

## ZUR DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE VON ORGANOPHOSPHITEN

GÜNTHER NEUBERT

*Forschungslaboratorium der Deutschen Advance Produktion G.m.b.H., Marienberg über Bensheim (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. März 1965)

Im Verlauf der Synthese verschiedener Aryl- und Alkylphosphite ergab sich die Aufgabe, diese Verbindungen auf Reinheit zu prüfen. Die Dünnschichtchromatographie, die den Vorteil der schnellen Arbeitsweise mit grosser Empfindlichkeit und Trennschärfe vereint, schien hierfür besonders geeignet zu sein.

Während eine ganze Reihe von Arbeiten zur dünnschichtchromatographischen Trennung von Phosphorsäureestern publiziert wurden<sup>1-3</sup>, ist über das dünnschichtchromatographische Verhalten von Derivaten der Phosphorigen Säure, den Tri- und Di-alkyl(aryl)-phosphiten nichts bekannt. Eine Ausnahme bildet das Trimethyl- und Triäthylphosphit, das bei KLEMENT UND WILD<sup>4</sup> in Zusammenhang mit Thio- und Amidophosphorsäure-Derivaten eine kurze Erwähnung findet.

## EXPERIMENTELLER TEIL

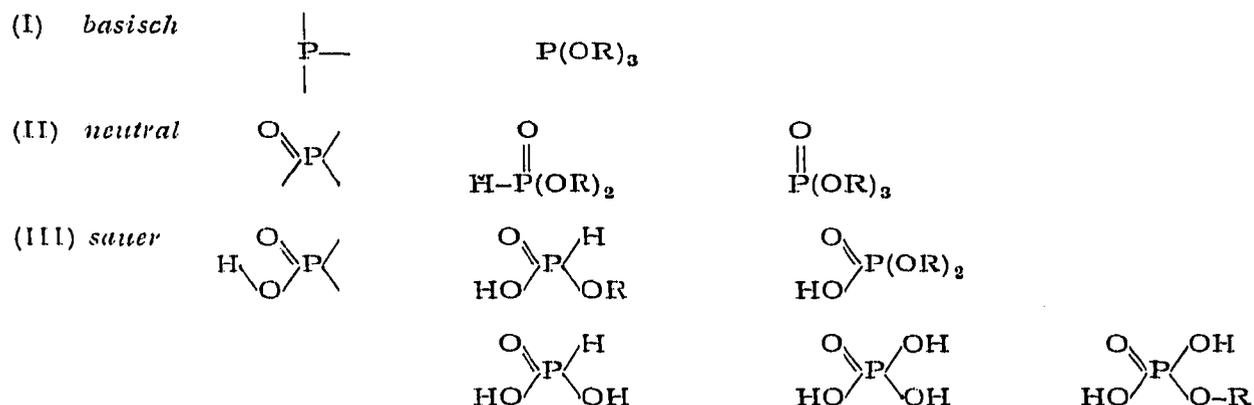
Die Arbeitstechnik entsprach der von STAHL<sup>5-8</sup> entwickelten und beschriebenen Methode unter Verwendung der durch die Firma Desaga, Heidelberg, in den Handel gebrachten Grundausrüstung. Als absorptiver Träger diente für alle Versuche Kieselgel G, das in einer konstanten Schichtdicke von 250  $\mu$  auf 20  $\times$  20 cm grosse Platten aufgetragen ist. Diese werden nach dem Antrocknen eine Stunde bei 110° aktiviert und sind nach dem Erkalten im Exsikkator luftgelagert. Die Abstände zwischen den einzelnen Startpunkten betragen 1.5 cm, die Bahnen sind durch Trennlinien abgegrenzt. Die Verbindungen sind in Diäthyläther gelöst; ihre Konzentration ist so gewählt, dass 0.01 ml immer 10  $\gamma$  Phosphor entsprechen.

