

Bestimmung von O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphat in technischen Produkten nach vorhergehender Abtrennung der Begleitstoffe mittels Dünnschichtchromatographie

Das O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphat (I) gehört zu den neuzeitlichen Insektiziden mit niedriger Toxizität gegen Warmblüter¹ und ist unter der Bezeichnung "Verbindung 009"², Sumithion³ und Bayer 41831 bekannt.

Je nach der Technologie der Herstellung kann das technische Produkt ausser (I) noch Begleitverbindungen enthalten, wie: O-Methyl-O,O-di-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphat (II), O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphat (III), 3-Methyl-4-nitrophenol (IV), O-Methyl-O,O-di-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphat (V), gegebenenfalls S-Alkyl-isomere des Hauptbestandteils (I).

Ähnlich dem Parathion⁴⁻⁶ sind die Stoffe (I-V) polarographisch aktiv. In der für die Polarographie bestimmten Lösung (enthaltend 40 % Methylalkohol und 60 % Sörensen'sche Boratpufferlösung mit pH 9.2, zusätzlich 0.02 % Gelatine) ergeben sie gut entwickelte Stufen. Die Halbstufenpotentiale weisen gegen die gesättigte Kalomel-elektrode in diesem Medium folgende Werte auf: (I) — 0.69 V; (II) — 0.65 V; (III) — 0.68 V; (IV) — 0.98 V; (V) — 0.64 V. Aus diesen Werten für die Halbstufenpotentiale geht hervor, dass eine direkte polarographische Bestimmung von (I) durch die Ko-inzidenz der Stoffe (II), (III) und (V) verzerrt wird. Die Bestimmung von (I) wird durch (IV) nicht gestört. Dies ermöglicht die polarographische Verfolgung der Hydrolyse von (I) in einem gepufferten alkalischen Medium gemäss dem Sinken des Grenzstroms von (I). Wir haben festgestellt, dass eine Hydrolyse von (I) im Grundelektrolyten praktisch nicht in Betracht kommt.

Da, wie erwähnt, eine direkte polarographische Bestimmung von (I) durch die Anwesenheit der Stoffe (II), (III) und (V) verzerrt wird, haben wir den Gehalt an (I) indirekt polarographisch in der Weise bestimmt, dass wir die Begleitstoffe vorher chromatographisch auf einer Schicht, bestehend aus SiO₂ ("Siloxyl"®), unter Verwendung eines Gemisches aus Petroläther (Kp. 60–80°) mit einem Gehalt an 1.4 Vol.-% Aceton abgetrennt haben. Die Sichtbarmachung der abgetrennten Verbindungen wurde im U.V.-Licht einer Quecksilberdampfentladungsröhre (Philips Philora HPW 125 W) vorgenommen. Die abgegrenzten Flecke der Begleitstoffe haben wir mittels Vakuum in ein vorbereitetes Saugröhrchen, das nachher als Kolonne dient, abgesaugt⁸, mit 4 ml Methanol eluiert und mit dem Grundelektrolyten auf 10 ml ergänzt, worauf wir nach Entfernung des Sauerstoffs die Kurve der Begleitverbindungen im technischen Produkt registriert haben. Unter denselben Bedingungen haben wir die Kurve des technischen Produkts direkt, ohne einer vorhergehenden chromatographischen Abtrennung der Begleitstoffe, registriert. Nach dem Abrechnen der Stufenhöhen des direkt registrierten technischen Produkts haben wir mit Hilfe eines Standards von (I) den prozentuellen Gehalt an (I) ausgewertet. Diese Methode wurde unter Verwendung künstlicher Gemische dieser Stoffe experimentell nachgeprüft. Der relative Fehler bei 5 Bestimmungen überschreitet nicht $\pm 2\%$. Das in der angeführten Weise analysierte technische Produkt wurde gleichzeitig mittels der Methode der Isotopenverdünnung ausgewertet. Für die Isolierung des reinen verdünnten radioaktiven [³⁵S]-O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphats haben wir die rasche präparative Dünnschichtchromatographie herangezogen, wie vorher erwähnt, nur in 10-fach

