

CHROM. 9366

BÉITRAG ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE VON ORGANOSINN-STABILISATOREN FÜR POLYVINYLCHLORID

K. FIGGE, J. KOCH und H. LUBBA

Unilever Forschungsgesellschaft mbH, Behringstrasse 154, 2000 Hamburg 50 (B.R.D.)

(Eingegangen am 26. Mai 1976)

SUMMARY

Contribution to the gas chromatographic analysis of organotin stabilizers for polyvinyl chloride

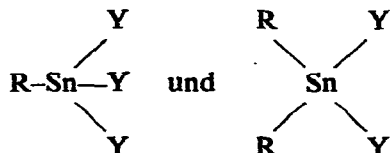
On the basis of ^{14}C -labelled test substances it is shown that the stabilizer components mono-*n*-octyltin-tri-, di-*n*-octyltin-di- and tri-*n*-octyltin-mono-2-ethylhexyl thioglycolate can be converted quantitatively, using ethyl magnesium bromide, to the respective tetraalkyltin compounds, *viz.* triethyl-, diethyl-di- and ethyl-tri-*n*-octyltin. Secondary reactions, which could alter the original qualitative and quantitative composition of a stabilizer, with respect to the *n*-octyltin rests do not occur.

The processing of the tetraalkyltin compounds present in the crude alkylation product for the gas chromatographic analysis proceeds without significant loss of substance. Accordingly, the recovery of the *n*-octyltin rests in the *n*-octyltin thioglycolates investigated was 98.5% or more.

These results show that a quantitative, gas chromatographic determination of the *n*-octyltin-2-ethylhexyl thioglycolates in mixtures can be carried out without difficulty. Moreover, they also support the view that the gas chromatographic analytical method may be applied to all commercially available organic tin stabilizers.

EINLEITUNG

Gemische aus Mono- und Di-*n*-alkylzinn-Verbindungen gleicher Kettenlänge werden im grosstechnischen Masse zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC) gegen Hitze und Licht eingesetzt¹. Diese Verbindungen besitzen die allgemeinen Strukturformeln



Bei den Substituenten R handelt es sich meist um Methyl-, *n*-Butyl- oder *n*-Octylreste, die kovalent an das zentrale Zinnatom gebunden sind. Die mit Y bezeichneten Substituenten sind elektronegativer Natur und können die Synthese der Organozinn-Stabilisatoren als organische Anionen, die durch Protonierung aus Thioharnsäureestern, Mercaptanen, Carbonsäuren und anderen entstehen, an das positivierte Zinnatom der *n*-Alkylzinngruppe angelagert.

Die grosstechnisch hergestellten Organozinn-Stabilisatoren können, infolge verunreinigter Ausgangsprodukte bzw. ungünstiger Herstellungsbedingungen, neben den beiden Hauptkomponenten auch Alkylzinn-Verbindungen mit anderen Alkylresten und Alkylierungsgraden enthalten. Ausserdem besteht die Möglichkeit, dass unter den Bedingungen der PVC-Verarbeitung aus den Hauptkomponenten der Stabilisatoren zusätzliche Mengen an Tri- und Tetra-*n*-alkylzinn-Verbindungen entstehen.

Wenn PVC-Materialien, die unter Zusatz solcher Organozinn-Stabilisatoren hergestellt wurden, zur Verpackung von Nahrungsmitteln eingesetzt werden, so ist damit zu rechnen, dass neben den Hauptkomponenten auch die Neben- und Folgeprodukte der Stabilisatoren in die verpackten Güter übertreten und mit diesen in den menschlichen Körper gelangen. Erfreulicherweise ist die Neigung der Stabilisator-komponenten aus Hart-PVC in Nahrungsmittel überzutreten nur sehr gering. Da bei einigen Neben- bzw. Folgeprodukten der Stabilisatoren aus toxikologischer Sicht als besonders bedenklich anzusehen sind, werden Zusammensetzung und Mindestmenge der in der Praxis benutzten Stabilisatoren aus Mono- und Di-alkylzinn-Verbindungen von den Gesundheitsbehörden festgelegt und kontrolliert.

Behörden und Industrie sind daher an einen möglichst einfachen Analyseverfahren interessiert, das eine eindeutige Auftrennung und Bestimmung aller für die Praxis relevanten Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylzinn-Verbindungen nach Kettenlänge und Alkylierungsgrad gestattet.

