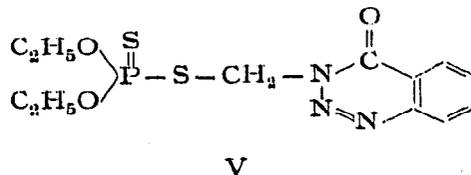
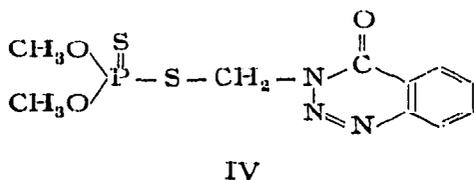
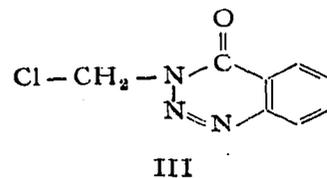
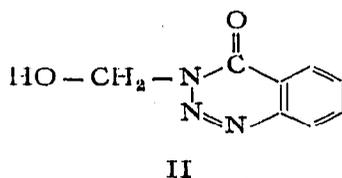
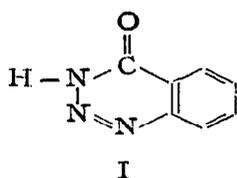


Dünnschichtchromatographischer Nachweis von störenden Verbindungen in der Bestimmung des Dimethyl-dithiophosphorsäureesters des N-Methyl-benzazimids

Die von MEAGHER und Mitarbeitern¹ veröffentlichte Methode zur Bestimmung von Rückständen des Dimethyl-dithiophosphorsäureesters des N-Methyl-benzazimids, ein Pflanzenschutzmittel welches unter den Namen Gusathion, Cotnion, Guthion im Handel bekannt ist, wurde mit Erfolg auch von andere Autoren^{2,3} angewandt. Die Methode (Zersetzung des Wirkstoffes mit 1 N NaOH zum Natrium-anthranilat, Ansauerung mit HCl, Diazotierung, Verkupplung mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin-dihydrochlorid und kolorimetrische Bestimmung des gebildeten Farbstoffes) ist auch zur Bestimmung des Wirkstoffes in formulierten Produkten mit sehr gut reproduzierbaren Resultaten anwendbar.

MEAGHER und Mitarbeiter¹ geben an, dass in der Rückstandsanalyse die eventuellen Abbaustoffe wie das Benzazimid (4-Oxo-3-H-1,2,3-benzotriazin) (I), das Hydroxymethyl-benzazimid (4-Oxo-3-hydroxymethyl-1,2,3-benzotriazin) (II), keine interferierende Wirkung in der Bestimmung haben. Bei der Untersuchung des Verhaltens anderer Benzazimid-Derivaten konnten wir feststellen dass im Falle des Chlormethyl-benzazimids (4-Oxo-3-chlormethyl-1,2,3-benzotriazin) (III), welches unter Umständen als Begleitstoff auftreten kann, eine interferierende Wirkung vorliegt: zum Unterschied vom Hydroxymethyl-benzazimid (II) und dem Benzazimid (I),



wird das Chlormethyl-Derivat (III) von 1 N NaOH in den Bedingungen der MEAGHER'schen Arbeitsvorschrift, zum Anthranilat zersetzt und somit bewirkt seine Gegenwart erhöhte Resultate in der Bestimmung des Wirkstoffes. Den Nachweis dieses eventuellen Begleitstoffes, wie auch anderer Begleitstoffe des Pflanzenschutzmittels konnten wir dünnschichtchromatographisch erbringen. Bei der Verwendung des von BÄUMLER UND RIPPSTEIN⁴ für Thiophosphorsäureester vorgeschlagenen Fließmittels (Hexan-Aceton (4:1)) gelang es uns eine zufriedenstellende Auftrennung eines von uns dargestellten Gemisches des Wirkstoffes und der eventuellen Begleitstoffe zu erzielen. Mit dem gleichen Fließmittel wird unterschieden, wie auf Grund von der Mitteilungen von BÄUMLER UND RIPPSTEIN⁴ auch zu erwarten war, der Dimethyl-dithiophosphorsäureester (IV) vom Diäthyl-dithiophosphorsäureester (V) des N-Methyl-benzazimids, also das Methyl- vom Äthyl-Derivat des Wirkstoffes,

welche ebenfalls als Störstoffe, einer bei der kolorimetrischen Bestimmung des andern¹, auftreten können.

Wir verwendeten mit Kieselgel G beschichtete Platten. Zum Sichtbarmachen der Wirkstoffe und eventuellen Begleitstoffe wurden die Platten nach einer Laufzeit von 45 Min. getrocknet und mit N-Phenyl-2-naphthylamin⁵⁻⁸, oder, nach entsprechender Vorbehandlung, mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid^{1,9} besprüht. Diese Reaktion liefert, für sämtliche besprochene Verbindungen, rotviolette bzw. intensiv violette Flecken. Das Benzazimid (I) und das Hydroxymethylbenzazimid (II) welche bei der kolorimetrischen Bestimmung des Wirkstoffes nicht stören, werden auf der Platte, unter den härteren Bedingungen der grossen NaOH-Konzentration und Hitze, unter Aufspaltung des Benzazimid-Ringes, ebenfalls zu Anthranilsäure zersetzt und sind aus diesem Grunde in obiger Weise anfärbbar.

