2, 3, 4, 5 = Proben, die nach 1, 2, 3, 4 Stunden Kochen der Substanz mit dem gleichen Volumen C_2H_5I entnommen wurden.

langgezogenen Hauptfleck zwei Verunreinigungen an. Die am weitesten gewanderte Substanz dürfte Diäthylsulfid sein, ihr folgt mit kurzem Abstand Triäthylthionophosphat. Bei der Beurteilung der Flecke muss man beachten, dass der Thiolester bedeutend schlechter auf das Sprühreagenz anspricht als der entsprechende Thionoester⁹.

(3) Die Isomerisierung des Diäthylesters der Äthylthionophosphonsäure kann leicht sichtbar gemacht werden (Fig. 3). KABATSCHNIK UND MASTRUKOWA¹² erhielten den entsprechenden Thiolester in 33 % Ausbeute nach dreistündigem Erhitzen der Thionoverbindung mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 140–150°. Wir kochten ein Gemisch gleicher Volumina Thionoester und Äthyljodid am Rückfluss und entnahmen stündlich eine Probe. Man erkennt deutlich die Zunahme der Flecke am Start (Triäthylsulfoniumjodid) und darüber (Thiolester). Bei diesem Versuch wurde (im Hinblick auf quantitative Auswertung) viel mehr Substanz als sonst aufgetragen: pro Platte 20 μ l Gemisch, entsprechend etwa 10 mg Ester.

Über weitere Versuche und unsere Folgerungen berichten wir an anderer Stelle.

EXPERIMENTELLES

Herstellung der Dünnschicht

Glasplatten gleicher Dicke (20 cm lang, 4 bzw. 6 cm breit) werden auf eine etwa 18 cm breite Gummiplatte aufgelegt und mit einem nach MACHATA¹³ hergestellten Gerät bestrichen (Schichtdicke 1/4 mm). Nach kurzer Übung erhält man damit durchaus zufriedenstellende Schichten.

1.5 g Weizenstärke und 28.5 g Aluminiumoxid werden im Mörser gut verrieben und danach mit destilliertem Wasser versetzt, bis ein dünner Brei entsteht. Die gut durchgerührte Masse wird in den Streicher gefüllt und sofort verstrichen. Die nötige Wassermenge schwankt etwas je nach Herkunft des Al_2O_3 . Die Platten für die Abbildungen wurden mit einem Al_2O_3 der Firma Merck, Darmstadt hergestellt, dessen wässriger Auszug schwach alkalisch reagierte. Für 30 g Gemisch benötigten wir 35 ml Wasser und erhielten daraus etwa 900 cm^2 bestrichene Fläche.

Unmittelbar nach dem Streichen legt man die Platten für eine Stunde in den auf 120° vorgeheizten Trockenschrank. Bei nur 100° Trockentemperatur können die Schichten bereits bis zur Unverwendbarkeit lose sein.

Aktivität der Dünnschicht

Zum Vergleich mit anderen Schichten trennten wir nach dem Vorschlag von STAHL¹⁴ ein Testfarbstoffgemisch mit Benzol als Laufmittel. Bei einer Strecke Start-Front von 10 cm (durchlaufen in 8 Min) zeigten die Flecke folgende R_F -Werte: 0.38 (Indophenol), 0.51 (Sudanrot G) und 0.70 (Buttergelb).

Die verhältnismässig geringe Aktivitätsabnahme der Schicht bei längerem Lagern an Luft ohne Feuchtigkeitsabschluss wird deutlich, wenn man die Lage der Farbflecke auf den Abbildungen vergleicht. Die Schicht für Fig. 3 lag vor Gebrauch 20 Stunden lang ungeschützt im Zimmer, für die Fig. 1 und 2 dienten frisch hergestellte und eben ausgekühlte Platten.

Laufmittel

Nach zahlreichen Vorversuchen fanden wir ein Gemisch von *n*-Heptan + Aceton 10 + 1 (Volumteile) für unsere Bedürfnisse gut geeignet. Dieses Laufmittel trennt Indophenol und Sudanrot G nur schlecht (blauer Fleck sitzt unmittelbar oberhalb des roten), deshalb verwendeten wir nur noch Buttergelb und Sudanrot G als Testfarbstoffe. Der Acetongehalt des Laufmittels sinkt bei Gebrauch ab, die Farbstoffflecke nähern sich dem Start. Filtrierpapierstreifen an der Wandung beschleunigen die Sättigung der Kammeratmosphäre mit den Dämpfen der Laufmittel.

Bei allen Versuchen bewegte sich das Laufmittel aufsteigend.

Sichtbarmachen der Flecke

Sprühreagenz: 10 g H_5IO_3 p. a. in 100 ml 70 %iger $HClO_4$ p. a. lösen, dazu einige mg V_2O_5 . Vor Gebrauch kurz aufschütteln.

Das Gemisch ist äusserst aggressiv und hat für flüchtige Substanzen den grossen Vorteil, dass man die Chromatogramme noch laufmittelfeucht damit ansprühen kann. Gleichzeitig mit dem Sichtbarmachen beginnt der Abbau der Ester zum Phosphat. Die weitere Einwirkung des Gemisches im Sinne von SMITH UND DIEHL¹⁵ zur Nassveraschung bereitet unmittelbar die quantitative Bestimmung des Phosphors in den Flecken vor.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trennung organischer Phosphorschwefelverbindungen durch Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid mit etwas Stärke als Bindemittel wird beschrieben. Die angegebenen Beispiele sind von Reaktionsgemischen genommen, die bei der Herstellung der Ester von Thiosäuren des Phosphors auftreten.

SUMMARY

The separation of organic phosphorus sulphur compounds by thin-layer chromatography on alumina with some starch is described. Examples are taken from reaction mixtures occurring in the preparation of phosphorus thioesters.

LITERATUR

- ¹ I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Band I, VEB Verlag G. Fischer, Jena, 1958, S. 109.
- ² A. J. BURN, J. I. G. CADOGAN UND H. N. MOULDEN, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5542, und vorhergehende Arbeiten bis einschliesslich Teil V.
- ³ J. BÄUMLER UND S. RIPPSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1162.
- ⁴ R. FISCHER UND W. KLINGELHÖLLER, *Arch. Toxicol.*, 19 (1961) 119.
- ⁵ J. E. MEINHARD UND N. F. HALL, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 185.
- ⁶ J. G. KIRCHNER, I. M. MILLER UND G. J. KELLER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 420.
- ⁷ E. STAHL, *Pharmazie*, 11 (1956) 633.
- ⁸ H. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1753.
- ⁹ H. PETSCHIK UND E. STEGER, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 135.
- ¹⁰ M. I. KABATSCHNIK UND T. A. MASTRUKOWA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1952) 727.
- ¹¹ G. HILGETAG UND H. TEICHMANN, *J. prakt. Chem.*, [4] 8 (1959) 121.
- ¹² M. I. KABATSCHNIK UND T. A. MASTRUKOWA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1953) 163.
- ¹³ G. MACHATA, *Mikrochim. Acta*, (1960) 79.
- ¹⁴ E. STAHL, *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323.
- ¹⁵ G. F. SMITH UND H. DIEHL, *Talanta*, 4 (1960) 185.