

## Über eine Möglichkeit zur direkten gas-chromatographischen Bestimmung herbizidwirksamer N-Phenylharnstoff-Derivate

N-Phenylharnstoff-Derivate können in alkalischem oder saurem Medium in das Anilin,  $\text{CO}_2$  und ein Amin gespalten werden. Neben colorimetrischen Methoden wird auch die Gas-Chromatographie benutzt, um über das abgespaltene Anilin Phenylharnstoff-Derivate quantitativ zu bestimmen<sup>1,2</sup>. Andere Autoren berichten über gas-chromatographische Untersuchungen dieser Substanzklasse, ohne jedoch anzugeben, ob die Verbindungen vorher gespalten wurden<sup>3-5</sup>. Kürzlich berichtete REISER<sup>6</sup>, dass er nur alkylierte Harnstoffe unzersetzt gaschromatographieren konnte. Harnstoff selbst und Phenylharnstoff-Derivate waren für diese Methode thermisch zu instabil. Diese Beobachtung stimmt auch mit unseren Erfahrungen überein.

TABELLE I

## N-PHENYLHARNSTOFF-DERIVATE

*Trivialnamen*

Fenuron	Phenyl-N',N'-dimethylharnstoff
Monuron	4-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff
Monolinuron	4-Chlorphenyl-N'-methyl-N'-methoxyharnstoff
Neburon	4-Chlorphenyl-N'-methyl-N'-n-butylharnstoff
Diuron	3,4-Dichlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff
Linuron	3,4-Dichlorphenyl-N'-methyl-N'-methoxyharnstoff

Die von uns untersuchten Verbindungen sind in Tabelle I zusammengestellt. Es handelt sich dabei um Derivate, deren Phenylkern entweder unsubstituiert ist bzw. ein oder zwei Chloratome trägt. Die Chromatogramme dieser Verbindungen zeigen im allgemeinen nur einen sehr kleinen Peak, dessen Intensität in keinem Verhältnis zur eingespritzten Menge steht. Die Signale stammen, wie sich zeigte, von den entsprechenden Anilinen (unsubst. Anilin, 4-Chlor- und 3,4-Dichloranilin), welche offensichtlich aus einer thermischen Zersetzung der N-Phenylharnstoffe hervorgehen. Versuche, diese thermische Spaltung gezielt am Kolonnenkopf vorzunehmen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Zu einem sehr viel besseren Resultat kommt man dagegen, wenn man die Substanz in 5%iger methanolischer KOH löst, von dieser Lösung einige  $\mu\text{l}$  auf die Platinöse eines Pyrolysatoreinsatzes aufträgt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den Rückstand im Einspritzblock durch schnelles Aufheizen der Öse auf ca.  $1000^\circ$  verdampft. Die alkalisch katalysierte, thermische Spaltung gibt Anilin-Ausbeuten von ca. 75%. Sie ist gut reproduzierbar und im Bereich von 1 bis 25  $\mu\text{g}$  linear. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt im hohen Preis der Pt-Ösenträger, deren Lebensdauer durch das KOH noch wesentlich verkürzt wird.

Injiziert man eine solche KOH-haltige Harnstofflösung *direkt* in den auf  $380-400^\circ$  geheizten Einspritzblock, entsteht ebenfalls mit 70-80% Ausbeute das entsprechende Anilin. Bei dieser Methode sind jedoch das Verbleiben des KOH im Einspritzblock und die irreversible Verschmutzung der Injektionsspritze von Nach-

teil. Es lag daher nahe, an Stelle des KOH eine flüchtige, starke Base zu verwenden, wie sie z.B. die quarternären Ammoniumbasen darstellen.

Die in einem tetramethylammoniumhydroxid-(TMA)-haltigen Lösungsmittel gelösten N-Phenylharnstoff-Derivate geben einen Hauptpeak, der von dem entsprechenden Anilin herrührt. Daneben treten jedoch stets 2 bis 3 andere Substanzen auf, von denen eine als das entsprechende N,N-Dimethylanilin identifiziert werden konnte. Kernmethylierte Aniline liessen sich nicht nachweisen. Die Retentionen der anderen Signale liegen wesentlich höher als die des Anilins und des N,N-Dimethyl-Derivats. Es muss also angenommen werden, dass bei den Bedingungen im Einspritzblock unter Mitwirkung des TMA zusätzliche Reaktionen stattfinden. Diese Vermutung wird bestärkt durch die Tatsache, dass bei Verwendung des labileren Benzyltrimethylammoniumhydroxid an Stelle von TMA die Zahl und Intensität der Nebensignale auf Kosten der Intensität des Hauptsignals zunimmt. Dagegen erhält man mit dem stabileren Tetraäthylammoniumhydroxid (TAA) als basischen Katalysator nur *ein*, sehr kleines Nebensignal bei höherer Retention. Das Anilin selbst erscheint mit *ca.* 75 % der theoretischen Ausbeute.

