

CHROM. 10,498

ZUR KENNTNIS DES ELUTIONSVERHALTENS EINIGER PFLANZEN-SCHUTZMITTELWIRKSTOFFKLASSEN BEI DER GELCHROMATOGRAPHIE

J. PFLUGMACHER und W. EBING

Institut für Pflanzenschutzmittelforschung, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)

(Eingegangen am 8. August 1977)

SUMMARY

Evaluation of the elution behaviour of some classes of pesticides in gel chromatography

The elution behaviour of insecticides and herbicides of the organophosphorus, carbamate, phenylurea, triazine, chlorophenoxy acid and ester types has been studied on gel such as Sephadex, Bio-beads, and Merckogel. By comparing the elution volumes of the compounds within each class it was found that in most cases the order of elution does not follow the pure gel permeation principle, but is modified by several influences of substituents, π -systems and the overall polarities of the compounds chromatographed. In triazine herbicides some linear relationships within several subgroups have been evaluated.

The effects described may be used for differentiation and identification of pesticides.

EINLEITUNG

Die Gelchromatographie findet in letzter Zeit zunehmend auch zur Trennung von Verbindungen mit niedrigen Molekulargewichten ($100 < M.G. < 1000$) Anwendung. Dabei spielen mehrere physikalische Vorgänge in unterschiedlichem Masse eine Rolle. Nach dem Molekularsiebeffekt werden die Substanzen lediglich aufgrund der Unterschiede in ihren Molvolumina, in der Regel in der Reihenfolge ihrer Molgewichte, differenziert. Häufig kommt es aber zwischen funktionellen Gruppen oder den energetischen Feldern ganzer Bindungssysteme der Probenkomponenten und der Gelmatrix zu Nahewechselwirkungen, so dass die Elutionsvolumina der Komponenten in solchen Fällen nicht mehr von der Molekülgröße allein bestimmt werden. Eine Reihe von Autoren untersuchte die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Gelen einerseits und mehreren Verbindungsklassen andererseits. So wurde u.a. von Wilk *et al.*¹, Joustra *et al.*², Oelert³, Brook und Munday⁴, Streuli⁵, Determann und Lampert⁶, Berek und Bakoš⁷, Čoupek *et al.*⁸, Klimisch und Ambrosius⁹ und Shopova *et al.*¹⁰ das Elutionsverhalten verschiedener aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe an Sephadex LH-20 mit unterschiedlichen Elutionsmitteln untersucht;

Klimisch und Reese¹¹, Čoupek *et al.*⁸ sowie Asche und Oelert¹² ermittelten das gelchromatographische Verhalten ein- und mehrkerniger Aromaten sowie das von Aminen und Phenolen an Polystyrolgelen; ferner untersuchten Oelert¹³ das Elutionsverhalten von Mineralölen und Kohlenwasserstoffen, Klimisch und Reese¹¹ das der Polyaromaten an einem Vinylacetatgel.

Über das Elutionsverhalten von Verbindungsklassen, die als Pflanzenschutzmittelwirkstoffe eingesetzt werden, wurde bisher nur für insektizide Phosphorsäureester von Ruzicka *et al.*¹⁴ und von den Autoren¹⁵ dieser Arbeit an Sephadex LH-20 berichtet. In einer Reihe weiterer Publikationen¹⁶⁻²² wird der Einsatz der Gelchromatographie zur Abtrennung von Pflanzenschutzmittelrückständen aus pflanzlichen und tierischen Rohextrakten beschrieben.

Infolge des ihr hauptsächlich zugrundeliegenden Trennprinzips kann die Gelchromatographie grundsätzlich auf alle Stoffe zerstörungsfrei angewendet werden. Voraussetzung ist das Vorhandensein eines Spektrums von Gelsystemen mit einer Palette weitstreuender Porendurchmesser. Die sehr lange Wiederverwendbarkeit der gelchromatographischen Trennsäulen ermöglicht eine Automatisierung ihres Betriebes, die gelegentlich schon versucht wurde^{22,23}. Damit eröffnen sich besonders viele Einsatzmöglichkeiten für solche Verfahren. Deshalb erschien es uns sinnvoll, das Elutionsverhalten von insektiziden Phosphorsäureestern, insektiziden und herbiziden Carbaminsäureestern, herbiziden Phenylharnstoff- und Triazinderivaten sowie von herbiziden Phenoxyalkancarbonsäuren und -estern an verschiedenen Gelsystemen zu untersuchen.

