

Notes

Ein Beitrag zur Gas-Chromatographie von Phenoxyalkancarbonsäuren und anderer herbizid-wirksamer Säuren

Vor einiger Zeit wurde von ROBB UND WESTBROOK¹ eine Methode zur direkten Herstellung von Carbonsäuremethylestern im Einspritzblock eines Gas-Chromatographen beschrieben, die auf dem 1936 von PRELOG UND PIZENTANIDA² mitgeteilten Darstellungsverfahren der Methylester durch thermische Zersetzung von Carbonsäuretetramethylammoniumsalzen beruht. Injiziert man Lösungen solcher Salze direkt in einen hochgeheizten Einspritzblock, so bilden sich die Ester, die im Gegensatz zu den freien Säuren sehr gut chromatographiert werden können.

Wir befanden uns in unserem Laboratorium seit längerer Zeit auf der Suche nach einer einfachen und schnellen Methode zur gas-chromatographischen Bestimmung von freien Phenoxyalkancarbonsäuren. Diese Säuren besitzen auf Grund ihrer Wuchsstoffwirkung grosse Bedeutung als Herbizide. Um diese Methode zur Rückstandsbestimmung in Bodenextrakten anwenden zu können, musste die vorherige Isolierung der Tetramethylammoniumsalze, wie sie von ROBB UND WESTBROOK vorgenommen wurde, umgangen werden. Wir haben daher die Säuren direkt in einer 10 %-igen wässr. Tetramethylammoniumhydroxid(TMA)-Lösung gelöst und diese Lösung in einen auf 380-400° aufgeheizten Einspritzblock injiziert. Die Phenoxyalkancarbonsäuren geben unter diesen Bedingungen jedoch nicht nur die gewünschten Methylester; es entstehen ausserdem noch einige Nebenprodukte. Wie wir schon bei früheren Versuchen festgestellt haben, ist das hier im grossen Überschuss vorhandene TMA unter den angewendeten Bedingungen sehr reaktionsfähig und vermag, eventuell über gebildete Methylionen oder -radikale, eine Reihe von Nebenreaktionen auszulösen³. Diese Eigenschaft zeigt das stabilere Tetraäthylammoniumhydroxid (TAA) in sehr viel geringerem Masse (Fig. 1). Löst man Phenoxyalkancarbonsäuren in einer 20 %-igen wässr. TAA-Lösung, so erhält man praktisch nur den Äthylester. Die Ausbeuten an Methylester lagen bei den von ROBB UND WESTBROOK untersuchten Alkancarbonsäuren zwischen 80 und 100 %. Die Ausbeuten an Phenoxyalkarbon-

TABELLE I

AUSBEUTE AN ÄTHYLESTER

<i>Phenoxyalkancarbonsäure</i>	<i>Ausbeute an Äthylester (%)</i>
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA)	85
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-DA)	33
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-TA)	35
2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-propionsäure (α -MCP)	20
2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure (2-(2,4-DP))	55
2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)-propionsäure (2-(2,4,5-TP))	24

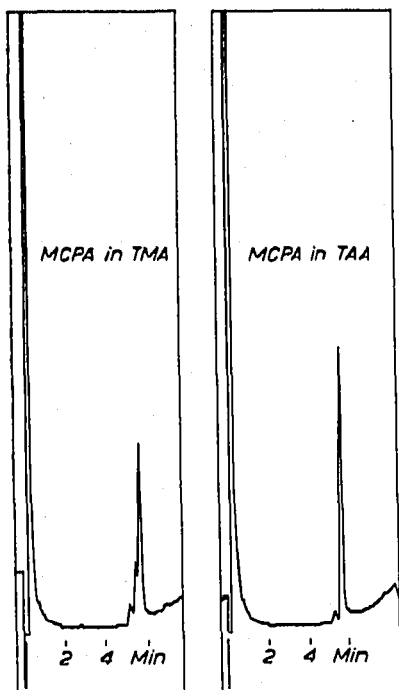


Fig. 1. 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure in 10 %-iger wässr. TMA-Lösung (links) und in 20 %-iger wässr. TAA-Lösung (rechts).

