

CHROM. 8259

Note

Säulenchromatographische Trennung von Methyl- und *n*-Octylzinnchloriden

K. FIGGE und W.-D. BIEBER

NATEC-Gesellschaft für naturwissenschaftlich-technische Dienste mbH, 2-Hamburg 50, Behringstr. 154 (B.R.D.)

(Eingegangen am 12. Februar 1975)

Über die schichtchromatographische Trennung von Alkylzinnverbindungen ist schon mehrfach berichtet worden¹⁻⁵. Dagegen sind uns säulenchromatographische Verfahren zur Trennung von Alkylzinnchloriden bzw. der Alkylzinnreste solcher Organozinnverbindungen, die sich leicht in die Chloride überführen lassen, aus der Literatur nicht bekannt.

Nachfolgend sollen nun zwei säulenchromatographische Trennsysteme vorgestellt werden, mit deren Hilfe Methylzinn- bzw. *n*-Octylzinnchloride in analytischem und präparativem Massstab aufgetrennt und isoliert werden können.

EXPERIMENTELLER TEIL

Trennung der Methylzinnchloride

Füllen des Chromatographierohres. Das Chromatographierohr hat eine Länge von 50 cm und einen Innendurchmesser von 2.5 cm (z.B. ein verkürztes Whatman-Präzisionschromatographierohr Typ MS-PC 2500); das Adsorbens ist 75 g Kieselgel 60, Korngrösse 0.063–0.2 mm (Merck-Art. 7734); als Elutionsmittel dient 1.0 gew.-%ige ätherische Chlorwasserstofflösung–Petroleumbenzin (Siedebereich 40–60°) (8:2).

Das Adsorbens wird zunächst in 300 ml und danach noch zweimal in je 100 ml Elutionsmittel jeweils 1 min geschüttelt und nach dem Dekantieren der letzten Flüssigkeitsmenge mit weiteren 80 ml Elutionsmittel in das Chromatographierohr übergeführt. Danach wird die Säule mit weiteren 300 ml Elutionsmittel ausgewaschen.

Durchführung der Trennung. 20–250 mg des zu trennenden Gemisches aus Methylzinnchloriden, gelöst in wenig Elutionsmittel oder Diäthyläther, werden auf die Säule gegeben und bei einem Elutionsmitteldurchsatz von *ca.* 1 ml/min eluiert. Das Säuleneluat wird in Fraktionen aufgefangen und dünnschichtchromatographisch überprüft^{1,5}. Zur schnelleren Kontrolle der Fraktionen auf Methylzinnchloride genügen das Tüpfeln und die anschliessende Anfärbung nach Literaturverfahren^{1,5}.

Zur Überprüfung der Methode diente ein Gemisch von ¹⁴C-markierten Methylzinnchloriden folgender Zusammensetzung: 4.6 mg (85.47 μCi) Monomethylzinntri-, 18.0 mg (121.10 μCi) Dimethylzinndi- und 0.2 mg (111.38 μCi) Trimethylzinnmonochlorid. Das Eluat wurde in 5- und 10-ml-Fractionen aufgefangen, die Radioaktivität in den Einzelfractionen durch Flüssigszintillationsmessung bestimmt

und in Abhängigkeit vom Gesamtelutionsvolumen graphisch dargestellt (vgl. Fig. 1). 96.4% der eingesetzten Radioaktivität wurden im Eluat wiedergefunden.

*Trennung eines Gemisches von *n*-Octylzinnchloriden und Tetra-*n*-octylzinn*

Füllen des Chromatographierohres. Das Chromatographierohr hat eine Länge von 70 cm und einen Innendurchmesser von 2.0 cm; das Adsorbens ist 80 g Kieselgel 60 silanisiert, Korngrösse 0.063–0.2 mm (Merck-Art. 7719); die Elutionsmittel sind: (I) Methanol–Tetrahydrofuran–2 *N* wässr. HCl (3:1:1) und (II) Äthanol–Diisopropyläther–Isoamylalkohol–2 *N* wässr. HCl (3:1:1:1).

Das Adsorbens wird 2 h in 300 ml Elutionsmittel I geschüttelt, danach in das Chromatographierohr übergeführt und mit weiteren 1500 ml Elutionsmittel I ausgewaschen.

Durchführung der Trennung. Bis zu 1.5 g* des zu trennenden, in wenig Elutionsmittel oder Methanol gelösten Gemisches aus Tetra-*n*-octylzinn und den *n*-Octylzinnchloriden werden auf die Säule gegeben. Zur Auftrennung der Mono- und Di-*n*-octylzinnchloride wird das Elutionsmittel I und zur anschliessenden Fraktionierung von Tri-*n*-octylzinnchlorid und von Tetra-*n*-octylzinn das Elutionsmittel II verwendet. Das Eluat wird in Fraktionen geeigneter Grösse aufgefangen und dünnschichtchromatographisch überprüft¹. Zur schnelleren Kontrolle der Fraktionen auf *n*-Octylzinnchloride bzw. Tetra-*n*-octylzinn kann getüpfelt und nach Literaturverfahren^{1,5} angefärbt werden.