Diese Methode der basisch katalysierten, thermischen Spaltung von N-Phenylharnstoff-Derivaten in die Aniline ist auf alle von uns untersuchten Verbindungen anwendbar. Wie an typischen Vertretern dieser Gruppe in Fig. 1 gezeigt wird, ist

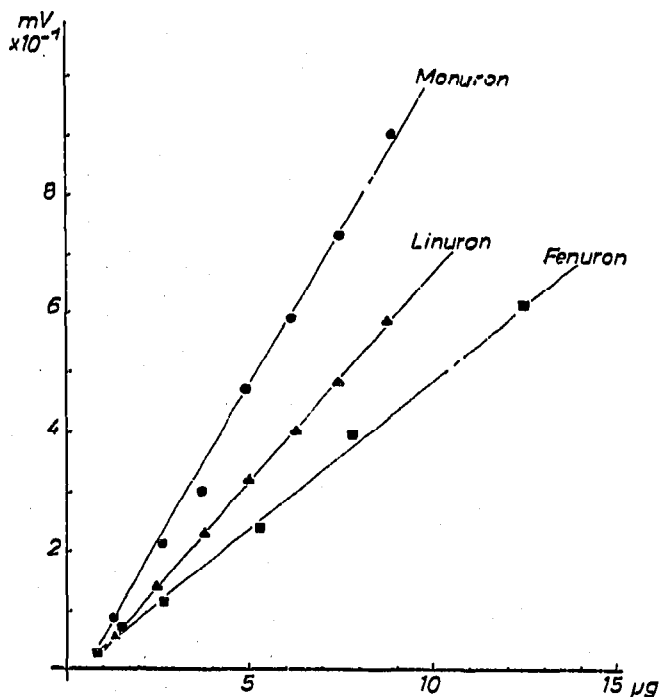


Fig. 1. Eichkurven für Fenuron, Monuron und Linuron.

die Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Konzentration des Harnstoff-Derivates bis zu 15 µg-Mengen, aber auch noch darüber hinaus linear. Als optimale TAA-Konzentration erwies sich 0.243 Mol/l. Dazu wurden die Substanzen in Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen einer wss.-alkoholischen 0.486 mol. TAA-Lösung verdünnt.

Darüber hinaus wurde geprüft, ob dieses Verfahren als Schnellmethode zur

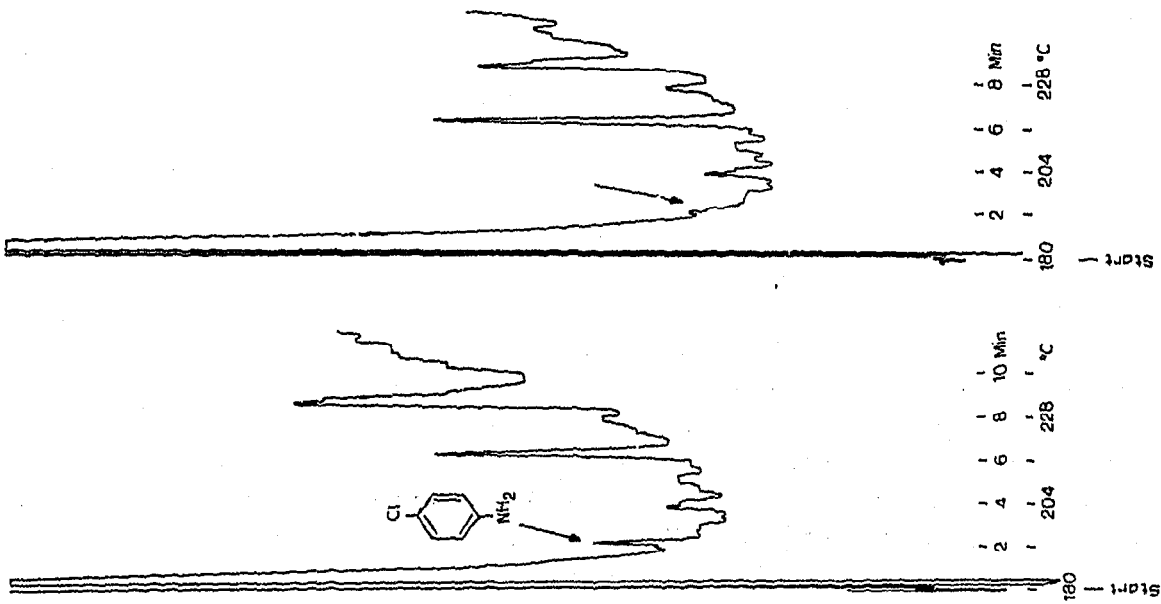


Fig. 2. Bodenextrakt mit 1 p.p.m. Monuron (links) und ohne Wirkstoff (rechts). Kolonnenlänge 1.70 m. Einspritzmenge 8 μl. Verstärkung 10/8.