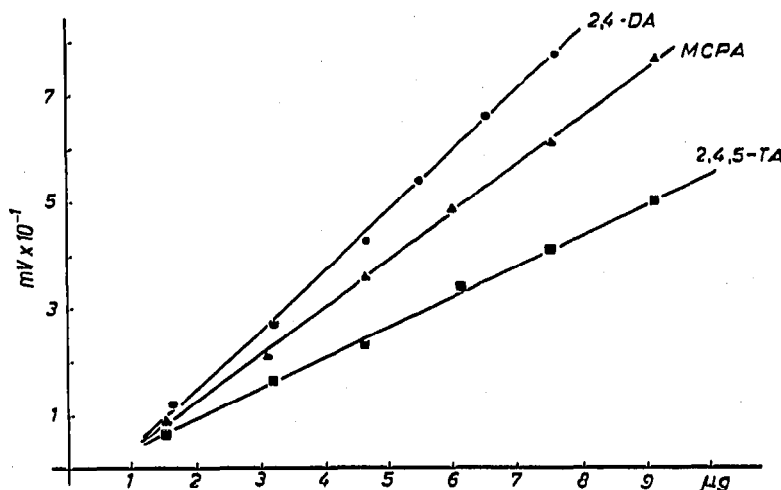


Fig. 2. Äthylester der Phenoxyalkancarbonsäuren: µg Säure pro µl gegen mV × 10⁻¹ (Recorderanzeige).

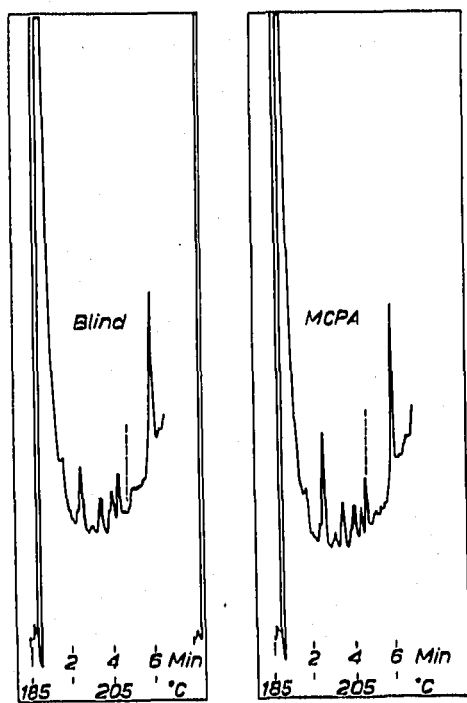


Fig. 3. Bodenextrakt in 20 %-iger wässr. TAA-Lösung mit 1 p.p.m. MCPA neben einem Blindextrakt.

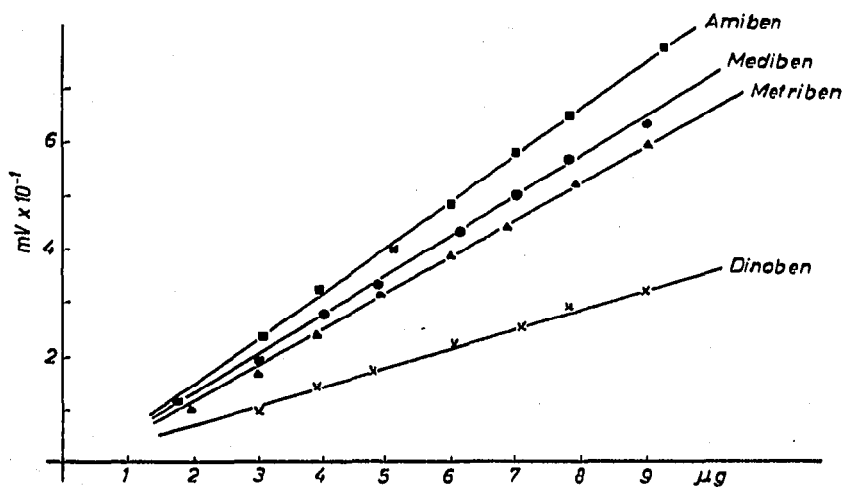


Fig. 4. Äthylester der Benzoesäuren: µg Säure pro µl gegen mV × 10⁻¹ (Recorderanzeige).

säureäthylester liegen dagegen zum Teil wesentlich niedriger (Tabelle I). Die sehr gute Reproduzierbarkeit, sowie die lineare Abhängigkeit der Esterbildung von der Konzentration an freier Säure bis zu 1 %-igen Lösungen (Fig. 2) erlauben es jedoch, diese Methode zur quantitativen Bestimmung anzuwenden.

Auch die Anwendung zur Rückstands-Bestimmung in ungereinigten Bodenextrakten ist möglich, obwohl durch das TAA offensichtlich einige höhermolekulare Extraktbestandteile in flüchtigere Verbindungen umgesetzt werden, was zu einer Zunahme der Signalzahl in dem Bereich führt, in dem auch die Äthylester erscheinen (Fig. 3). Quantitative Bestimmungen und Identifizierungen lassen sich jedoch ohne Schwierigkeiten noch bis in den 0.5 p.p.m.-Bereich hinein durchführen.

Das Verfahren wurde ausserdem an einigen herbizid-wirksamen, substituierten Benzoessäuren erprobt. Für die Versuche wurden verwendet:

- Mediben = 2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoessäure,
- Metriben = 2-Methoxy-3,5,6-trichlorbenzoessäure,
- Amiben = 3-Amino-2,5-dichlorbenzoessäure,
- Dinoben = 3-Nitro-2,5-dichlorbenzoessäure.