EXPERIMENTELLES

Geräte

Rotationsverdampfer: Vapsilator KRV 65/30 (Chemophor, Zürich, Schweiz); gelchromatographische Ausrüstung, bestehend aus Pumpen: Modell CMP 3 (Chromatronix, Berkeley, Calif., U.S.A.) bzw. Modell T4P 1001 SC (Chemie und Filter, Heidelberg, B.R.D.), Probenaufgabeventil: Modell SV-8031 (Chromatronix); Säulen: Glas, 1 m × 20 mm i.D. Modell SR 25/1000 (Pharmacia, Uppsala, Schweden) bzw. Glas, 1 m × 25 mm i.D. oder 0.5 m × 15 mm i.D. (Quickfit, Wiesbaden, B.R.D.); Detektoren: Modell Fractoscan UV-Monitor (Buchler, Fort Lee, N.J., U.S.A.) bzw. Modell 1205 H (vormals Hupe und Busch, jetzt Hewlett-Packard, Frankfurt, B.R.D.); und Kompensationsschreiber: Modell Servogor RE 511 (Metrawatt, Nürnberg, B.R.D.).

Materialien

Äthanol, abs., unvergällt (Monopolverwaltung Berlin); Hexan, p.a. (Merck, Darmstadt, B.R.D.); Isopropanol, p.a. (Merck); Methanol, p.a. (Merck); Tetrahydrofuran, rein (Merck), HCl-behandelt und über Na destilliert.

Gele: Sephadex LH-20 (Pharmacia), Bio-Beads SX-4 (Bio-Rad Labs., München, B.R.D.), Merckogel OR-500 (Merck).

Die in den Tabellen aufgeführten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe besaßen den höchstmöglichen, von den Herstellern erhältlichen Reinheitsgrad.

Säulenherstellung

Die zur Füllung der Säulen verwendeten Gele wurden jeweils 24 h in dem betreffenden Elutionsmittel gequollen. Vor dem Füllen der Säulen wurden die Gelsuspensionen im Ultraschallbad gerührt, um evtl. Teilchenagglomerate aufzulösen und Luftblasen zu entfernen. Nach beendeter Füllung wurde solange Lösungsmittel mit einer Durchflussrate von 50 ml/h durch die Säule gepumpt, bis sich eine konstante Gelbetthöhe ergab. Die Fixierung des Gelbettes erfolgte durch zwei Adapter.

Ermittlung der Elutionsvolumina

Zur Ermittlung der Elutionsvolumina der einzelnen Wirkstoffe wurden jeweils 0.5 ml einer Reinsubstanz in Konzentrationen zwischen 1 und 10 $\mu\text{g/ml}$ mit Hilfe des Probenaufgabeeventils auf die Säule gegeben. Das aus der Säule ausfließende Eluat durchströmte die Küvette des UV-Monitors. Die Messung erfolgte in der Regel bei 254 nm. In Fällen zu schwacher Absorption bei dieser Wellenlänge wurde im Absorptionsmaximum des Stoffes gemessen. Die erhaltenen Chromatogramme des UV-Detektors wurden graphisch ausgewertet. Der Schnittpunkt der Wendetangenten der Peakflanken ergibt den Wert des absoluten Elutionsvolumens. Für diejenigen Verbindungen, die im UV-Bereich nicht absorbieren, wurden die Punkte für das Gelchromatogramm dadurch gefunden, dass das Säuleneluat in 4-ml Fraktionen aufgefangen, diese anschließend gaschromatographisch untersucht und deren Konzentrationen gegen die eluierten Milliliter aufgetragen wurden. In den Tabellen I-IV, und VI und VII finden sich die auf das Elutionsvolumen von Benzol bezogenen, relativen Elutionsvolumina der einzelnen Wirkstoffe. Die Werte konnten mit einem relativen Fehler von 1-2% Genauigkeit bestimmt werden.

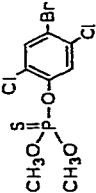
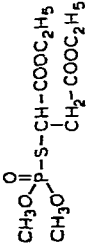
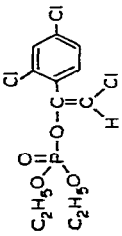
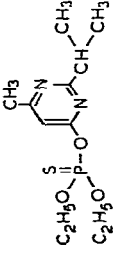
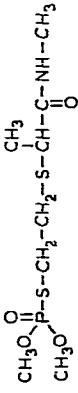
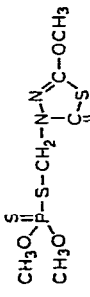
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Insektizide Phosphorsäureester