Für alle Versuche dient Chloroform (p.a.) mit 5 % Aceton als Eluiermittel. Das Sprühmittel soll sowohl auf P(III)- als auch P(V)-Verbindungen mit genügender Empfindlichkeit ansprechen. Alkalisches Permanganat und Eisen(III)-chlorid/Kaliumferricyanid schieden daher von vornherein aus. Das von DOORN UND LOHSE<sup>9</sup> vorgeschlagene Kobaltchlorid ergab bei unseren Versuchen keine voll befriedigenden Ergebnisse. Das in den verschiedensten Modifikationen empfohlen Molybdatreagens erfordert bei Alkylphosphiten ein wiederholtes Entwickeln und Erhitzen, wodurch die Plattenbeschaffenheit sehr stark leidet. Sehr gute Erfolge lassen sich mit einer 2 %igen Lösung von Jod in Chloroform (Lösung A) und einer Mischung aus gleichen Raumteilen 0.1 N Jodlösung und verdünnter Schwefelsäure (Lösung B) erzielen. Man besprüht zuerst mit Lösung A, lässt kurz einwirken und entwickelt dann mit Lösung B.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Dünnschichtchromatographie ist ein fortwährender Absorptions- und Desorptionsvorgang zwischen absorbiertem Stoff und Eluiermittel. Ausdruck dieser Wechselbeziehung ist die Steighöhe, welche somit abhängig ist von den im Molekül enthaltenen Gruppierungen. Verbindungen mit stark absorptiven Gruppen, also Substanzen vorwiegend polaren Charakters, können nur durch stark eluierende Fließmittel zum Wandern gebracht werden und umgekehrt.

Die von uns zu trennenden Verbindungen können aufgrund ihrer Struktur in drei Gruppen (I–III) eingeordnet werden.



Es ist anzunehmen, dass durch stark polare Fließmittel graduelle Unterschiede weitgehend verwischt werden und nahezu gleiche  $R_F$ -Werte resultieren. Umgekehrt ist zu erwarten, dass durch ein unpolares System keine oder nur geringe Wanderung eintritt.

Unter diesem Gesichtspunkt studierten wir zunächst das Verhalten von Triphenylphosphit (Gruppe I) und Triphenylphosphat (Gruppe II).

Ein Vergleich der mit den Lösungsmitteln Petroläther, Chloroform und Aceton erhältlichen  $R_F$ -Werte bestätigt diese obigen Überlegungen (Tabelle I). Auch die substituierten Phenylphosphite können von den entsprechenden Phosphaten getrennt werden. Für den Nachweis von Triphenylphosphat neben Triphenylphosphit ist die Anwendung von Chloroform ausreichend. Aus noch zu erläuternden Gründen ist es jedoch vorteilhaft, 5 % Aceton zuzusetzen.

TABELLE I

Lösungsmittel	$R_F$ -Werte*				
	a	b	c	d	e
Petroläther	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Chloroform	0.75	0.50	0.80	0.52	0.88
Aceton	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Chloroform mit 5 % Aceton	0.75	0.63	0.76	0.65	0.78

\* a = Triphenylphosphit; b = Triphenylphosphat; c = Tri-*p*-kresylphosphit; d = Tri-*p*-kresylphosphat; e = Tri-*p*-nonylphenylphosphit.

In der Reihe der Alkylphosphite wurden das Triäthyl- und Tris- $\beta$ -chloräthyl-, das Lauryl-, *n*-Decyl- und *n*-Octylphosphit sowie einige Phosphate und Di-phosphite untersucht. Dabei zeigte es sich, dass man mit dem für die Arylphosphite anwendbaren Chloroform hier nicht arbeiten kann. Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels ist zwar gegeben — so erreicht man mit Aceton  $R_F$ -Werte von 0.8 — aber die Flecke der Tri-phosphite lassen deutlich erkennen, dass sie ein nicht aufgetrenntes Substanzgemisch darstellen. Erst die Mischung aus Chloroform und Aceton ergibt ein Eluiermittel, das neben sehr gut ausgebildeten Flecken auch eine ausreichende Trennschärfe besitzt. Da es sich auch für die Arylphosphite als geeignet erweist, ermöglicht es, den gesamten Komplex mit einem einzigen Lösungsmittelsystem zu studieren.