Die bisher in der Literatur beschriebenen dünn- und säulenchromatographischen Trennverfahren⁷⁻¹¹ sind zwar zur Überprüfung der Reinheit bestimmter Organozinn-Stabilisatoren gut geeignet, aber nicht auf alle handelsüblichen Stabilisatorarten anwendbar. So entwickelten Herold und Droege⁸ eine dünn-schichtchromatographische Methode zur quantitativen Bestimmung von *n*-Butyl- und *n*-Octylzinn-Verbindungen, Koch und Figge¹¹ arbeiteten eine Arbeitsvorschrift zur quantitativen, dünn-schichtchromatographischen Analytik von Gemischen aus Methylzinn-Verbindungen aus. In einer weiteren Publikation wird über ein säulenchromatographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von aus PVC isolierter Methylzinn-Verbindungen berichtet¹².

Fast gleichzeitig erschienen von Newell und Wirth¹³ eine säulenchromatographische Methode zur quantitativen Bestimmung von Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylzinn-Verbindungen in Mischungen vor. Diese Methode, die nach Meinung der Autoren universell auf alle technischen Organozinn-Stabilisatoren anwendbar ist, wurde in Anlehnung an die grundlegenden Arbeiten von Putnam und Pu^{14,15} sowie von Steinmeyer *et al.*¹⁶ entwickelt und beruht auf folgendem Prinzip: Die Mono-, Di- und Trialkylzinn-Verbindungen eines Stabilisators werden mit Methyl- bzw. *n*-Octylmagnesiumbromid zu einem Gemisch der entsprechenden Tetraalkylzinn-Verbindungen umgesetzt. Dabei verwendet man verständlicherweise eine Grignard-Verbindung, deren Alkylrest noch nicht im Stabilisator vorliegt (dünn-schichtchromato-

graphische Vorprüfung) nach Abschluss der Alkylierungsreaktion werden die Tetraalkylzinn-Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch isoliert und zunächst gaschromatographisch mit Hilfe von Vergleichssubstanzen bzw. anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert. Nur wird unter Berücksichtigung dieses Analyseergebnisses aus bekannten Mengen der vorhandenen Eichsubstanzen ein Vergleichsgemisch hergestellt, das in seiner qualitativen Zusammensetzung dem zur quantitativen Analyse aufbereiteten Gemisch an Tetraalkylzinn-Verbindungen entspricht. Außerdem wählt man aus der Kollektion an Eichsubstanzen die Tetraalkylzinn-Verbindung aus, die wegen ihres gaschromatographischen Verhaltens am besten als interner Standard geeignet ist und setzt sie sowohl dem Analysen- als auch dem Vergleichsgemisch zu. Anschließend werden beide Gemische unter gleichen Bedingungen gaschromatographisch analysiert. Das dabei registrierte Vergleichschromatogramm dient zur Ermittlung der Eichfaktoren, die man neben der Peakfläche für den internen Standard zur quantitativen Auswertung des Analysenchromatogramms heranzieht.

Dieses gaschromatographische Analyseverfahren ist aber nur dann uneingeschränkt auf alle technischen Organozinn-Stabilisatoren anwendbar, wenn (1) die Alkylierung der Mono-, Di- und Trialkylzinn-Komponenten der Stabilisatoren ohne Trennung der bereits vorhandenen C-Sn-Bindungen verläuft; (2) alle Alkylzinn-Verbindungen der Stabilisatoren durch das ausgewählte n-Alkylmagnesiumbromid vollständig zumindest aber zu gleichen Anteilen (mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit) in die entsprechenden Tetraalkylzinn-Verbindungen überführt werden; (3) die entstandenen Tetraalkylzinn-Verbindungen verflüchtigt oder aber in gleichen Anteilen gemeinsam mit dem internen Standard aus dem Reaktionsgemisch isoliert und zur gaschromatographischen Bestimmung aufbereitet werden; und (4) die aufbereiteten Tetraalkylzinn-Verbindungen unter den gaschromatographischen Bedingungen stabil sind.

Es ist das Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe radiokohlenstoff-markierter Testsubstanzen zu überprüfen, ob für die gaschromatographische Analyse von *n*-Octylzinn-Stabilisatoren die soeben genannten Voraussetzungen erfüllt sind.