grösseren Mengen. Das Standard- ^{35}S -(I) haben wir durch Mikrosynthese hergestellt, und zwar unter Reaktionsbedingungen gemäss², und dieses mittels präparativer Papierchromatographie im System Olivenöl-Essigsäure⁹ gereinigt. Der Hexanextrakt von ^{35}S -(I) wurde mit dem gleichen Volumen Acetonitril¹⁰ durchgeschüttelt. Das ^{35}S -(I) verblieb im Acetonitril, das Öl in der Hexanschicht. Der radiometrisch ausgewertete Verteilungskoeffizient von (I) im System Acetonitril-Hexan weist den Wert von 38 auf. Die Ergebnisse der Methode der Isotopenverdünnung unterscheiden sich von dem Durchschnittswert der polarographischen Bestimmung desselben Produkts im Rahmen der Fehler der polarographischen Methode.

Die Quantitativität des Absaugens des Adsorbens von der Oberfläche der Glasplatte haben wir mit Hilfe des ^{35}S -(I) untersucht. Dabei haben wir festgestellt, dass auf der abgesaugten umgrenzten Stelle des Fleckens nur 0.2 % der ursprünglichen Aktivität zurückbleibt. Den Verlauf des Eluierens aus der SiO_2 -Säule haben wir radiometrisch untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass sich der Hauptanteil der Aktivität in dem ersten ml Methanol vorfindet, dagegen konnte im vierten ml keinerlei Aktivität mehr gemessen werden. Unter Zuhilfenahme der durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigten Standardstoffe (I, II, III, IV) vermochten wir die Anwesenheit dieser Stoffe im technischen Produkt zu identifizieren. Beim Chromatographieren des technischen Produkts beobachteten wir einen wenig intensiven Flecken (R_F 0.86), der nicht identifiziert wurde. Er kommt wahrscheinlich irgendeinem der S-Alkyl-isomeren zu.

Die R_F -Werte von (I, II, III, IV) im angeführten System sind die folgenden: (I) 0.71; (II) 0.36; (III) 0.06; (IV) 0.16.

Die Dünnschichtchromatographie als eine rasche Separationsmethode weist im Vergleich mit der Papierchromatographie eine Reihe von Vorteilen auf¹¹. Im gegebenen Fall ist es möglich, diese Methode in geeigneter Weise beim Studium der Stabilität von (I) im U.V.-Licht und der thermischen Zersetzung zu benutzen.

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
Bratislava (Tschechoslowakei)

JOZEF KOVÁČ

¹ J. DRÁBEK UND Š. TRUČLIK, *Tschech. Pat.*, 89,124 (1957).

² S. GAHÉR, J. DRÁBEK UND E. HOLBOVÁ, *Sbornik Prac. Forschungs-Inst. Agrochem. Technol. (Bratislava)*, 1 (1960) 91.

³ Sumitomo Chem. Comp. (Osaka), *Französ. Pat.*, 1,266,417 (1961).

⁴ C. V. BOWEN UND F. I. EDWARDS, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 706.

⁵ Gy. JOSEFOVITS UND G. PRIVITZER KATALIN, *Magy. Kem. Folyóirat*, 59 (1953) 161.

⁶ J. KOVÁČ, *Chem. Zvesti*, 8 (1954) 590.

⁷ R. NÁDVORNÍK UND E. FEDOR, *Tschech. Pat.*, 85,674 (1954).

⁸ Ž. PROCHÁDZKA, *Chem. Listy*, 55 (1961) 974.

⁹ V. BÁTORA, *Dissertation*, Forschungsinstitut f. agrochem. Technologie, Bratislava, 1956.

¹⁰ L. R. JONES UND J. A. RIDDICK, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 569.

¹¹ E. STAHL, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 646.

Eingegangen am 20. November 1962