Das Methyl- (IV) und Äthyl-Derivat (V) des Wirkstoffes können, zwecks besserer Differenzierung, ausser ihren R_F -Werten, auch auf anderer Weise von den Benzazimid-Derivaten (I, II und III) unterschieden werden. Zu diesem Zweck werden die zu untersuchenden Stoffe in zwei identischen Gruppen, jede auf einer Hälfte einer 20 × 20 cm Platte aufgetragen. Die Vorbehandlung ist identisch für die ganze Platte zwecks Anfärbung nach Variante II (siehe unten), bis nach dem Besprühen mit 3 N HCl. Die Benzazimid-Derivate (I, II und III) liegen dann als Anthranilsäure vor, die Wirkstoffe (IV) und (V) als ein Gemisch von Anthranilsäure und Dimethyl- oder Diäthyl-dithiophosphorsäure und sind somit zu dem von FISCHER UND KLINGELHÖLLER^{10,11}, zwecks toxikologischem Nachweis, benütztem Spaltstück gebracht worden.

Wenn wir nun auf der einen Hälfte der Platte (während die andere Hälfte mit einer Glasscheibe geschützt ist) die Behandlung, nach Vorschrift, mit NaNO₂ und N-Naphthyl-äthylendiamindihydrochlorid fortsetzen und dann die andere Hälfte mit dem von FISCHER UND KLINGELHÖLLER vorgeschlagenem Reagens (3 % Natriumazid in einer N/10 Jodlösung) behandeln, erscheinen auf der einen Hälfte die intensiven violetten Flecken sämtlicher Verbindungen auf weissem Grund und auf der zweiten Hälfte nur die weissen Flecken der schwefelhaltigen Wirkstoffe auf gelbem Grund.

Die R_F -Werte der verschiedenen Substanzen sind in der Tabelle I angegeben. Die Verbindungen (I) und (II) zeigen identische Werte. Da sie in der kolorimetrischen Bestimmung nicht stören, wurden keine weiteren Fließmittel zwecks Auf-

TABELLE I
 R_F -WERTE VON BENZAZIMID UND DERIVATEN

Substanz	R_F
4-Oxo-3-H-1,2,3-benzotriazin (I)	0.30 ± 0.03
4-Oxo-3-hydroxymethyl-1,2,3-benzotriazin (II)	0.30 ± 0.03
4-Oxo-3-chlormethyl-1,2,3-benzotriazin (III)	0.65 ± 0.04
Dimethyl-dithiophosphorsäureester des N-Methyl-benzazimids (IV)	0.44 ± 0.04
Diäthyl-dithiophosphorsäureester des N-Methyl-benzazimids (V)	0.56 ± 0.04

trennung untersucht. Es empfiehlt sich auf dem Chromatogramm Testsubstanzen parallel laufen zu lassen.

Praktische Durchführung

Es wurden Platten von 100 × 200 mm und 200 × 200 mm verwendet. Die Beschichtung erfolgte mit Kieselgel G nach Stahl (E. Merck, Darmstadt) mit einem Desaga-Streichgerät. Schichtdicke 0.25 mm. Fließmittel: Hexan-Aceton (4:1).

Variante I. Nach einer Laufzeit von 45–50 Min. wurden die Platten bei 70° getrocknet und mit N-Phenyl-2-naphthylamin besprüht (ca. 1 g N-Phenyl-2-naphthylamin werden in 5 ml Aceton gelöst und dann mit 40 ml Essigsäure 96 % und 15 ml HCl 30 % verdünnt).

Variante II. Nach obiger Laufzeit und Trocknen wurden die Platten mit 1 N NaOH besprüht, bei 70° getrocknet, mit 3 N HCl besprüht, bei 70° getrocknet, mit 0.2 %-iger Natriumnitritlösung in N/10 HCl besprüht, bei 60° getrocknet um schliesslich mit 0.2 % wässriger Lösung von N-Naphthyl-äthylendiamindihydrochlorid besprüht und angefärbt zu werden.

Die untere Nachweisgrenze für beide Anfärbungen ist 1–2 γ .

Sichtbarmachen der Thiophosphorsäureester mit Natriumazid. Nach Besprühen mit 3 N HCl (Variante II) und Trocknen bei 70° wird das Chromatogramm mit einer Lösung von 3 % Natriumazid in N/10 Jodlösung besprüht.

Die Autoren danken der Direktion der Makhteshim Chemical Works für die Erlaubnis zur Veröffentlichung und Herrn E. GLOTTER für die Einführung in die Dünnschichtchromatographie.

Makhteshim Chemical Works Ltd.
Beer-Sheva (Israel)

D. KATZ
I. LEMPERT

- ¹ W. R. MEAGHER, J. M. ADAMS, C. A. ANDERSON UND D. MACDOUGALL, *J. Agr. Food Chem.*, 8 (1960) 282.
- ² S. W. COX, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 44 (1961) 188.
- ³ S. W. COX, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 45 (1962) 406.
- ⁴ J. BÄUMLER UND S. RIPSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1162.
- ⁵ O. WOLLENBERG UND G. SCHRADER, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 41.
- ⁶ O. WOLLENBERG, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 581.
- ⁷ IWAO KAWASHIRO UND TAGEUCHI HIDENAGA, *Bull. Nat. Hyg. Lab.*, No. 76 (1958) 59.
- ⁸ ISAO SATO, *Kumamoto Med. J.*, 14 (1961) 1; *C.A.*, 55 (1961) 24904a.
- ⁹ *Chromatographie*, Firmenschrift E. Merck, S. 161.
- ¹⁰ R. FISCHER UND W. KLINGELHÖLLER, *Arch. Toxikol.*, 19 (1961) 119.
- ¹¹ R. FISCHER UND W. KLINGELHÖLLER, *Pflanzenschutz Ber.*, 11/12 (1961) 165.

Eingegangen den 12. August 1963