In Tabelle I sind die relativen Elutionsvolumina von 37 Phosphorsäureesterinsektiziden an drei Gelsystemen (in der Reihenfolge steigender Elutionswerte an Sephadex) aufgelistet, mit deren Hilfe sie sich voneinander eindeutig unterscheiden und identifizieren lassen. Dabei gilt das Kriterium, dass die Elutionskennwerte samt ihrer Streubereiche von jeweils ± 0.02 Einheiten sich nicht überlappen. Von 666 paarweisen Kombinationsmöglichkeiten können mit diesen drei Gelsystemen lediglich 10 nicht sicher differenziert werden. Die Tabelle I macht ferner deutlich, dass Molgewichtsabnahme und Elutionsvolumenzunahme an Sephadex LH-20/Äthanol keineswegs exakt parallel verlaufen, wie es ein streng gelchromatographisches Trennprinzip bewirken würde. Vielmehr treten andere, strukturspezifische Nahewechselwirkungskräfte in Konkurrenz zu den gelchromatographischen Vorgängen und tragen so zu der Möglichkeit bei, zwischen den Individuen einer Stoffklasse zu differenzieren. Doppelbindungen und aromatische Systeme in den Molekülen der Wirkstoffe dürften dabei erheblichen Anteil haben, wie schon Wilk *et al.*¹ hervorhoben.

Es zeigt sich, dass Verbindungen, die ein mehrkerniges Ringsystem aufweisen, wie Azinphos-äthyl, Azinphos-methyl, Coumaphos und Coumithoat, stärker zurückgehalten werden als manche kleineren Moleküle, die nur einen aromatischen Kern besitzen. Ferner lassen sich Regeln über dem Molekülsortierungsprinzip entgegen-

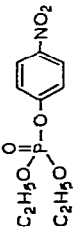
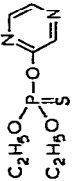
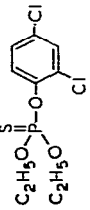
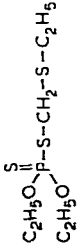
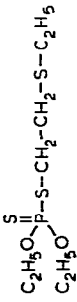
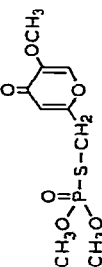
TABELLE I
DIE RELATIVEN ELUTIONSVOLUMINA INSEKTIZIDER PHOSPHORSÄUREESTER AN VERSCHIEDENEN GELSYSTEMEN (BENZOL 1.0)

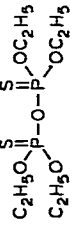
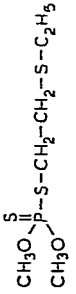
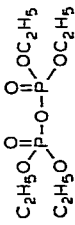
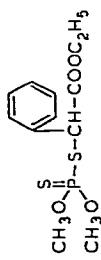
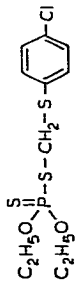
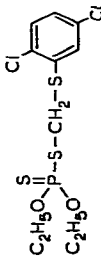
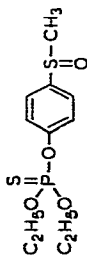
Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/Äthanol	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
Bromophos		366,00	0,88	0,88	0,82
Malaoxon		314,29	0,88	0,98	0,80
Chlorfenvinphos		359,50	0,89	0,98	0,76
Diazinon		304,35	0,89	0,81	0,78
Vamidithion		287,35	0,89	1,20	0,79
Methidathion		302,33	0,92	1,03	0,84

Mevinphos	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3\text{COOCH}_3 \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	224,15	0,92	1,29	0,85
Dichlorvos	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \end{array} $	220,98	0,94	1,13	0,86
Formothion	$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \quad \text{CHO} \\ \parallel \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $	257,27	0,95	0,81	0,80
Ethion	$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $	384,48	0,95	0,77	0,82
Morphothion	$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $	269,33	0,96	1,17	0,79
Bromophos-äthyl	$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \quad \text{Br} \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3 \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $	394,00	0,96	0,85	0,78
Dimethoat	$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \quad \text{NH}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $	229,28	0,97	1,15	0,80

(Fortsetzung S. 176)

TABELLE I (Fortsetzung)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/Äthanol	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
Paraoxon		276.20	0.97	1.05	0.78
Zinophos		284.24	0.98	1.05	0.82
Dichlofenthion		315.17	1.00	0.97	0.82
Phorate		260.38	1.02	1.11	0.83
Disulfoton		274.40	1.02	0.94	0.80
Endothion		280.44	1.04	1.27	0.82

Sulfotepp		322.33	1.06	0.91	0.76
Thiometon		246.35	1.06	0.94	0.86
Tepp		290.26	1.06	0.94	0.96
Phenthoat		320.37	1.07	0.96	0.80
Carbophenothion		342.96	1.09	0.88	0.77
Phenkapton		377.33	1.10	0.83	0.77
Fensulfiothion		308.35	1.11	0.95	0.77