Radiochromatographische Arbeitsbedingungen

Geräte: Doppelkolonnen-Gaschromatograph Modell 2726B (Hewlett-Packard, Böblingen, B.R.D.) mit Wärmerleitfähigkeitsdetektor, beheizter Auslassleitung und zwei analytischen Trennsäulen (200 cm x 4 mm I.D.) aus Glas. Das Füllmaterial

besteht aus Chromosorb W-A-D-M-C₁₇ (20/100) (Dumum) (30) (II) Monomethyl-¹⁴C-octylzinn-trithioglykolsäure-2-äthylhexylester. Spez. Radioaktivität: 24.056 mCi/mMol bzw. 28.57 µCi/mg; Radiochemische Reinheit: >99.7%.

(III) Di-*n*-[¹⁴C]octylzinn-dithioglykolsäure-2-äthylhexylester. Spez. Radioaktivität: 31.41 mCi/mMol bzw. 41.78 µCi/mg; Radiochemische Reinheit: >99.7%.

(IV) Tri-*n*-[¹⁴C]octylzinn-monothioglykolsäure-2-äthylhexylester. Spez. Radioaktivität: 45.458 mCi/mMol bzw. 68.70 µCi/mg. Radiochemische Reinheit: >99.7%.

(V) Tetra-*n*-[¹⁴C]octylzinn. Spez. Radioaktivität: 40.27 mCi/mMol bzw. 28.57 µCi/mg. Radiochemische Reinheit: >99.7%.

(VI) Gemisch aus 20.0 Gew.-% (I) und 80.0 Gew.-% (II) (inaktiv). Spez. Radioaktivität: 39.14 µCi/mg.

(VII) Gemisch aus 20.0 Gew.-% (I) und 80.0 Gew.-% (II) (inaktiv). Spez. Radioaktivität: 39.14 µCi/mg.

(VIII) Gemisch aus 15.5 Gew.-% (I) und 84.5 Gew.-% (II) (inaktiv). Spez. Radioaktivität: 39.14 µCi/mg.

(IX) Gemisch aus 15.5 Gew.-% (I) und 84.5 Gew.-% (II) (inaktiv). Spez. Radioaktivität: 39.14 µCi/mg.

(X) Gemisch aus 15.5 Gew.-% (I) und 84.5 Gew.-% (II) (inaktiv). Spez. Radioaktivität: 39.14 µCi/mg.

(VII) Gemisch aus 19.5 Gew. % I (inaktiv), 80.0 Gew. % (≈ 100 Akt. %) II und 0.5 Gew. % III (inaktiv). Spez. Radioaktivität: 33.42 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$.

(VIII) Gemisch aus 19.5 Gew. % I (inaktiv), 80.0 Gew. % II (inaktiv) und 0.5 Gew. % (≈ 100 Akt. %) III. Spez. Radioaktivität: 0.34 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$.

Radiogaschromatographische Analyse der ^{14}C -markierten Testsubstanzen

Aufbereitung der Analysenprobe. Da die Umsetzungen von Mono-, Di- und Trialkylzinn-Verbindungen mit *n*-Alkylmagnesiumbromid zu Tetraalkylzinn-Verbindungen, die anschliessende Isolierung und Aufbereitung der Alkylierungsprodukte für die gaschromatographische Analyse ausführlich beschrieben werden¹³, möchten wir an dieser Stelle nur die Abweichungen von der erwähnten Arbeitsvorschrift herausstellen:

Zur Alkylierung der ^{14}C -markierten Testsubstanzen I–VIII wurde Äthyl- anstelle von Methylmagnesiumbromid benutzt¹⁸.

Die Bestimmung der Konzentration an reaktivem Äthylmagnesiumbromid in der ätherischen Reagenzlösung erfolgte nach der "Acidimetric Double Titration"-Methode von Vlismas und Parker¹⁹ und nicht durch die einfache Titration mit 0.1 *N* Salzsäure^{20,21}.

Der interne Standard (Äthyl-tri-*n*-butylzinn) für die Gaschromatographie wurde direkt nach Abschluss der Alkylierungsreaktion dem rohen Gemisch an Reaktionsprodukten zugesetzt und gemeinsam mit den bereits vorhandenen Tetraalkylzinn-Verbindungen isoliert und aufgearbeitet.

Eich- bzw. Vergleichssubstanzen. Triäthyl-*n*-octyl-, Diäthyl-di-*n*-octyl-, Äthyl-tri-*n*-octyl- und Tetra-*n*-octylzinn als Einzelsubstanzen und als Gemisch einschliesslich des internen Standards Äthyl-tri-*n*-butylzinn.

Applizierte Substanz- bzw. Radioaktivitätsmenge. 105 μg Testsubstanz I–VIII in 4.0 μl *n*-Pentan (≈ 35 nCi–7.3 μCi).