Die Methode wurde mit einem Gemisch aus je ca. 400 mg Mono-*n*-octylzinntri-, Di-*n*-octylzinndi-, Tri-*n*-octylzinnmonochlorid und Tetra-*n*-octylzinn sowie 250 mg Zinntetrachlorid überprüft. Die Einzelfraktionen wurden eingedampft und die Gewichte der Rückstände graphisch als Funktion des Gesamtelutionsvolumens dargestellt (vgl. Fig. 2).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es wird gezeigt, dass Gemische der Methyl- bzw. *n*-Octylzinnchloride in präparativem Massstab an Kieselgelsäulen mit Hilfe chlorwasserstoffhaltiger Elutionsmittel aufgetrennt werden können.

Das Ergebnis der Trennung eines Gemisches von ¹⁴C-markierten Methylzinnchloriden mit einem Elutionsmittel aus ätherischer Chlorwasserstofflösung und Petroleumbenzin ist in Fig. 1 wiedergegeben. Bei der Trennung von 20 mg eines Gemisches aus 19 Mol-% Monomethylzintri-, 80 Mol-% Dimethylzinndi- und ca. 1 Mol-% Trimethylzinnmonochlorid auf einer Säule aus 75 g Kieselgel 60 treten zwischen den einzelnen Verbindungen Leerfraktionen auf. Auch bei einer Steigerung der aufgetragenen Menge auf ca. 250 mg Methylzinnchloride wird noch eine einwandfreie Trennung erzielt. Da das verwendete Elutionsmittel leicht flüchtig ist, können die Säuleneluat trotz verhältnismässig hohen Dampfdrucks der Methylzinnchloride—insbesondere trotz der hohen Flüchtigkeit des Trimethylzinnchlorids—ohne wesentliche Substanzverluste eingengt werden (vgl. auch Lit. 6).

Mit Hilfe des verwendeten chlorwasserstoffhaltigen Elutionsmittels lassen sich auch die Methylzinnreste solcher Methylzinnverbindungen trennen, die durch Chlor-

* Bei ungefähr gleichen Gewichtsanteilen der Einzelkomponenten im Gemisch.

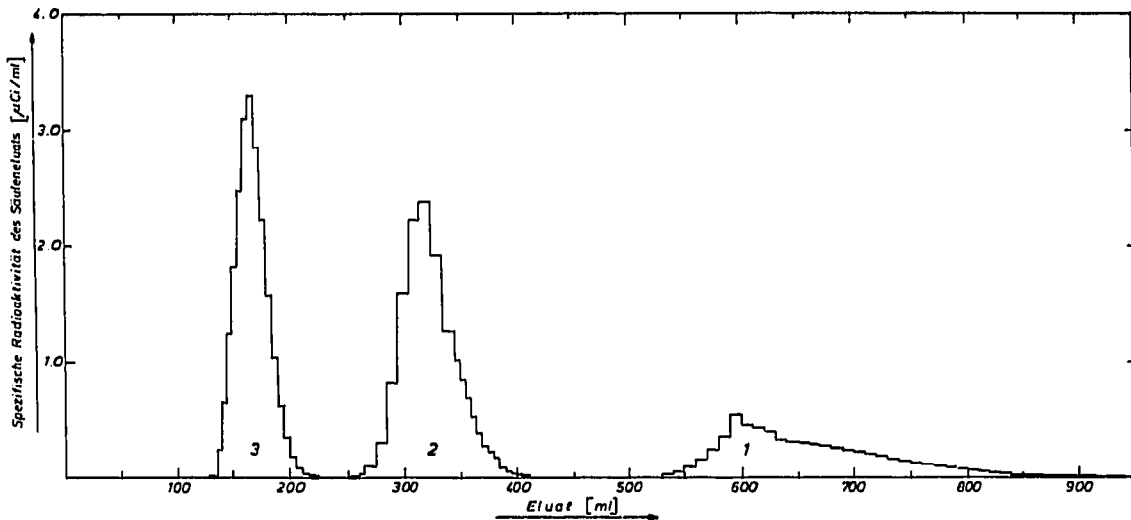


Fig. 1. Säulenchromatographische Trennung von $[^{14}\text{C}]$ Monomethylzinntri- (1), $[^{14}\text{C}]$ Dimethylzinn-di- (2) und $[^{14}\text{C}]$ Trimethylzinnmonochlorid (3).

wasserstoff leicht in die entsprechenden Methylzinnchloride übergeführt und dadurch als solche eluiert werden (vgl. auch Lit. 6).