Als Testsubstanzen für die Alkylphosphite wählten wir das Tris- $\beta$ -chloräthyl- und Triäthylphosphit bzw. die entsprechenden Phosphate. Diese kurzkettigen Verbindungen sind noch der Gaschromatographie zugänglich und können bei 100° und 200° gut getrennt und identifiziert werden. Überraschenderweise verhalten sich dünn-schichtchromatographisch Triäthylphosphit und Triäthylphosphat sowie die entsprechenden Tris- $\beta$ -chloräthylester vollkommen gleich. Eine Trennung in die Gruppen (I) und (II) findet nicht statt:

Tris- $\beta$ -chloräthylphosphit	0.25
Tris- $\beta$ -chloräthylphosphat	0.25
Triäthylphosphit	0.25
Triäthylphosphat	0.25

Es ist bekannt, dass die Trimethyl- und Triäthylphosphite in Gegenwart von Wasser ausserordentlich leicht unter Abspaltung eines alkoholischen Restes zu den entsprechenden Di-Estern verseift werden<sup>10-13</sup>. Es drängt sich daher der Gedanke auf, dass auch im vorliegenden Falle durch Hydrolyse aus den Triphosphiten Di-phosphite entstehen, die aufgrund ihrer Zugehörigkeit zur neutralen Gruppe (II) mit ihrem  $R_F$ -Wert in den Bereich des Alkylphosphates fallen. Tatsächlich zeigt das Bis- $\beta$ -chloräthylphosphit und das Diäthylphosphit gleiche  $R_F$ -Werte wie die entsprechenden Phosphate.

Bei der dünn-schichtchromatographischen Trennung von Tri-*n*-octylphosphit erhält man, wie Fig. 1 zeigt, mehrere Flecke, deren Zuordnung einige Schwierig-

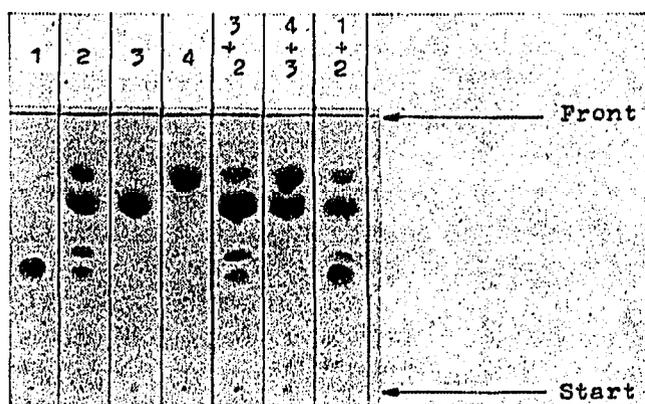


Fig. 1. Dünnschichtchromatographische Trennung von Tri-*n*-octylphosphit. (1) *n*-Octylalkohol; (2) Tri-*n*-octylphosphit; (3) Di-*n*-octylphosphit; (4) Tri-*n*-octylphosphat.

keiten bereitet. Setzt man voraus, dass die bei den kurzkettigen Alkylphosphiten beobachtete und bekannte Verseifung nicht nur auf diese beschränkt ist, so muss einer der Flecke dem Alkohol zukommen.

Fig. 2 lässt erkennen, dass tatsächlich in jedem Tri-phosphit der entsprechende Alkohol nachgewiesen werden kann. Da alle Testproben im Hochvakuum destilliert

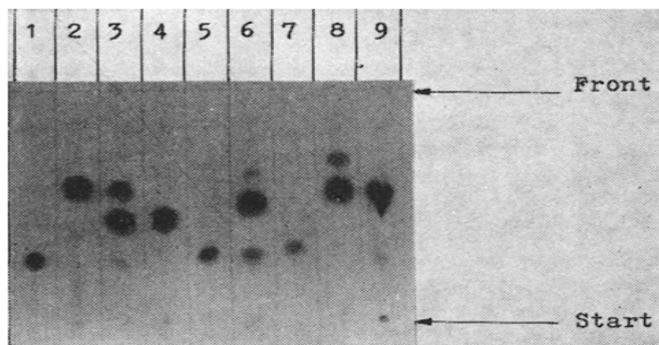


Fig. 2. Dünnschichtchromatographische Trennung verschiedener Tri-*n*-alkylphosphite. (1) *n*-Octylalkohol; (2) Tri-*n*-octylphosphat; (3) Tri-*n*-octylphosphit; (4) Di-*n*-octylphosphit; (5) *n*-Decylalkohol; (6) Tri-*n*-decylphosphit; (7) *n*-Laurylalkohol; (8) Tri-*n*-laurylphosphit; (9) Di-*n*-laurylphosphit.