Radiogaschromatographische Arbeitsbedingungen

Geräte. Doppelkolonnen-Gaschromatograph Modell 5756B (Hewlett-Packard, Böblingen, B.R.D.) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor, beheizter Auslassleitung und zwei analytischen Trennsäulen (200 cm \times 4 mm I.D.) aus Glas. Das Füllmaterial bestand aus Chromosorb W-AW-DMCS (60–80 mesh) mit 10 Gew. % Silicon OV-17 und wurde vor dem Einsatz 48 h bei 250° in einem Trägergasstrom von Helium (30 ml/min) ausgeheizt.

Durchflussreaktor RGC 170 mit 10-ml-Proportionalzählrohr LB 6230, Transistor-Sondenverstärker LB 2007 H und Dual-Ratemeter-Integrator LB 242 K (Perkin Elmer, Überlingen/Bodensee, B.R.D. und Laboratorium Prof. Dr. Berthold, Wildbad/Schwarzwald, B.R.D.). Reaktorfüllung zum oxidativen Abbau der Tetraalkylzinn-Verbindungen: Kupferoxid in Form von Cuprox[®], grob (Coleman, Maywood, Ill., U.S.A.).

Geräteeinstellung. Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD): Brückenstrom, 190 mA; Abschwächung der Ausgangsspannung, Stufe 2; Temperatur-Programm (Säulen), 100–300°; Aufheizgeschwindigkeit, 8°/min; Temperatur WLD/Auslass, 320°; WL-Ofen, 300°; Injektionsblock, 300°. Schreiber-Vorschub, 0.5 in./min; Schreiber-Empfindlichkeit, 2 mV.

Durchflussreaktor: Temperatur Zählrohr, 25°; Reaktorofen, 650°; Reaktoreinlass, 350°; Reaktorzuleitung, 320°; Zählgas, Methan (40 ml/min).

Dual-Ratemeter-Integrator: Arbeitsspannung, 1,95 kV; Empfindlichkeit, 200 mV; Skalen-Vollausschlag, 6×10^4 ipm u.a. Einstellungen; Dämpfung, 0,3 s u.a. Einstellungen; Integratorskala, 10^4 i u.a. Einstellungen.

Als Beispiel ist in Fig. 1 das differentielle Radio-Gaschromatogramm des äthylierten Testgemisches V aus Mono-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn-tri- und Di-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn-di-thioglykolsäure-2-äthylhexylester dargestellt.

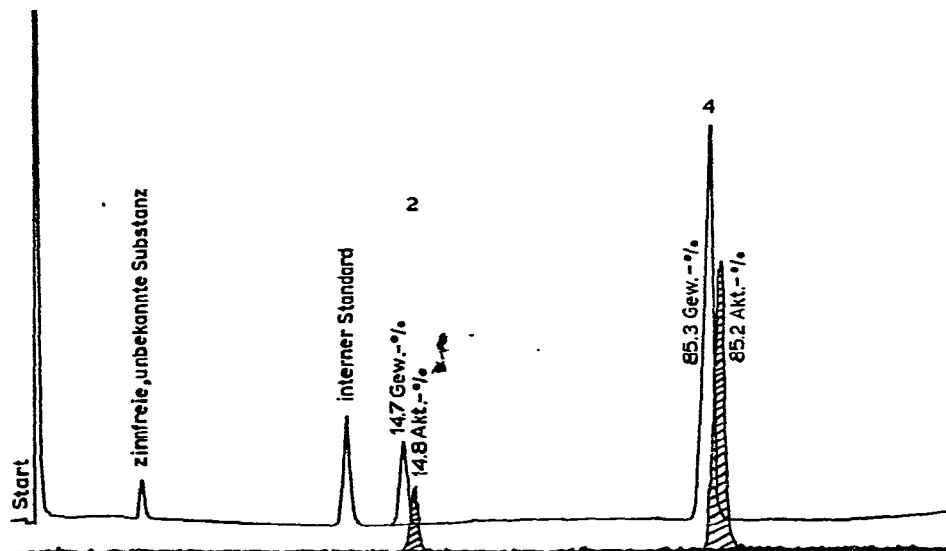


Fig. 1. Radio-Gaschromatogramm des äthylierten Gemisches aus 20 Gew. % Mono-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn-tri- und 80 Gew. % Di-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn-di-thioglykolsäure-2-äthylhexylester. 2 = Triäthyl-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn; 4 = Diäthyl-di-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn.

