

CHROM. 9581

Note

Das Verhalten von einigen organischen Thiophosphorverbindungen bei der Dünnschichtchromatographie auf Silicagel

V. TRDLIČKA und J. MOSTECKÝ

Institut für Erdöltechnologie und Petrolchemie der Chemisch-Technologischen Hochschule, Suchbátarova 5, 166 28 Prag 6 (Tschechoslowakei)

(Eingegangen am 25. Mai 1976)

Beim Verhaltensstudium von phosphororganischen Verbindungen, die ein oder mehrere Schwefelatome im Molekül enthalten, ist es oft notwendig, neben den Ausgangsstoffen auch die Produkte der Veränderungen zu analysieren. Zur Trennung wurde erfolgreich die Chromatographie, zB Säulenchromatographie, Dünnschicht-(DC) und Papierchromatographie angewendet, weil es dabei nicht zur thermischen Zersetzung der Verbindungen kommt. Mehrere Vorzüge bietet die DC. In der Literatur, z.B. Lit. 1-8, sind zahlreiche Angaben für die Trennung schwefelhaltiger phosphororganischer Stoffe, die meist als Insektizide benützt wurden, angeführt. Es wurden verschiedene Adsorbenten, Entwicklungssysteme und Nachweismethoden gesucht. In der letzten Zeit wurde auch die Direktauswertung (*in situ*) der DC-platte eingeführt. Als Beispiel kann man die DC-Trennung von Thion-thiolisomeren der Thiophosphorsäure-ester^{9,10}, die Trennung von $RP(SR)_2$, $R_2P(S)SR$, $RP(S)(SR)_2$ und $R_3P(S)^{11}$ und den Einfluss von organischen Resten im O,O',S-trialkyl(aryl)ester der Dithiophosphorsäure nennen¹². Der Unterschied im Verhalten wurde oft gezeigt. Als Adsorbent wurde gewöhnlich Silicagel benutzt.

In dieser Arbeit beschäftigten wir uns mit der Trennung einer Reihe von organischen Thio- und Dithioderivaten der Phosphorsäure und Phosphinsulfiden bei DC auf Silicagel.

TABELLE I

R_F -WERTE EINIGER ORGANISCHEN THIOPHOSPHORVERBINDUNGEN

Verbindungen	$R_F \times 100$
$(C_2H_5O)_3P=S$	40
$(C_2H_5O)_2P(S)SC_4H_9$	54
$(C_2H_5O)_2P(S)Cl$	71
$(C_6H_5O)_2P(S)Cl$	77
$(C_6H_5O)_3P=S$	63
$(CH_3)_2N P(S)Cl_2$	75
$(CH_3)_2N P(S)(OC_2H_5)_2$	25
$(C_6H_5NH)_3P=S$	0
$(C_6H_5)_3P=S$	16
$(C_4H_9)_3P=S$	8

EXPERIMENTELLES UND ERGEBNISSE

Die von uns überprüften Verbindungen sind in Tabelle I angeführt; sie wurden nach den in der Literatur bekannten Verfahren zubereitet¹³.

Die Trennung der Verbindungen wurde auf einer Silicagel-Schicht mit Fluoreszenzindikator, die auf Aluminium Folien (Silufol; Sklárný Kavalier, Tschechoslowakei) aufgetragen wurden, durchgeführt. Als Fliessmittel wurde Benzol-Heptan-Chloroform (62:45:8) benutzt. Der Nachweis der getrennten Verbindungen wurde mit folgender Sprühlösung durchgeführt: auf 25 ml einer 0.5%igen wässrigen Lösung von PdCl₂ wurden 15 Tropfen 25%ige HCl gegeben. Zum Nachweis der Verbindungen mit Phenylresten wurde auch UV-Licht bei 254 nm benutzt.

DISKUSSION

Bei der DC der Thioderivate von einigen organischen Phosphorverbindungen tritt in manchen Fällen ihre Struktur deutlich hervor. Bei Thiol-thion Derivaten z.B. sind die Thiolisomere der Thiophosphorsäure fester an den Adsorbenten gebunden^{9,10}. Die Adsorptionsaktivität von Estern der Thiophosphorsäure ist von der Polarität der P=S-Bindung abhängig, die den Induktionseffekt der organischen Reste beeinflusst¹¹. Mit wachsendem Molekulargewicht der organischen Reste der O,O',S-trialkyl(aryl)ester der Dithiophosphorsäure steigen die R_F-Werte. Arylreste, gebunden an O oder S, und gleichfalls Gruppen mit freien Elektronen, die in den organischen Resten gebunden wurden, erniedrigen den R_F-Wert¹².

Aus den Ergebnissen, die in Tabelle I angeführt sind, leiten wir ab, dass O,O',O''-trialkyl(aryl)ester der Thiophosphorsäure fester adsorbiert wurden als O,O',S-trialkyl(aryl)ester der Dithiophosphorsäure. Chloride der O,O'-dialkyl(aryl)ester der Thiophosphorsäure wurden schwächer adsorbiert als die Produkte der Alkoholyse, O,O',O''-trialkyl(aryl)ester der Thiophosphorsäure. Die Anwesenheit von amidischem Stickstoff erhöht die Adsorptionsaffinität des Moleküls, was sich besonders deutlich bei der Trianilid der Thiophosphorsäure zeigt. Wenn im Molekül des Amids auch Halogen gebunden ist, wird das Molekül bedeutend schwächer adsorbiert. Verhältnismässig stark äussert sich die direkte Bindung der organischen Reste am Phosphor. So wurden Phosphinsulfide, im Vergleich zu Verbindungen, deren organischer Rest mit O oder S am Phosphor gebunden ist, fester an den Adsorbenten gebunden.

LITERATUR

- 1 H. Petschik und E. Steger, *J. Chromatogr.*, 7 (1962) 135.
- 2 A. Lamotte und J.-C. Merlin, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 296.
- 3 A. Lamotte, A. Francina und J.-C. Merlin, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 75.
- 4 A. Lamotte und J.-C. Merlin, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 432.
- 5 N. A. Smart und A. R. C. Hill, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 626.
- 6 J. E. Barney, *J. Chromatogr.*, 20 (1965) 334.
- 7 P. E. Belliveau, V. Mallet und R. W. Frei, *J. Chromatogr.*, 48 (1970) 478.
- 8 G. L. Brun und V. Mallet, *J. Chromatogr.*, 80 (1973) 117.
- 9 H. Ackermann und D. Spranger, *J. Chromatogr.*, 17 (1965) 608.
- 10 T. A. Masstrjukova, T. B. Ssacharova und M. I. Kabatschnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1963) 2211.
- 11 A. M. Potatov, E. A. Krasibnikova, A. I. Razumov und S. Ju. Bajgildina, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 564.
- 12 V. Trdlička und J. Mostecký, *Sb. Vys. Šk. Chem. Technol. (Praha)*, im Druck.
- 13 *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XII, I. und II. Teil, Thieme, Stuttgart, 4. Aufl., 1964.