und infrarotspektrographisch frei von Alkohol sind, kann dieser nur das Folgeprodukt einer Verseifung des Tri-phosphites sein. Die  $R_F$ -Werte der Tri-phosphite fallen mit denen des Di-phosphites zusammen und unterscheiden sich aufgrund der gemeinsamen Zugehörigkeit zu Gruppe (II) nur wenig vom Tri-phosphat. Dieser Befund erklärt auch, dass trotz erheblicher Kettenlänge der Alkohole mit Chloroform als Eluiermittel keine Wanderung erreicht werden kann (siehe Tabelle II).

TABELLE II

	$R_F$ -Werte
Tri- <i>n</i> -laurylphosphit	0.64
Tri- <i>n</i> -decylphosphit	0.61
Tri- <i>n</i> -octylphosphit	0.56
Tri- <i>n</i> -octylphosphat	0.64
Di- <i>n</i> -decylphosphit	0.61
Di- <i>n</i> -octylphosphit	0.56
Laurylalkohol	0.37
Decylalkohol	0.35
Octylalkohol	0.33

Wir haben versucht, durch nochmaliges Trocknen der Platten — 30 Min. bei 120° — vor dem Auftragen der Probelösungen diese Verseifung zu verhindern. Zusätzlich wurde die Laufstrecke während des Aufbringens der Probe vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit geschützt. Diese Versuche als auch die Anwendung des gipsfreien Kieselgel H ergaben immer nur einen dem Di-phosphit entsprechenden Fleck. Eine teilweise Unterdrückung dieser Verseifung lässt sich durch Absolutierung der Lösungsmittel erreichen.

Das gemischte Äthyl-octyl-phosphit verdient besondere Erwähnung. Man erhält es, wenn man zum Verdünnen der Probe statt Diäthyläther das mit Alkohol stabilisierte Chloroform einsetzt. Bereits innerhalb kürzester Zeit entsteht in der Lösung der charakteristische Triäthylphosphitgeruch und im Chromatogramm tritt über dem Alkohol ein neuer Fleck auf, den Diäthylätherlösungen nicht zeigen.

Fig. 3 zeigt den Vergleich zweier Proben nach dreiwöchiger Lagerung und als Vergleich eine nicht beendete Umesterung Äthyl-octyl-phosphit.

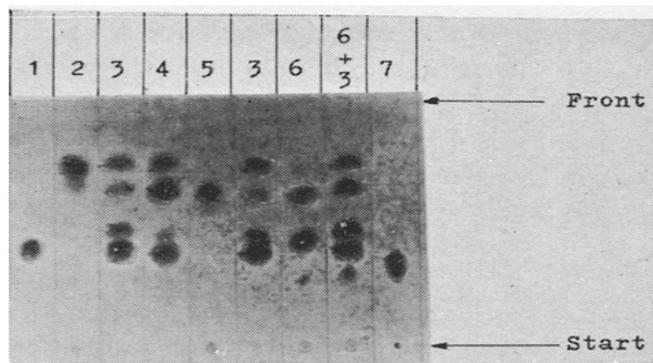


Fig. 3. Umesterung von Tri-*n*-octylphosphit in mit Äthylalkohol stabilisiertem Chloroform. (1) *n*-Octylalkohol; (2) Tri-*n*-octylphosphat; (3) Tri-*n*-octylphosphit (nach dreiwöchiger Lagerung in mit Alkohol stabilisiertem Chloroform); (4) Tri-*n*-octylphosphit (in Diäthyläther); (5) Di-*n*-octylphosphit; (6) Umesterung Octyl-Äthylphosphit; (7) Triäthylphosphit.