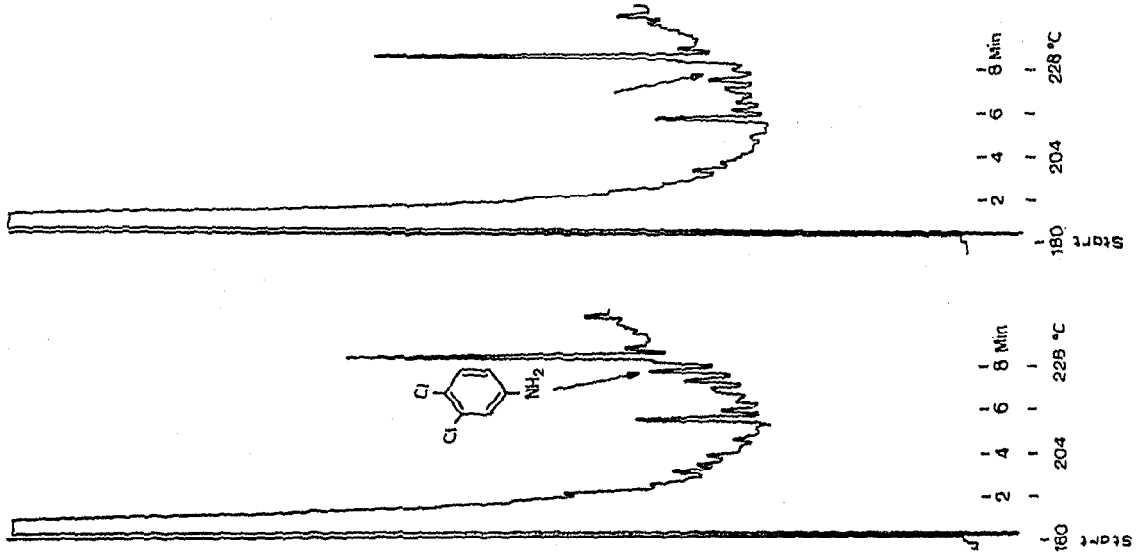


Fig. 3. Bodenextrakt mit 1 p.p.m. Linuron (links) und ohne Wirkstoff (rechts). Kolonnenlänge 2.30 m. Einspritzmenge 8 μl. Verstärkung 10/16.

Rückstandsanalyse an ungereinigten *Bodenextrakten* geeignet ist. Hierbei zeigte sich allerdings, dass die Gegenwart des TAA von Nachteil ist. Ein beträchtlicher Teil der schwerflüchtigen, höher molekularen Bestandteile des Extraktes, die normalerweise auf der Kolonne verbleiben, werden offenbar durch die Base in flüchtigere Verbindungen umgewandelt. Die Chromatogramme sind dadurch in dem Bereich, in dem auch die drei in Frage kommenden Aniline erscheinen, ausserordentlich bandenreich. Bei Wahl einer geeigneten Starttemperatur und Programmierungsrate gelingt es jedoch durchaus, die Aniline von andere Begleitstoffen abzutrennen. Fig. 2 und 3 zeigen Chromatogramme von Bodenextrakten mit jeweils 1 p.p.m. Monuron bzw. Linuron, gewählt als Vertreter der mono- und dichlorierten Derivate. Die Recovery liegt für den 1-5 p.p.m. Bereich bei der angewendeten Kaltextraktion mit Dichlormethan für Monuron bei 80 % und für Linuron bei 90 %. Die Reproduzierbarkeit ist gut. Mit der von Bock *et al.*<sup>7</sup> beschriebenen Heissextraktion durch Petroläther erhielten wir keine besseren Ergebnisse.