(Fortsetzung S. 178)

TABELLE I (Fortsetzung)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/Äthanol	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
Coumithoate	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	364,36	1.12	0.89	0.78
Parathion	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	291,27	1.16	0.96	0.76
Coumaphos	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	362,78	1.17	0.95	0.75
Fenchlorphos	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	321,56	1.17	0.98	0.79
Fenitrothion	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	277,24	1.22*	1.00	0.80
Fenthion	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	278,33	1.23	1.01	0.85

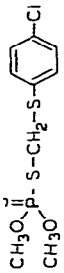
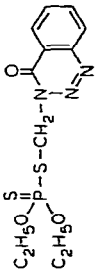
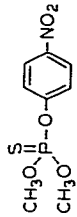
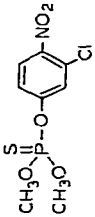
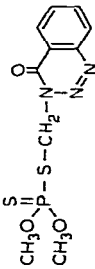
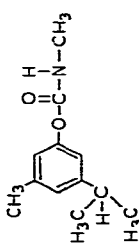
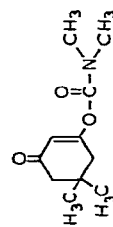
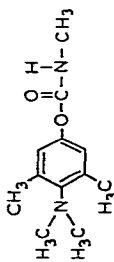
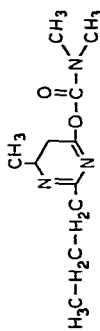
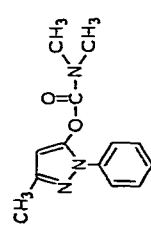
Carbophenothion-methyl		314.91	1.24	0.98	0.81
Azinphos-äthyl		345.36	1.27	0.93	0.82
Parathion-methyl		263.21	1.32	1.05	0.80
Chlorthion		297.66	1.37	0.89	0.77
Azinphos-methyl		317.33	1.56	1.02	0.77

TABELLE II

DIE RELATIVEN ELUTIONSVOLUMINA INSEKTIZIDER UND HERBIZIDER CARBAMINSÄUREESTER AN VERSCHIEDENEN GEL-SYSTEMEN (BENZOL = 1.0)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Septalex LH-20/ Isopropanol	Septalex LH-20/ Tetrahydrofuran	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
Promecarb		207.26	0.70	0.92	0.79	0.78
Dimetan		211.26	0.83	0.94	0.88	0.83
Zectran		222.29	0.86	0.94	0.80	0.78
Pyramat		212.27	0.92	0.92	0.82	0.86
Pyrolan		231.26	0.96	0.94	0.88	0.84

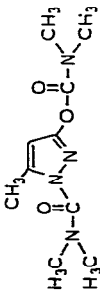
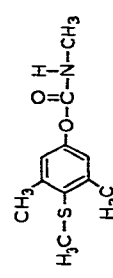
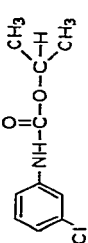
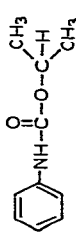
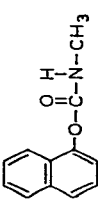
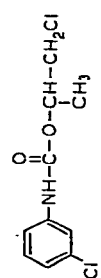
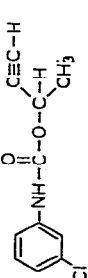
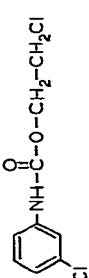
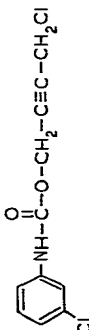
Dimetilan		240.26	0.96	1.01	0.81	0.87
Methiocarb		212.29	0.99	0.98	0.85	0.80
Chlorpropham		213.67	1.06	0.87	0.78	0.74
Propham		179.22	1.10	0.90	0.82	0.80
Carbaryl		201.23	1.30	1.08	0.92	0.82
CPPC		249.11	1.38	0.87	0.79	0.74
Chlorbufam		231.66	1.52	0.90	0.81	0.75