Das gleiche gilt für die Chromatographie von *n*-Octylzinnverbindungen, die an silanisierendem Kieselgel ebenfalls mit chlorwasserstoffhaltigen Elutionsmitteln als *n*-Octylzinnchloride getrennt werden können. Dabei sind die Elutionsgeschwindigkeiten nur vom Alkylierungsgrad des Zinns und der Grösse des Alkylrestes am Zinn abhängig, nicht jedoch von der Art der durch die Cl-Ionen des Elutionsmittels er-

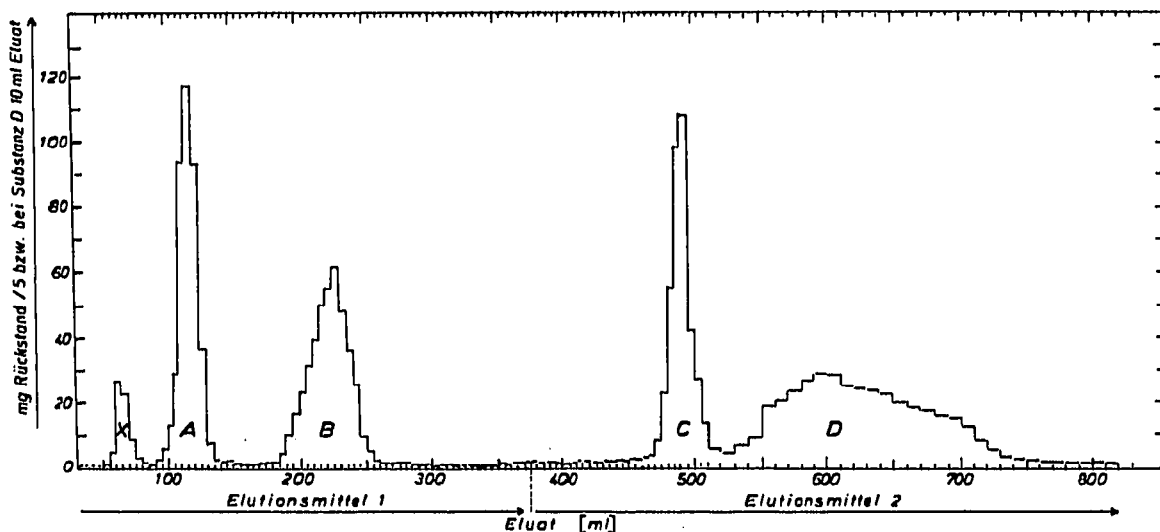


Fig. 2. Säulenchromatographische Trennung eines Gemisches von Mono-*n*-octylzinntri- (A), Di-*n*-octylzinn-di- (B) und Tri-*n*-octylzinnmonochlorid (C), Tetra-*n*-octylzinn (D) und Zinntetrachlorid (X).

setzten Substituenten, wie z.B. vom Thioglykolsäureesterrest in Organozinnstabilisatoren¹.

Das Ergebnis der Trennung eines Gemisches aus Tetra-*n*-octylzinn und den *n*-Octylzinnchloriden an silanisiertem Kieselgel mit den chlorwasserstoffhaltigen Elutionsmitteln I und II ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Alkylzinnchloride werden bei der Chromatographie an silanisiertem Kieselgel im Vergleich zu der an normalem Kieselgel in umgekehrter Reihenfolge eluiert. Dieses Verhalten ist aufgrund der unterschiedlichen Aussenphasen des Adsorbens verständlich ("Phasenumkehrchromatographie"). Mit diesem Verfahren lässt sich eine eindeutige Auftrennung in die einzelnen *n*-Octylzinnchloride erzielen, so dass die reinen Verbindungen isoliert werden können: anorganische Zinnverbindungen, wie z.B. Zinnbutter $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, werden noch vor den Alkylzinnchloriden eluiert.

DANK

Für die Durchführung der Chromatographie danken wir Frau H. Lubba und Herrn H.-P. Voss.

LITERATUR

- 1 K. Figge, *J. Chromatogr.*, 39 (1969) 84; und dort zit. Literatur.
- 2 D. Braun und W.-Th. Heimes, *Z. Anal. Chem.*, 239 (1968) 6.
- 3 D. Simpson und B. R. Currell, *Analyst (London)*, 96 (1971) 515.
- 4 B. Herold und K. H. Droege, *Z. Anal. Chem.*, 245 (1969) 295.
- 5 J. Koch und K. Figge, *J. Chromatogr.*, 109 (1975) 89.
- 6 W.-D. Bieber, J. Koch und K. Figge, Veröffentlichung in Vorbereitung.