Da die Unterscheidung der einzelnen Derivate im Gaschromatogramm nur nach dem Phenylsubstituenten erfolgt, ist für die genaue Identifizierung der einzelnen Verbindungen eine weitere Analyse notwendig. Wir haben hier mit Erfolg die Dünnschichtchromatographie verwendet. Die in einer früheren Mitteilung<sup>8</sup> angegebenen Systeme und Identifizierungsverfahren eignen sich auch gut zur Vortrennung von Bodenextrakten, was dann notwendig wird, wenn der Bereich unter 1 p.p.m. untersucht werden muss. Hier erhielten wir mit der Gaschromatographie allein keine ausreichenden Ergebnisse. Zur Übertragung der Substanzen von der Dünnschichtplatte in den Gaschromatographen fanden wir das von JANÁK<sup>9</sup> beschriebene Verfahren gut geeignet.

### *Experimente*

Für die gas-chromatographischen Untersuchungen wurde das Mod. 810 der Firma F & M, Avondale, mit Flammenionisationsdetektor verwendet.

*Kolonne.* 1.5 % Versamid 900 auf Chromosorb G-AW-DMCS, 70/80 US-mesh in 1.70 m Cu-Rohr, Innen-Durchmesser 4.5 mm, Aussen-Durchmesser  $\frac{1}{4}$  in. Zur Bestimmung von Linuron in Bodenextrakten war es notwendig, die Kolonne bei gleicher Füllung auf 2.30 m zu verlängern, da sonst keine genügende Trennung erhalten wurde.

in 1.70 m Cu-Rohr, Innen-Durchmesser 4.5 mm, Aussen 1-Durchmesser  $\frac{1}{4}$  in. Zur Bestimmung von Linuron in Bodenextrakten war es notwendig, die Kolonne bei gleicher Füllung auf 2.30 m zu verlängern, da sonst keine genügende Trennung erhalten wurde.

*Temperaturen.* Einspritzblock 390°; Detektor 310°; Kolonne (bei beiden Längen) Start 180°, mit 6° pro Min bis 250° programmiert; danach, um bei den Extrakten schwerer flüchtige Bestandteile zu eluieren, 6 bis 8 Min isotherm bei 250°.

*Gase.* Trägergas 110 ml He pro Min, 40 psig Vordruck. Wasserstoff 50 ml pro Min, 16 psig Vordruck. Luft 220 ml pro Min, 15 psig Vordruck.

*Schreibgeschwindigkeit.* 0.25 in. pro Min, 1 mV-Recorder.

*Testlösungen.* Als Testlösungen wurden die Substanzen in Äthanol gelöst und mit dem gleichen Volumen einer aus 12.5 Vol.-Teilen Äthanol und 7.5 Vol.-Teilen 20 %iger wss. Tetraäthylammoniumhydroxid-(TAA)-Lösung aufgefüllt.

*Bodenextrakte.* Die Bodenextrakte wurden aus 100 g getrocknetem, wirk-

stoffhaltigem Dahlemer Sandboden (Humusgehalt 1.10 %) durch 30 min. Schütteln mit 150 ml Dichlormethan in der Kälte gewonnen. Das Filtrat wurde im Vakuum unter N<sub>2</sub> bei 40° zur Trockene eingedampft, mit einem Tropfen Tetrahydrofuran gelöst, mit Äthanol auf 1 ml und dann mit der vorstehend beschriebenen wss.-alkohol. TAA-Lösung auf 2 ml aufgefüllt. Von den dabei auftretenden Ausflockungen wurde abfiltriert, ohne das ein Verlust an Wirkstoff festgestellt werden konnte. Diese Lösungen sind mehrere Tage haltbar.

#### Dank

Die für die Versuche verwendeten Wirkstoffe wurden uns freundlicher Weise von verschiedenen Firmen zur Verfügung gestellt.

*Institut für Pflanzenschutzmittelforschung in der Biologischen  
Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,  
Berlin-Dahlem (Deutschland)*

HANNS G. HENKEL\*

- 1 J. J. KIRKLAND, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 428.
- 2 W. H. GUTENMANN UND D. J. LISK, *J. Agr. Food Chem.*, 12 (1964) 46.
- 3 D. M. COULSON, *Adv. Pest. Control Res.*, 5 (1962) 153.
- 4 J. BURKE UND L. JOHNSON, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 45 (1962) 348.
- 5 J. BURKE UND L. GIUFFRIDA, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47 (1964) 326.
- 6 R. W. REISER, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 96.
- 7 R. BOCK, W. BERNDT UND S. GORBACH, *Z. Anal. Chem.*, 198 (1963) 235.
- 8 H. G. HENKEL, *Chimia (Aarau)*, 18 (1964) 252.
- 9 J. JANÁK, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 15.

Eingegangen den 26. August 1965

\* Jetzige Anschrift: Société Internationale de Recherche BP, 28 Epernon, France.