Auswertung. Zunächst legen wir die Nulllinien der Massen- bzw. differentiellen Radioaktivitätsdiagramme fest und bestimmten mit einem Planimeter die Flächen aller relevanten Peaks. Ausserdem ermittelten wir anhand der integralen Radioaktivitätsdiagramme für alle gaschromatographisch aufgetrennten, radioaktiven Tetraalkylzinn-Verbindungen die vom Gerät registrierten Impulsraten.

Die prozentuale Verteilung der registrierten Gesamtradioaktivität auf die einzelnen Tetraalkylzinn-Verbindungen eines Gaschromatogrammes wurde unmittelbar aus dem Verhältnis der entsprechenden Peakflächen bzw. Impulsraten zueinander ermittelt. Dieser direkte Bezug ist erlaubt, da alle gaschromatographisch aufgetrennten Tetraalkylzinn-Verbindungen trotz unterschiedlicher chemischer Struktur im Durchflussreaktor quantitativ in Kohlendioxid übergeführt werden, dessen Radioaktivität man unter stets gleichen Bedingungen bestimmt.

Demgegenüber wurde die relative und absolute Verteilung der applizierten Gesamtmasse an Tetraalkylzinn-Verbindungen auf die aufgetrennten Einzelkomponenten aus den entsprechenden Peakflächen des Massendiagrammes unter Berücksichtigung der Peakfläche des internen Standards und der in der Gaschromatographie

Ähnlicher Eichfaktor berechnet. Zur Ermittlung dieses Eichfaktors benutzte wir ein Vergleichschronatogramm, das von einem in diesem Zusammenhang abgeleiteten Eichstandard-Eichsubstanz-Einschliesslich des Atemen Standardmethylisobutylzinn erhalten wurde; Dämpfung $\delta \times 10^4$ ipm u.a. Einstellung; Skalen-Vollausschlag; Einstellungen; Integratorskala, 10^4 i u.a. Einstellungen.

Radioaktivitätsdiagramme der Dünnschichtchromatographie des ^{14}C -markierten Testgemisches I-VIII

Die chromatographischen Bedingungen wurden bereits ausführlich beschrieben. Das Fließmittelsystem war 2-Chloräthanol-2 N wässrige HCl-Tetrahydrofuran-Isoamylalkohol-Cyclohexan (5:5:3:2:1 v/v). Als Sorptionsmittel wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 silanisiert (ohne Fluoreszenzindikator) von Merck, (Darmstadt, B.R.D.), Art. 5746, angewendet. Das Anfärbereagenz war Brenzcatechiviolett (0.03 Gew. %) und Rhodamin B (0.003 Gew. %) in Aceton¹¹. Auftragsmenge: Bis zu 1 mg Testsubstanz I-VIII in 40.0 μ l Chloroform (\approx 0.38-6.87 μ Ci) (strichförmig bis zu 2.5 cm Länge).

Die Radioaktivitätsverteilungen (sog. differentielle und integrale Radioaktivitätsdiagramme) längs der 12 h an der Luft getrockneten Chromatogramme wurden mit Hilfe eines Radio-Dünnschichtchromatographen Modell LB 2722 und Dual-Ratemeter-Integrator LB 202 K (Laboratorium Prof. Dr. Berthold) unter den folgenden Gerätebedingungen registriert: Hochspannung, 1.8 kV; Empfindlichkeit, 200 mV; Skalen-Vollausschlag, 6×10^3 ipm u.a. Einstellungen; Dämpfung, 3 s u.a. Einstellungen; Blende, 1 \times 36 mm; Vorschubgeschwindigkeit für Chromatographen und Schreiber, 120 mm/h; Integratorskala, 10^4 i u.a. Einstellungen.