TABELLE II (Fortsetzung)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/ Isopropanol	Sephadex LH-20/ Tetrahydrofuran	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
CEPC		235.09	1.71	0.93	0.82	0.74
Barban		258.19	1.86	0.92	0.82	0.73
Phenmedipham		300.19	1.99	0.93	0.79	0.69

wirkende Substituenteneinflüsse auf die Elutionsvolumina ableiten. Ersatz eines H-Atoms (oder einer CH_3 -Gruppe) durch ein Cl-Atom erhöht das Elutionsvolumen V_{EI} , wie die Paare Parathion-methyl (M.G. ≈ 263 ; $V_{\text{EI}} = 1.32$) und Chlorthion (M.G. ≈ 298 ; $V_{\text{EI}} = 1.37$) bzw. Carbophenothion (M.G. ≈ 343 ; $V_{\text{EI}} = 1.09$) und Phenkapton (M.G. ≈ 377 ; $V_{\text{EI}} = 1.10$) bzw. Diclofenthion (M.G. ≈ 315 ; $V_{\text{EI}} = 1.00$) und Fenchlorphos (M.G. ≈ 322 ; $V_{\text{EI}} = 1.17$) bzw. Fenitrothion (M.G. ≈ 277 ; $V_{\text{EI}} = 1.22$) und Chlorthion (M.G. ≈ 298 ; $V_{\text{EI}} = 1.37$) zeigen. Innerhalb der zur Verfügung stehenden Stoffe dieser Verbindungsklasse sind die Strukturvarietäten zu erheblich, als dass man weitere Gesetzmässigkeiten mit einiger Sicherheit erkennen könnte.

Im System Merckogel OR-500/Tetrahydrofuran (THF) sind die Abweichungen vom Molekülsortierverhalten bereits zahlenmässig geringer und weitaus kleiner. Vor allem scheinen keine störenden Wechselwirkungen zwischen dem Gel und den aromatischen Phosphorsäureestern mehr einzutreten. Im System Bio-Beads SX 4/THF schliesslich weichen die Eluierungsfolgen der Wirkstoffe nur noch selten von den Erwartungen aus der reinen Gelchromatographie ab.

Insektizide und herbizide Carbaminsäureester

Für die insektizid- bzw. herbizidwirksamen Carbaminsäureester stellen schon die drei ersten Systeme der Tabelle II, Sephadex LH-20/Isopropanol, Sephadex LH-20/THF und Merckogel OR-500/THF eine leistungsfähige Identifizierungskombination dar. Alle 15 untersuchten Verbindungen können differenziert werden.

Auch hier ist, besonders beim System Sephadex LH-20/Äthanol, der Elutionsvolumen erhöhende Effekt der Cl-Substitution erkennbar (Chlorpropham, CPPC). Ansonsten überlagern sich offensichtlich diverse Einflüsse. Bei den insektiziden N,N-Dimethylcarbamaten scheinen übliche adsorptionschromatographische Vorgänge zu überwiegen: Die Elutionsfolge liegt in der Reihenfolge steigenden Molekulargewichts.

Bei den übrigen Gelsystemen werden die Effekte geringfügiger und damit weniger deutlich. Umkehrungen einzelner Elutionsfolgen treten auf, was der Differenzierung zu Identifizierungszwecken entgegenkommt. Die deutlich niedrigeren Elutionsvolumina der meisten Verbindungen im Vergleich zum Benzol (= 1.0) ist das Ergebnis verminderter Wechselwirkungsfähigkeit dieser Gele mit aromatischen Systemen.

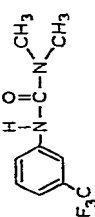
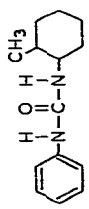
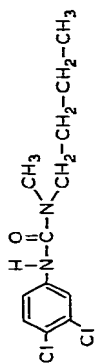
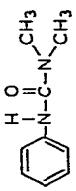
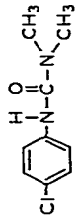
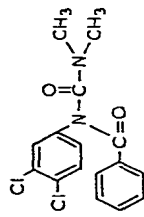
Phenylharnstoffherbizide

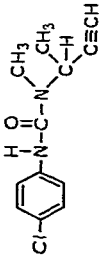
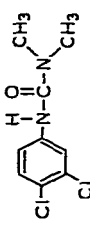
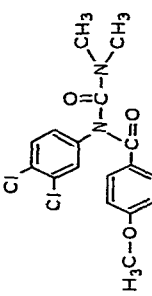
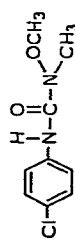
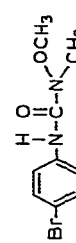
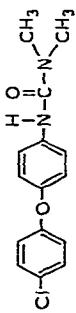
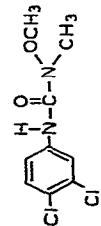
Von den 16 Wirkstoffen wird an den ausgewählten Gelsystemen der Tabelle III nur das Substanzenpaar Monolinuron–Metobromuron noch nicht befriedigend getrennt.

