

CHROM. 8700

Note

Chromatographische Trennung herbizidwirksamer *s*-Triazine auf verschiedenen Polyamiddünnschichten

JÜRGEN REICHLING und HELMUT FISCHER

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, 6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen am 30. Juni 1975; geänderte Fassung eingegangen am 31. Juli 1975)

Die hier untersuchten Triazinherbizide wurden erstmals von E. Knüsli von der Firma Geigy/Basel¹ synthetisiert und als Pflanzenschutzmittel eingeführt. Triazine kommen häufig als Kombinationspräparate² zur Anwendung. Vor allem bei unsachgemäßem Umgang mit diesen Mitteln muss mit Rückständen im Boden, Wasser und in der Nahrung gerechnet werden. Bei der dünnschichtchromatographischen (DC) Trennung von Triazinen werden von vielen Autoren Kieselgelschichten³⁻¹⁰ verwendet, nur wenige beschreiben andere DC-Systeme^{11,12}. Die vorliegende Arbeit untersucht nun die Einsatzmöglichkeit von Polyamid für die Trennung von acht verschiedenen Triazinen. Dabei sollen hinsichtlich ihrer Trennleistungen verschiedene Polyamidtypen vergleichend untersucht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete s-Triazine

Folgende *s*-Triazine wurden verwendet: (1) Desmetryn, (2) Atrazin, (3) Simazin, (4) Propazin, (5) Terbutryn, (6) Prometryn, (7) Ametryn und (8) Prometon. Die Triazine bezogen wir als Reinsubstanz von der Firma Ciba Geigy (Basel, Schweiz). Die Wirkstoffe wurden in Aceton oder Chloroform aufgelöst (1 mg/ml). Aufgetragen wurden davon je 5 μ l.

Verwendete Polyamidtypen

Folgende Polyamide (von der Firma Macherey, Nagel & Co., Düren, G.F.R.) wurden verwendet: (I) Polyamid 11 (Polyaminoundekansäure) (MN-Polyamid-DC 11, handgegossene Platten, Schichtdicke 0.25 mm), (II) Polyamid 6.6 (Polyhexamethylendiaminadipat) (MN-Polyamid-DC 6.6, UV₂₅₄, handgegossene Platten, Schichtdicke 0.25 mm), und (III) Polyamid 6 (*ε*-Aminopolycaprolactam) (MN-Polyamid DC 6, UV₂₅₄, Fertigplatten, Polygram, Schichtdicke 0.1 mm).

Herstellung der Polyamidplatten

Polyamid 6.6. Es werden 10 g Polyamid mit 1 g Cellulose (Cellulosepulver MN-300 für DC) gemischt und in 60 ml Wasser aufgeschlämmt. Anschliessend wird die Suspension ungefähr eine halbe Stunde gut gerührt und dann mit Hilfe eines

Streichgerätes auf die Glasplatten aufgetragen. Die angegebene Menge reicht für fünf Platten der Grösse 20×20 cm.

Polyamid II. Zu 20 g Polyamidpulver werden 3 g Cellulosepulver (MN-300 für DC) beigemischt (und UV-Indikator) und beides in Methanol suspendiert. Die Suspension wird anschliessend mit einem Streichgerät auf Glasplatten aufgetragen. Die angegebene Menge reicht für sechs Platten der Grösse 20×20 cm. Die Polyamidplatten werden bei Zimmertemperatur getrocknet und können anschliessend ohne weitere Behandlung zur Chromatographie verwendet werden.

Nachweismethoden

Die einzelnen Triazine können auf den verschiedenen Polyamidschichten lösungsmittelfrei durch Fluoreszenzminderung eindeutig lokalisiert werden.

Allgemeines chromatographisches Verhalten der s-Triazine auf den verschiedenen Polyamidtypen

Der Vorteil der Polyamidchromatographie besteht u.a. darin, dass die Laufmittel von sehr polaren, wasserhaltigen Gemischen über mittelpolare zu sehr unpolaren, petrolätherhaltigen Gemischen variiert werden können (Theorie der Polyamidchromatographie^{13,14}). Man erreicht damit eine Phasenumkehr und oft verblüffende Trennergebnisse. Die Triazine werden von Polyamid II, bei Verwendung gleicher Fliessmittel, stärker zurückgehalten als von den beiden anderen Polyamidtypen. So ist schon mit dem Laufmittel Benzol auf Polyamid II eine Trennung der Wirkstoffe bis auf zwei kritische Substanzpaare zu erreichen. Für die Polyamide 6 und 6.6 liegt der Bereich einer optimalen Trennung der s-Triazine mehr im polaren Bereich.

Spezielle Fliessmittel für s-Triazine auf verschiedenen Polyamidtypen

Die Trennleistung der Polyamide 6 und 6.6 ist wesentlich günstiger bei Verwendung sehr polarer, wasserhaltiger Laufmittel. Der Zusatz von Eisessig zum Fliessmittel verhindert eine Schweißbildung der Wirkstoffe und führt zu einer scharfen Fleckzeichnung (vgl. Tabelle I).