Wird das gleiche Chloroform als Eluiermittel eingesetzt, so kann man diese Umesterung nicht beobachten. Wahrscheinlich ist die Verweilzeit während des Eluierens auf der Platte zu kurz. Der Einfluss grösserer Mengen Alkohol im Fließmittel wurde von uns nicht studiert.

Der Nachweis kurzkettiger oder gemischter Alkylphosphite kann mit dem angegebenen Sprühreagenz erfolgen. Man erhält wenig haltbare Flecke von violetter Farbe, während die der langkettigen Alkylphosphite von brauner Farbe sind. Die Flecke der Phosphate sind am farbintensivsten und verblassen nur langsam. Werden die Arylphosphite mit Lösung A entwickelt, so erhält man zuerst Entfärbung. Die photographische Wiedergabe bereitet wegen des gelben Untergrundes Schwierigkeiten. Die Auswertung der Platten erfolgt am besten im durchfallenden Licht.

Von den Di-arylphosphiten stand uns nur das Diphenylphosphit zur Verfügung. Entsprechend seiner Stellung in Gruppe (II) fällt es mit seinem  $R_f$ -Wert in die Nähe des Triphenylphosphates, während das wesentlich saurere und bereits zur Gruppe (III) zählende Diphenylphosphat am Start verbleibt. Gleichfalls am Start zurück bleiben auch die Mono-Derivate und die freien Säuren. Für ihren Nachweis sind die wässrigen Systeme der Papierchromatographie besser geeignet.

#### DANK

Für die ausführliche Diskussion und rege Anteilnahme an der Arbeit danke ich besonders Herrn Dr. J. LORENZ. Mein Dank gilt auch Herrn J. AUER für die Synthese zahlreicher Vergleichssubstanzen und Fräulein A. KAISER für die Anfertigung der I.R.-Spektren und Gasfraktogramme.

## ZUSAMMENFASSUNG

Das dünn-schichtchromatographische Verhalten der Organophosphite ist durch die Hydrolyse der Tri-alkylphosphite zu den entsprechenden Di-phosphiten gekennzeichnet. Die Tri-arylphosphite sind unter den gegebenen Bedingungen stabil. Die Trennung erfolgt aufgrund der strukturellen Unterschiede in eine basische (I), neutrale (II) und saure Gruppe (III). Die  $R_F$ -Werte fallen mit zunehmender Acidität. Sie zeigen innerhalb der Gruppe auch eine Abhängigkeit vom Alkyl- bzw. Arylrest. Das vorgeschlagene Sprühreagens ermöglicht, Phosphit und Phosphat nebeneinander nachzuweisen.

## SUMMARY

The chromatographic behavior of organophosphites in thin-layer chromatography is characterized by the hydrolysis of the tri-alkyl phosphites to the corresponding di-phosphites. The tri-aryl phosphites are stable under the given conditions. Separation occurs according to the structure in a basic (I), neutral (II), and acid (III) group. The  $R_F$  values decrease with increasing acidity. Within the group they show a certain dependence on the aryl or alkyl substituent. The proposed developing agent allows identification of phosphorous and phosphoric compounds together.

## LITERATUR

- 1 D. BRAUN, *Kunststoffe*, 52 (1962) 1.
- 2 H. PETSCHIK UND E. STEGER, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 307.
- 3 C. W. STANLEY, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 467.
- 4 R. KLEMENT UND A. WILD, *Z. Anal. Chem.*, 195 (1963) 180.
- 5 E. STAHL, *Pharmazie*, 11 (1956) 633.
- 6 E. STAHL, *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323.
- 7 E. STAHL, *Parfuem. Kosmetik*, 39 (1958) 564.
- 8 E. STAHL, *Arch. Pharm.*, 292 (1959) 411.
- 9 R. DOORN UND K. H. LOHSE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 6, No. 5 (1964) 398.
- 10 A. ARBUSOV, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshchestva*, 46 (1914) 291.
- 11 T. MILOBENDZKI, *Chem. Ber.*, 45 (1912) 298.
- 12 A. ARBUSOV UND M. G. AMEV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 112 (1957) 856.
- 13 K. DIMROTH UND R. PLOCH, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 801.

*J. Chromatog.*, 20 (1965) 342-347