Auch hier kann der Cl-Substitutionseffekt, wenn auch nicht besonders ausgeprägt, beobachtet werden (vgl. z.B. Fenuron–Monuron–Diuron). Darüberhinaus wird durch Ersatz von Cl durch Br wiederum eine retentionserhöhende Wirkung beobachtet (vgl. Monolinuron–Metobromuron; Linuron–Chlorbromuron), worüber bei Klassen einfacherer Verbindungen bereits Brook und Munday⁴ berichteten. Sehr deutlich ist ferner das retentionserhöhende Ergebnis nach dem Austausch der N-Methyl- gegen die N-Methoxy-Gruppe (vgl. Monuron \rightarrow Monolinuron bzw. Diuron \rightarrow Linuron).

Der Übergang vom Äthanol zu Isopropanol als Quell- und Elutionsmittel bewirkt ein Schrumpfen des Sephadexvolumens um ca. 20% und zugleich die Tren-

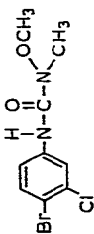
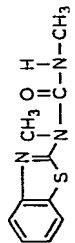
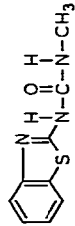
TABELLE III
DIE RELATIVEN ELUTIONSVOLUMINA HERBIZIDER PHENYLHARNSTOFFDERIVATE AN VERSCHIEDENEN GELSYSTEMEN
(BENZOL = 1,0)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/ Äthanol	Sephadex LH-20/ Isopropanol	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
Fluometuron		232.21	0.76	0.89	0.85	0.76
Siduron		232.33	0.85	0.97	0.83	0.77
Neburon		275.18	0.88	0.96	0.74	0.75
Fenuron		164.21	0.95	1.07	0.96	0.85
Monuron		198.66	0.96	1.07	0.92	0.80
Benzomarc		337.25	1.01	1.08	0.81	0.80

Buturon		236,70	1,02	1,18	0,85	0,94
Diuron		233,10	1,02	1,10	0,89	0,83
Metoxymarc		367,28	1,04	1,24	0,82	0,76
Monolinuron		214,65	1,05	1,16	0,88	0,98
Metobromuron		259,11	1,06	1,16	0,84	0,96
Chloroxuron		290,75	1,07	1,24	0,81	0,76
Linuron		249,10	1,11	1,23	0,81	0,80

(Fortsetzung S. 186)

TABELLE III (Fortsetzung)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/ Äthanol	Sephadex LH-20/ Isopropanol	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
Chlorbromuron		293,56	1.13	1.28	0.85	0.79
Methabenzthiazuron		221,29	1.29	1.37	0.93	0.89
Benzthiazuron		207,26	1.54	1.76	0.98	0.85

nung der meisten, mit Äthanol noch nicht aufgelösten Stoffpaare. Dies legt die Vermutung nahe, dass abnehmende Porengrösse der Gelmatrix mit einer Zunahme der Fähigkeit zu adsorptionschromatographischen Wechselwirkungen einhergeht.

Die obengenannten Einflüsse schwinden auch für die Phenylharnstoffe in den letzten beiden Gelsystemen merklich, und es gelten auch hier die gleichen Aussagen wie bei den Carbaminsäureestern.

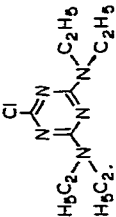
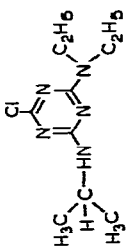
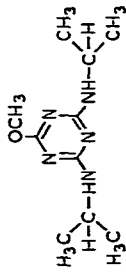
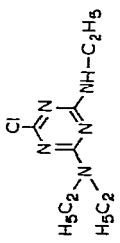
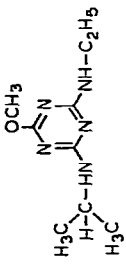
Herbizide 1,3,5-Triazinderivate