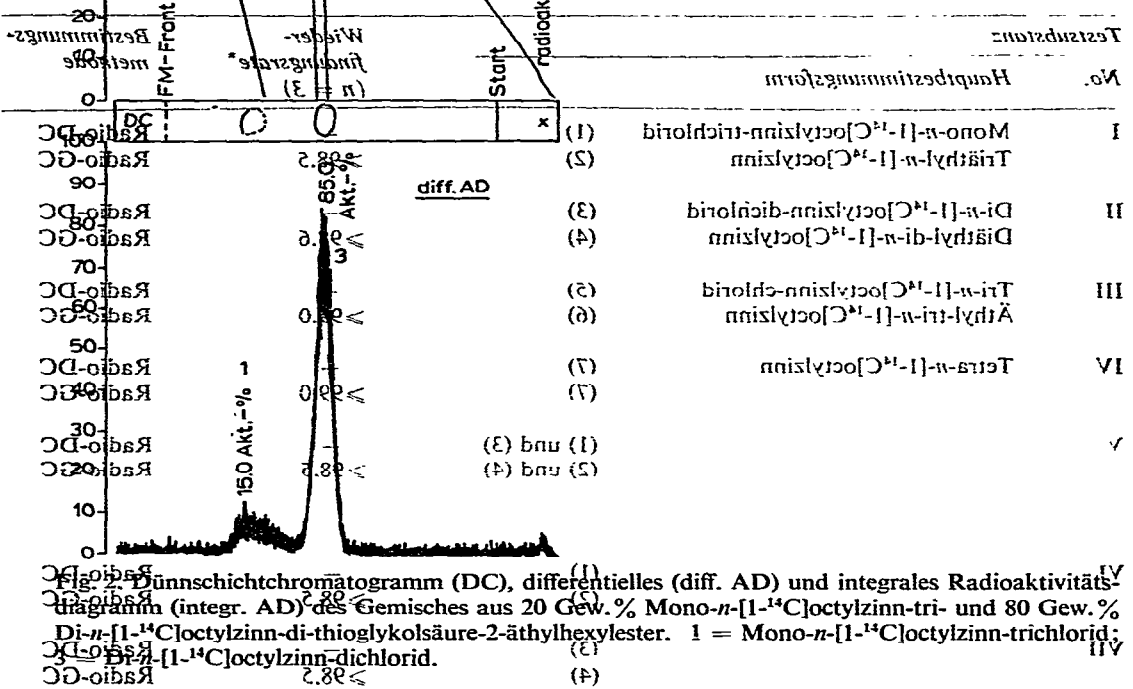
Als Beispiel sind in Fig. 2 das Dünnschichtchromatogramm, das differentielle und integrale Radioaktivitätsdiagramm des Testgemisches V aus Mono-n-[1- ^{14}C]octylzinn-tri- und Di-n-[1- ^{14}C]octylzinn-di-thioglykolsäure-2-äthylhexylester dargestellt.

Auswertung. Die differentielle und integrale Radioaktivitätsdiagramme wurden wie bereits für die Radio-Dünnschichtchromatographie beschrieben planimetrisch bzw. durch Ablesen der registrierten Impulsraten ausgewertet. Ausserdem wurden mit Hilfe einer einfachen, in der Literatur beschriebenen Glasapparatur²² und einer gelagerten Szintillationszählröhre (z.B. B. 170 g 2, 5-Diphenylhexazol, N. 3, g 1, 4-Bis(2-(4-methyl-5-phenylthiazolyl)phenyl)butan-100) 100 μ g Naphthalin gelöst in 100 μ l Dioxan (p.a.) als aufgetrennte radioaktive Substanzen quantitativ von den Dünnschichtplatten in Szintillationszählröhren überführt, in die Flüssigkeitszählröhre (z.B. Carb Modell 3380-544, Packard, Frankfurt, B.R.D.) gemessen und aus den erhaltenen Zerfallskurven (Z) nebenfalls die Radioaktivitätsverteilungen längs des Dünnschichtchromatogramme ermittelt. Die Zerfallskurve (Z) und die Zerfallskonstante (k) wurden mit Hilfe eines Messrate-Multiplikatoren-Geräts registriert; R_0 wurde unter Berücksichtigung von R_0 und k bestimmt und im Zähler gespeichert. Aus R_0 über die Zerfallskurve ermittelt werden unter stets gleichen Bedingungen bestimmt.

Demgegenüber wurde die relative und absolute Zerfallskonstante k der Gesamtmasse an Tetraalkylzinn-Verbindungen auf die aufgetrennten Einzelkomponenten zur Beantwortung der Fragen bestimmt. Die Zerfallskonstante k wurde durch die Zerfallskonstante k_0 des stabilsten unter den Alkylgruppen

Zunächst jedoch wurden aliquote Mengen der aufbereiteten in n-Pentan gelösten Analysenproben zur Flüssigszintillationszählung eingesetzt und aus den registrierten Zählraten die in Form ^{14}C -markierter Tetraalkylzinn-Verbindungen wie n-Pentyl- ^{14}C -markierter Tetraalkylzinn-Verbindungen ermittelt. Wie Tabelle I zeigt, betragen die Ausgangsaktivitäten für die n-[1- ^{14}C]Octylzinn-Reste der drei untersuchten n-[1- ^{14}C]Octylzinn-thioglykolate und für das Tetra-n-[1- ^{14}C]Octylzinn bei 98,2%

