

solution de pentachlorure d'antimoine à 20 % dans le tétrachlorure de carbone, éventuellement suivie d'une deuxième pulvérisation d'acide sulfurique-paraformaldéhyde. Les taches sont alors très diversement colorées: orange à bleu-noir sur fond blanc.

Nous avons ainsi réussi à séparer les hydrocarbures suivants: pyrène, anthracène, acénaphène, octahydroanthracène, naphthalène (solvant: cyclohexane) (Fig. 2), et sur une autre plaque le chrysène, le rétène et le pimanthrène (solvant: cyclohexane-5 % acétate d'éthyle) (Fig. 3). Les  $R_F$  s'échelonnent de 0.15-0.60 avec des taches très nettes alors que sans complexant les produits donnent des  $R_F$  allant de 0.45-0.60.

Il est évident que les modalités d'application du principe décrit ici sont très variées, tant en ce qui concerne la technique d'imprégnation de la plaque que pour la nature de l'agent complexant utilisé.

*Institut de Chimie\**,  
Strasbourg (France)

M. FRANCK-NEUMANN  
P. JÖSSANG

<sup>1</sup> E. SONDHEIMER ET I. E. POLLAK, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 413.

<sup>2</sup> E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962, p. 40.

<sup>3</sup> J. HALMEKOSKI, *Suomen Kemistilehti*, 35 (1962) 39.

<sup>4</sup> G. PASTUSKA, *Anal. Chem.*, 179 (1961) 427.

<sup>5</sup> B. DE VRIES, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1049.

<sup>6</sup> L. J. MORRIS, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1238.

Reçu le 3 août 1963

\* 2, Rue Goethe, Strasbourg.

*J. Chromatog.*, 14 (1964) 280-283

## Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbicidwirksamer Verbindungen

Wir haben im Rahmen unserer analytischen Untersuchungen über Pesticide auch die Möglichkeiten des Nachweises, der Trennung und der Bestimmung herbicidwirksamer Verbindungen auf dünnschichtchromatographischem Wege geprüft. Die Arbeiten wurden vorerst mit *sym.*-Triazin-Derivaten und Phenoxyalkancarbonsäureester begonnen. Hierbei sollte vor allem die Leistungsfähigkeit der Methode gegenüber chemisch sehr ähnlichen Verbindungen untersucht werden.

### Triazine

In die Arbeit wurden folgende *sym.*-Triazine einbezogen: 2-Methoxy-4-äthylamino-6-isopropylamino- (Atraton), 2-Methoxy-4,6-bis-(isopropylamino)- (Prometon), 2-Methylmercapto-4,6-bis-(isopropylamino)- (Prometryn), 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)- (Simazin), 2-Chlor-4,6-bis-(isopropylamino)- (Propazin) und 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino- (Atrazin).

Als geeignetes Sprühreagenz für die O- und S-haltigen Verbindungen (Prometon, Atraton, Prometryn) erwies sich Dragendorffs-Reagenz nach MUNIER UND

*J. Chromatog.*, 14 (1964) 283-285

MACHEBOEUF<sup>1</sup>, das schon bei schwachem Besprühen der Platte orange-braune Flecken auf hellgelbem Grund hervorruft. Die Cl-haltigen Derivate werden erst nach dem Transparentsprühen als weisse Flecken sichtbar. Während mit diesem Reagenz für die O- und S-haltigen Verbindungen ausreichende Empfindlichkeiten erreicht werden, befriedigen diese bei den Cl-haltigen nicht. Eine bessere Empfindlichkeit für diese Gruppe ergibt sich bei Verwendung der Jodplateat-Lösung (modifiziert für Alkaloide und verschiedene Heterocyclen<sup>1</sup>), mit der man nach dem Besprühen bis zur Transparenz weisse Flecken auf kräftig rosafarbenem Untergrund erhält.

Liegen alle 6 Verbindungen im Gemisch vor, so hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Platte zuerst schwach mit Dragendorffs Reagenz und dann mit Jodplateat bis zur Transparenz zu besprühen. Ferner war eine neutrale 0.25 %ige  $KMnO_4$ -Lösung für alle sechs Triazine, besonders aber für Simazin recht brauchbar. Das  $AgNO_3$ -Phenoxyäthanol-Reagenz nach MITCHELL<sup>2</sup> kann ausser für Simazin und Atrazin<sup>3</sup> auch für Propazin und Prometryn benutzt werden. Nach unseren Erfahrungen eignet sich jedoch dieses Verfahren nur für Mengen über 5  $\mu g$ ; die untere Erfassungsgrenze konnte nicht genau festgelegt werden. Als wesentlich empfindlicher für die Cl-haltigen Triazin-Derivate zeigte sich dagegen die Sprühmethode mit 0.1 N  $AgNO_3$  in 3 N  $HNO_3$  (Nachbehandlung: 5 Min. bei 80°, 10–15 Stunden im Tageslicht). Die lange Entwicklungszeit, die auch durch U.V.-Bestrahlung nicht verkürzt werden kann, steht allerdings der Anwendung als Schnellmethode entgegen. In Tabelle I sind die unteren Erfassungsgrenzen zusammengestellt, die einwandfrei reproduziert werden konnten.

Eine befriedigende Trennung der sechs Triazin-Derivate wurde in einer Zweistufen-Entwicklung mit Chloroform-Diisopropyläther (3:2) erreicht (Fig. 1).