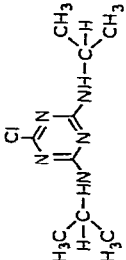
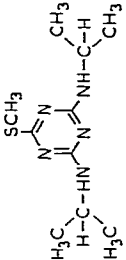
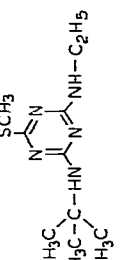
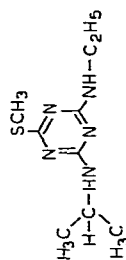
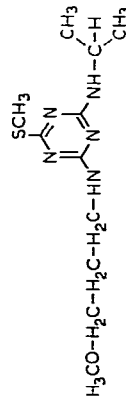
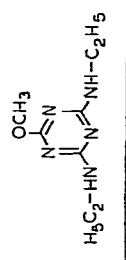
Wie die Tabelle IV zeigt, gelingt die Auftrennung der —meist herbizidwirksamen— 17 Triazinderivate an vier Gelsystemen deutlich unvollkommener (7 Paar-Kombinationen werden nicht ausreichend differenziert). Das liegt in der teilweise sehr engen Strukturverwandtschaft der Individuen dieser Gruppe begründet. Da uns hier einige Verbindungen mit nur sehr geringen Strukturabwandlungen zur Verfügung standen (vgl. Übersicht in Tabelle V), die ihrerseits teilweise wieder in Untergruppen zusammengefasst werden konnten, wurden einige Verhaltensvergleichsstudien unternommen. Das Ergebnis lässt sich folgendermassen zusammenfassen: Das rein gelchromatographische Verhalten dieser Triazinderivate wird stark überlagert vom Einfluss anderer Wechselwirkungskräfte. Der Substituentenaustausch am ($C_{(2)}$ -Atom des heterozyklischen Ringes ($-OCH_3$, $-Cl$, $-SCH_3$) bei sonst gleichbleibendem Molekülbau bewirkt keine Elutionsverschiebung, wie sie nach rein gelchromatographischen Verhalten zu erwarten wäre, vielmehr ist sie zuweilen gleichsinnig mit dem Molgewichtsanstieg und vor allem sind die Unterschiede in den Elutionsvolumina bei $-Cl \leftrightarrow -OCH_3$ viel grösser, dagegen beim Vergleich $-Cl$ mit $-SCH_3$ sehr gering oder gleich Null. Ferner wird das Elutionsverhalten sehr empfindlich von den NH-Gruppen in 4- und 6-Stellung beeinflusst. So lassen sich die Chlor- bzw. die Methoxy- bzw. die Methylmercaptotriazine, die noch 2 NH-Gruppen besitzen und dieselben ihrerseits nicht zu unterschiedlich substituiert sind, als eine quasi homologe Reihe auffassen. Regressionsrechnungen ergaben, dass die relativen Elutionsvolumina V_{EI} der Methylmercapto-Triazine Simetryn, Desmetryn, Ametryn, Prometryn und Terbutryn eine lineare Funktion des dekadischen Logarithmus ihrer Molekulargewichte sind. Und zwar gilt im System Sephadex LH-20/Äthanol $V_{EI} = -4.280 \cdot \log M.G. + 11.169$ (Bestimmtheitsmass 94.6%), im System Sephadex LH-20/THF $V_{EI} = -3.245 \cdot \log M.G. + 8.579$ (Bestimmtheitsmass 96.6%), im System Merckogel OR-500/THF $V_{EI} = -1.205 \cdot \log M.G. + 3.616$ (Bestimmtheitsmass 96.7%). Im System Bio-Beads SX 4/THF liess sich die lineare Abhängigkeit statistisch nicht sicher stellen, desgleichen nicht für die Chlor-Triazinderivate Simazin, Norazin, Atrazin, Propazin. Die Anzahl der für die Untersuchung zur Verfügung stehenden Verbindungen reicht offenbar nicht aus, um gesicherte Schlussfolgerungen über die Zusammenhänge ziehen zu können. Ähnlich muss über die Methoxy-Triazinderivate geurteilt werden, obwohl die drei untersuchten Glieder dieser Reihe in allen Systemen recht gut einer Geraden $V_{EI} = a \log M.G. + b$ zugeordnet werden können.

Herbizide Phenoxyalkancarbonsäuren

Alle 9 Säuren dieser in der Praxis besonders wichtigen Herbizidwirkstoffklasse lassen sich an den Systemen Sephadex LH-20/Äthanol und Merckogel OR-500/THF differenzieren (vgl. Tabelle VI). Auch bei den Phenoxyalkancarbonsäuren macht sich der Chlorsubstitutionseffekt im System LH-20/Äthanol deutlich, im System Bio-

TABELLE IV
DIE RELATIVEN ELUTIONSVOLUMINA HERBIZIDER 1,3,5-TRIAZINDERIVATE AN VERSCHIEDENEN GELSYSTEMEN (BENZOL = 1,0)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/ Äthanol	Sephadex LH-20/ Tetrahydrofuran	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Bendis SX-4/ Tetrahydrofuran
Chlorazin		257,77	0,82	0,74	0,73	0,81
Ipazin		243,74	0,87	0,81	0,74	0,77
Prometon		225,92	0,88	0,98	0,77	0,75
Trietazin		229,72	0,91	0,84	0,78	0,79
Atraton		211,27	0,91	1,08	0,82	0,78