TABELLE I
PROZENTUALE VERTEILUNG DER RADIOAKTIVITÄT (AKT.%) AUF DIE HAUPT- UND NEBENKOMPONENTEN DER URSPRÜNGLICHEN UND DER ÄTHYLIERTEIN RADIOKOHLENSTOFF-MARKIERTEN TESTSUBSTANZEN



bedingungen, die im experimentellen Teil bzw. in Lit. 13 beschrieben sind, vollständig überführt teilweise in die entsprechenden Tetraalkylzinn-Verbindungen überführt?

Wie groß sind die Substanzverluste, die bei der Isolierung und Aufbereitung der gebildeten Tetraalkylzinn-Verbindungen auftreten?
 Kann man aus den gaschromatographisch ermittelten qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Gemisches an Tetraalkylzinn-Verbindungen auf die Zusammensetzung des ursprünglich vorliegenden Gemisches an n-Octylzinn-thioglykolen schließen?
 Setzen wir die radioaktiv markierten Testsubstanzen I-VII (siehe experimenteller Teil) in jeweils drei Parallelansätzen mit Äthylmagnesiumchlorid und sofort nach Abschluss der Alkylierungsreaktionen und Zusatz des internen Standards wurden die in den Reaktionslösungen vorhandenen Tetraalkylzinn-Verbindungen isoliert, säulenchromatographisch gereinigt und für die radiochromatographische Analyse aufbereitet.

in experimentellen Bedingungen rasch gaschromatographisch durchsucht. Die radioanalytischen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle I den radioanalytisch-chromatographischen mit dem Analysendatensatz ursprünglich zur Äthylierung eingesetzten Testsubstanzen I-VIII gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass (1) die feinen Testsubstanzen Mono-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn-tri- und *n*-[1-¹⁴C]octylzinn-di- und Tri-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn-thioglykolsäure-2-äthylhexylester durch die Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid ohne Bildung nachweisbarer Mengen radioaktiver Nebenprodukte in die entsprechenden Tetraalkylzinn-Verbindungen Triäthyl-, Diäthyl-di- und Äthyl-tri-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn überführt werden; (2) bereits vorhandenes Tetra-*n*-[1-¹⁴C]octylzinn auch nach der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid in unveränderter Form vorliegt; (3) die Äthylierung der Testgemische V-VIII aus unterschiedlichen ¹⁴C-markierten und inaktiven *n*-Octylzinn-thioglykolsäure-2-äthylhexylestern zu Reaktionsprodukten führt, in denen ausschließlich die Tetraalkylzinn-Verbindungen radioaktiv sind, die hinsichtlich der Anzahl ihrer *n*-Octylreste den ursprünglich eingesetzten, ¹⁴C-markierten *n*-Octylzinn-thioglykolen entsprechen; und (4) folglich auch die prozentualen Verteilungen der Gesamtradioaktivitäten auf die *n*-Octylzinn-thioglykolate der Testmischungen mit denen auf den Tetraalkylzinn-Verbindungen der entsprechenden Äthylierungsprodukte übereinstimmen.

Wie aus diesen radioanalytischen Befunden hervorgeht, laufen während der Äthylierung von *n*-Octylzinn-thioglykolen keine Nebenreaktionen ab, die zu einer Änderung der ursprünglichen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Gemisches an *n*-Octylzinn-Resten in einer Stabilisator-Probe und damit zur Verfälschung der gaschromatographischen Analyseergebnisse führen*.

Die bisherigen Erfahrungen, die wir und Analytiker anderer Laboratorien insbesondere aber Neubert und Wirth¹³ sammelten, unterstützen die Auffassung, dass im Gegensatz zu den derzeitigen, nur für ganz bestimmte Stabilisortypen gut geeigneten dünn-schichtchromatographischen Methoden das gaschromatographische Analysenverfahren universell auf alle handelsüblichen Organozinn-Stabilisatoren anwendbar ist. Vor einer endgültigen Entscheidung für eines der beiden zur Diskussion stehenden Analysenverfahren wäre es jedoch ratsam, zumindest das Verhalten von Gemischen aus Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylzinn-Verbindungen während der Octylierung und die thermische Stabilität der Alkylierungsprodukte unter den gaschromatographischen Bedingungen genau zu untersuchen, da sich insbesondere Methylzinn-Verbindungen in ihren chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften deutlich von länger-kettigen *n*-Alkylzinn-Verbindungen unterscheiden.