Wie die Fig. 4 zeigt, ist die Konzentrationsabhängigkeit bis zu 1 %-igen Lösungen ebenfalls hinreichend linear. Während die Reproduzierbarkeit beim Mediben und Metriben gut ist, streuen die Werte bei der amino- und der nitrogruppen-haltigen Benzoessäure etwas stärker.

Experimente

Die Untersuchungen wurden am Modell 810 der Firma F & M, Avondale, U.S.A., mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt.

Kolonnen. 1.25 % Versamid 900 auf Chromosorb G-AW-DMCS, 70-80 US-mesh, in 1.70 m Cu-Rohr, Innen- ϕ 4.5 mm, Aussen- ϕ $\frac{1}{4}$ -Inch. Die günstigsten Temperaturen für die einzelnen Äthylester sind in Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

KOLONNEN-TEMPERATUR (ISOTHERM) FÜR ÄTHYLESTER

Äthylester von	Temp. (°C)	Äthylester von	Temp. (°C)
MCPA	195	Mediben	150
2,4-DA	210	Metriben	185
2,4,5-TA	230	Amiben	265
α -MCP	185	Dinoben	230
2-(2,4-DP)	202		
2-(2,4,5-TP)	225		

Zur Bestimmung in Bodenextrakten wurde im allgemeinen 10° unterhalb dieser Temperatur begonnen und mit einer Rate von 10°/Min. bis 275° programmiert. Temperaturen: Einspritzblock 390°; Detektor 310°. Gase: Trägergas 110 ml He/Min., 40 p.s.i.g. Vordruck; Wasserstoff 50 ml/Min., 16 p.s.i.g. Vordruck; Luft 220 ml/Min., 15 p.s.i.g. Vordruck. Schreiber: 1 mV Recorder mit 0.25 Inch/Min. Vorschub.

Als *Testlösungen* wurden die Säuren in 20 %-iger wässr. TAA-Lösung (Th. Schuchardt, München) gelöst.

Die *Bodenextrakte* wurden aus 100 g getrocknetem Dahlemer Sandboden

(Humusgehalt 1.10 %) durch 30 Min. Schütteln mit 150 ml 0.5 %-iger Sodalösung erhalten. Danach wird das Gemisch 20 Min. bei 6000 U/Min. zentrifugiert und die wässr. Phase mit 25 ml Äther extrahiert. Der Äther wird verworfen. Die wässr. Phase wird mit verdünnter H_2SO_4 auf pH 2 gebracht, zweimal mit 50 ml Äther extrahiert und die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird dann am Vakuum bei 25–30° abgesaugt und der Rückstand mit 1 ml 20 %-iger wässr. TAA-Lösung aufgenommen. Von dieser Lösung werden ca. 5–10 μ l in den Gas-Chromatographen möglichst langsam injiziert.

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

HANNES G. HENKEL*

- 1 E. W. ROBB UND J. J. WESTBROOK, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1644.
2 V. PRELOG UND M. Z. PIZENTANIDA, *Physiol. Chem.*, 244 (1936) 56.
3 H. G. HENKEL, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 346.

Eingegangen den 1. November 1965

* Neue Anschrift: Société Internationale de Recherche BP, Épernon (Eure-et-Loire), B.P. 12, Frankreich.

J. Chromatog., 22 (1966) 446–449

Chromatographie en phase gazeuse des premiers membres de la série homologue Si_nCl_{2n+2}

Au cours de nos recherches concernant les chlorures volatils de certains métaux, nous avons rencontré le cas intéressant de la formation du $(SiCl_2)_x$. Ce dichlorure de silicium, que SCHMEISSER ET VOSS¹ ainsi que SCHENK ET BLOCHING² furent les premiers à obtenir, a l'aspect d'un liquide visqueux; il se forme par l'action du tétrachlorure de silicium sur le silicium métallique à une température voisine de 1100° sous vide.

Par pyrolyse ou encore par action du chlore sous pression normale sur le dichlorure de silicium il est possible de produire un mélange des premiers membres de la série homologue Si_nCl_{2n+2} .

Le Tableau I donne ces substances, ainsi que leur point d'ébullition et la pression correspondante.

Nos recherches personnelles visaient à étudier par chromatographie en phase gazeuse les premiers membres de la série dont nous avons obtenu un mélange par chlorolyse de dichlorure de silicium à une température voisine de 60° et sous pression normale.

L'emploi de la chromatographie en phase gazeuse pour la séparation de ces substances nous a paru avantageux étant donné que leur séparation par distillation entraîne de grandes pertes et quelquefois, en raison de la température élevée cause la destruction partielle de certains membres.