Nachweisgrenze der s-Triazine unter UV-Licht (254 nm)

Die Nachweisgrenzen der Wirkstoffe liegen unter UV-Licht bei $0.2 \mu\text{g}$. Eine Ausnahme macht Simazin, das erst bei $0.5 \mu\text{g}$ eindeutig ausgemacht werden kann.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die besten Trennungen werden mit extrem polaren, wasserhaltigen Laufmitteln erreicht. Auf Polyamid II und Polyamid 6 gelingt so eine befriedigende Trennung aller acht Triazine, wobei lediglich das Substanzpaar Simazin und Propazin gewisse Schwierigkeiten bereitet. Auf Polyamid 6.6 erreicht man eine sehr gute Trennung von jeweils sieben Triazinwirkstoffen. Nur die Substanzen Simazin und Propazin sind nicht zu trennen. Dagegen gelingt auf Polyamid 6.6 eine Trennung dieser beiden Wirkstoffe bei Verwendung unpolarer Laufmittel. Diesen Umstand kann man ausnutzen, um mit Hilfe der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie auch auf dieser Polyamidschicht die acht Triazine befriedigend zu trennen

TABELLE I

SPEZIELLE FLIESSMITTEL FÜR *s*-TRIAZINE AUF VERSCHIEDENEN POLYAMIDTYPEN

Polyamidtyp: (I) Polyamid 11; (II) Polyamid 6.6; (III) Polyamid 6. Fließmittel: (A) Petroleumäther (Sd. 40–60°)–Chloroform (49:1) + 1% Eisessigsäure; (B) Wasser–Methanol–Eisessigsäure (14:4:1); (C) Wasser–Methanol–Eisessigsäure (5:3:1).

<i>s</i> -Triazin	Polyamidtyp/Fließmittel				
	II/A	III/A	II/B	III/B	I/C
Desmetryn	0.49	0.57	0.58	0.38	0.48
Atrazin	0.56	0.65	0.30	0.12	0.15
Simazin	0.37	0.20	0	0	0.10
Propazin	0.67	0.80	0	0.05	0.20
Terbutryn	0.75	0.87	0.40	0.16	0.27
Pro.etryn	0.78	0.89	0.46	0.21	0.30
Ametryn	0.65	0.78	0.53	0.30	0.38
Prometon	0.78	0.85	0.75	0.60	0.67

(1. Dimension: Laufmittel A; 2. Dimension: Laufmittel B). Die unpolaren Laufmittel geben keine befriedigenden Ergebnisse. Die R_F -Werte liegen zu nahe zusammen, als dass man zweifelsfrei die einzelnen Substanzen unterscheiden könnte.

Die von uns verwendeten Polyamidtypen und Fließmittel erlauben eine bessere Trennung der Wirkstoffe Simazin–Propazin–Atrazin und Ametryn–Prometryn als von Ebing¹¹ für Polyamid Woelm beschrieben wurde. Darüber hinaus fanden wir einen erheblichen Einfluss auf das chromatographische Verhalten der einzelnen Wirkstoffe, wenn die Gruppe –Cl durch –SCH₃ im heteroaromatischen Ring substituiert wurde. So zeigen vergleichbare Substanzen, die eine –SCH₃ Gruppe im Ring aufweisen, einen wesentlich grösseren R_F -Wert als die –Cl tragenden Triazine, vor allem bei Verwendung stark polarer Fließmittel.

DANK

Wir danken der Firma Ciba Geigy, Basel, für die Überlassung der Wirkstoffe.

LITERATUR

- 1 H. Maier-Bode, *Herbizide und ihre Rückstände*, Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, 1971.
- 2 *Pflanzenschutzmittelverzeichnis der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, Braunschweig, 1973.
- 3 S. Koudela, *J. Chromatogr.*, 53 (1970) 589.
- 4 H. G. Henkel und W. Ebing, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 283.
- 5 L. P. Manner, *J. Chromatogr.*, 21 (1966) 430.
- 6 R. W. Frei, N. S. Nomura und M. N. Frodyma, *Mikrochim. Acta*, 6 (1967) 1099.
- 7 J. F. Lawrence und G. W. Laver, *J. Chromatogr.*, 100 (1974) 175.
- 8 O. Paľušová, M. Sackmauerová und A. Mađarič, *J. Chromatogr.*, 106 (1975) 405.
- 9 L. Fishbein, *Chromatogr. Rev.*, 12 (1970) 167.
- 10 F. Delley, K. Friedrich, B. Karlhuber, G. Székely und K. Stambach, *Z. Anal. Chem.*, 228 (1976) 23.
- 11 W. Ebing, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 533.
- 12 A. Cee und J. Gasparič, *J. Chromatogr.*, 56 (1971) 342.
- 13 H. Wagner, L. Hörhammer und K. Macek, *J. Chromatogr.*, 31 (1967) 455.
- 14 E. Zawta und W. Hölzel, *Pharmazie*, 23 (1968) 174, 236, 296.