DANK

Für wertvolle praktische Hinweise danken wir Herrn Dr. W. Freytag.

* Die Richtigkeit dieser Aussage wird dadurch bestätigt, dass auch die gaschromatographisch gefundenen Tetraalkylzinn-Mengen den aus dem Gehalt der Testgemische V-VIII an *n*-Octylzinn-thioglykolen berechneten entsprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Anhand radiokohlenstoff-markierter Testsubstanzen wird gezeigt, dass die Stabilisatorkomponenten Mono-*n*-octylzinn-tri, Di-*n*-octylzinn-di- und Tri-*n*-octylzinn-mono-thioglykolsäure-2-äthylhexylester durch Äthylmagnesiumbromid quantitativ in die entsprechenden Tetraalkylzinn-Verbindungen Triäthyl-, Diäthyl-di- und Äthyl-tri-*n*-octylzinn überführt werden. Nebenreaktionen, die in Bezug auf die *n*-Octylzinn-Reste die ursprüngliche qualitative und quantitative Zusammensetzung eines Stabilisators verändern könnten, finden nicht statt.

Die Aufarbeitung der im rohen Alkylierungsprodukt vorhandenen Tetraalkylzinn-Verbindungen für die gaschromatographische Analyse verläuft ohne nennenswerte Substanzverluste; dementsprechend liegen die Wiederfindungsraten für die *n*-Octylzinn-Reste der untersuchten *n*-Octylzinthioglykolate bei 98.5% oder darüber.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine quantitative gaschromatographische Bestimmung der *n*-Octylzinn-thioglykolsäure-2-äthylhexylester in Mischungen ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Ausserdem unterstützen sie die Auffassung, dass die gaschromatographische Analysenmethode möglicherweise auf alle handelsüblichen Organozinn-Stabilisatoren anwendbar ist.

LITERATUR

- 1 K. Figge und W. Findeiss, *Angew. Makromol. Chem.*, 47 (1975) 141.
- 2 Mitt. Bundesgesundheitsamt No. 48, *Bundesgesundheitsblatt*, 11 (1968) 271.
- 3 Mitt. Bundesgesundheitsamt No. 104, *Bundesgesundheitsblatt*, 17 (1974) 253.
- 4 Mitt. Bundesgesundheitsamt No. 108, *Bundesgesundheitsblatt*, 18 (1975) 25.
- 5 Mitt. Bundesgesundheitsamt No. 14, *Bundesgesundheitsblatt*, 13 (1970) 96.
- 6 Mitt. Bundesgesundheitsamt No. 33, *Bundesgesundheitsblatt*, 18 (1975) 132.
- 7 H. Huber und J. Wimmer, *Kunststoffe*, 58 (1968) 786.
- 8 B. Herold und K. H. Droege, *Z. Anal. Chem.*, 245 (1969) 295.
- 9 K. Figge, *J. Chromatogr.*, 39 (1969) 84.
- 10 K. Figge und W.-D. Bieber, *J. Chromatogr.*, 109 (1975) 418.
- 11 J. Koch und K. Figge, *J. Chromatogr.*, 109 (1975) 89.
- 12 W.-D. Bieber, J. Koch und K. Figge, *Plaste Kautsch.*, 23 (1976) 355.
- 13 G. Neubert und H. O. Wirth, *Z. Anal. Chem.*, 273 (1975) 19.
- 14 R. C. Putnam und H. Pu, *J. Gas Chromatogr.*, 3 (1965) 160.
- 15 R. C. Putnam und H. Pu, *J. Gas Chromatogr.*, 3 (1965) 289.
- 16 R. D. Steinmeyer, A. F. Fentiman und E. J. Kahler, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 520.
- 17 K. Figge und H.-P. Voss, *Synthese ¹³C-markierter Alkylzinn-Verbindungen*, unveröffentlicht.
- 18 A. Bokranz und P. Borner, Schering AG, Bergkamen (B.R.D.), private Mitteilung.
- 19 T. Vlijmas und R. D. Parker, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 193.
- 20 M. S. Kharash und O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice-Hall, New York, 1954, S. 92-98.
- 21 H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel und C. H. Meyers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45 (1923) 150.
- 22 K. Figge, *Clin. Chim. Acta*, 12 (1965) 605.