TABELLE I  
UNTERE ERFASSUNGSGRENZEN (IN  $\mu g$ )

	Dragendorff	Jodplateat	0.1 N $AgNO_3$ - 3 N $HNO_3$	0.25 % $KMnO_4$
Prometon	2.5	3.0	—	2.0
Atraton	2.0	10.0	—	2.0
Prometryn	1.0	2.0	—	1.0
Simazin	1.0	1.0	0.5	0.5
Atrazin	3.0	2.5	0.3	1.5
Propazin	1.5	1.0	0.1	1.5

Das in Pflanzenschutzmitteln zusammen mit Triazinen, z.B. neben Simazin angewendete 3-Amino-1,2,4-triazol kann ebenfalls mit Jodplateat sichtbar gemacht werden (Erfassungsgrenze: 0.25  $\mu g$ ). Es lässt sich im System Essigester-Methanol (4:1) von Simazin trennen. Beide Produkte können so z.B. in Handelspräparaten nachgewiesen werden.

#### Phenoxyalkancarbonsäureester

Von den "Phenoxyalkancarbonsäureestern" wurden folgende Derivate untersucht: 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure-hexylester (MCPA-hexyl) und -(2-butoxyäthyl)-ester (MCPA-butoxyäthyl),  $\alpha$ -(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-propionsäure-hexylester (MCPA-hexyl), -äthylester (MCPA-äthyl), -(2-butoxyäthyl)-ester (MCPA-butoxyäthyl)

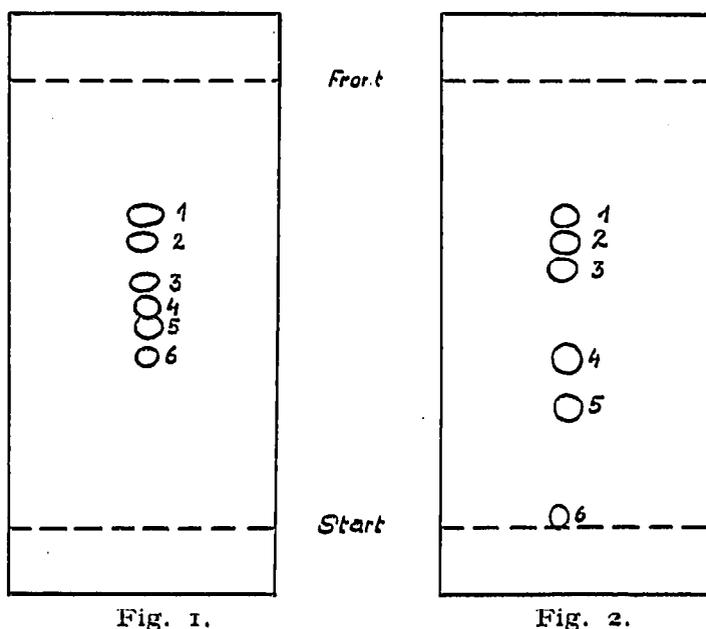


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. 1 = Prometryn; 2 = Propazin; 3 = Atrazin; 4 = Prometon; 5 = Simazin; 6 = Atraton. System Chloroform-Diisopropyläther (3:2), zwei Stufen.

Fig. 2. 1 = MCPP-hexyl; 2 = MCPA-hexyl; 3 = MCPP-äthyl; 4 = MCPP-butoxyäthyl; 5 = MCPA-butoxyäthyl; 6 = MCPP-hydroxybutyl. System Cyclohexan-Diisopropyläther (5:1), zwei Stufen.

und -(3-hydroxybutyl)-ester (MCPP-hydroxybutyl). Eine Trennung der sechs Verbindungen ist mit Cyclohexan-Diisopropyläther (5:1) bei zweistufiger Arbeitsweise im gleichen System möglich (Fig. 2). Im Gegensatz zur Triazingruppe verhalten sich die Ester einheitlich gegenüber den Detektionsmitteln. Die Flecken sind nach Besprühen mit Rhodamin B (0.5 % in Äthanol) im U.V.-Licht sichtbar; die Erfassungsgrenze (20  $\mu\text{g}$ ) ist jedoch völlig unbefriedigend. Sie kann aber durch Besprühen mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  (1:4) bis zur Transparenz und Nachbehandlung bei 105° auf 0.5  $\mu\text{g}$  pro Komponente gesenkt werden. Es entstehen braune bis violette Flecke.

Für alle beschriebenen Arbeiten wurden handgegossene Platten, 100 × 200 mm, mit 2 g Kieselgel G (Merck, nachgesiebt) pro Platte, luftgetrocknet, verwendet. Laufstrecke: 10 cm. Die manuelle Herstellung war bei dieser und geringerer Plattengröße (50 × 100 mm) notwendig, um gleichmässig ausgebildete Schichten mit reproduzierbarer Dicke zu erhalten. Die mit dem Desaga-Streichgerät (nach Stahl) hergestellten Schichten erfüllten diese Bedingungen nicht.

*Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,  
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung,  
Berlin-Dahlem (Deutschland)*

HANNS G. HENKEL  
WINFRIED EBING

<sup>1</sup> Anführbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie, Merck A.G., Darmstadt.

<sup>2</sup> L. C. MITCHELL, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 44 (1961) 643.

<sup>3</sup> A. MAJOR, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 45 (1962) 679.

Eingegangen den 26. August 1963