<p>Propazin</p> 	230.09	0.95	0.83	0.75	0.74
<p>Prometryn</p> 	241.37	0.96	0.82	0.74	0.75
<p>Terbutryn</p> 	241.36	1.01	0.88	0.75	0.77
<p>Ametryn</p> 	227.33	1.02	0.92	0.77	0.75
<p>Methoprotryn</p> 	271.39	1.03	0.85	0.74	0.75
<p>Simeton</p> 	198.15	1.07	1.26	0.86	0.80

(Fortsetzung S. 190)

TABELLE IV (Fortsetzung)

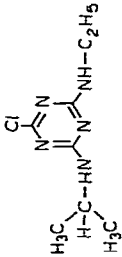
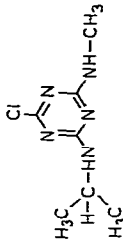
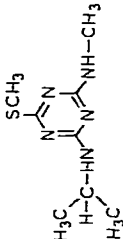
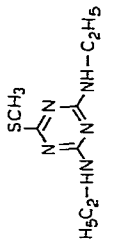
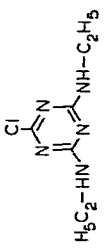
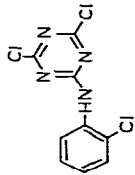
Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/ Äthanol	Sephadex LH-20/ Tetrahydrofuran	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/ Tetrahydrofuran
Atrazin		215.69	1.08	0.89	0.80	0.75
Norazin		201.66	1.18	0.99	0.82	0.72
Desmetryn		213.31	1.21	1.04	0.82	0.78
Simetryn		213.31	1.22	1.01	0.80	0.74
Simazin		201.66	1.22	1.01	0.83	0.76
Anilazin		275.54	1.26	0.85	0.81	0.72

TABELLE V

SYSTEMATIK DER UNTERSUCHTEN 1,3,5-TRIAZINDERIVATE

$R-C_{(4)}$	$C_{(6)}-R'$	$-Cl$	$-OCH_3$	$-SCH_3$
H_5C_2-NH	$NH-C_2H_5$	Simazin	Simeton	Simetryn
$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ CH-NH \\ \\ H_3C \end{array}$	$NH-CH_3$	Norazin		Desmetryn
$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ CH-NH \\ \\ H_3C \end{array}$	$NH-C_2H_5$	Atrazin	Atraton	Ametryn
$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ CH-NH \\ \\ H_3C \end{array}$	$NH-\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Propazin	Prometon	Prometryn
$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ C-NH \\ \\ H_3C \end{array}$	$NH-C_2H_5$			Terbutryn
$H_3CO \cdot H_6C_3 \cdot NH$	$NH-\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH \\ \\ CH_3 \end{array}$			Methoprotryn
$\begin{array}{c} H_5C_2 \\ \\ N \\ \\ H_5C_2 \end{array}$	$NH-C_2H_5$	Trietazin		
$\begin{array}{c} H_5C_2 \\ \\ N \\ \\ H_5C_2 \end{array}$	$NH-\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Ipazin		
$\begin{array}{c} H_5C_2 \\ \\ N \\ \\ H_5C_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	Chlorazin		
Cl	$NH-\begin{array}{c} \text{Benzene ring} \\ \\ Cl \end{array}$	Anilazin		

Beads SX-4/THF geringfügig bemerkbar. Dagegen scheint sich beim System Merckogel OR-500/THF die Gesamtpolarität der Moleküle mehr auf das Elutionsverhalten auszuwirken.

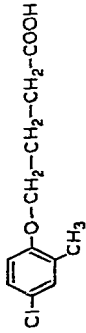
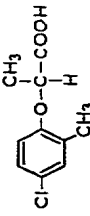
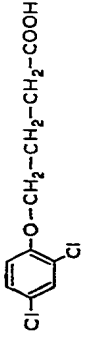
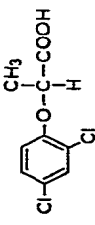
Herbizide Phenoxyalkancarbonsäureester

Bei den 11 untersuchten Estern der Tabelle VII können mit Hilfe der verwendeten drei Gelsysteme von den denkbaren Kombinationen 2 Paare nicht voneinander unterschieden werden.

Aus Gründen des höheren Molgewichts, aber besonders wegen der verminderten Polarität, eluieren die Ester in allen Systemen deutlich früher als die zugehörigen Säuren. Jedoch nehmen strukturspezifische Kräfte Einfluss auf das gelchromatographische Verhalten der Ester. Innerhalb der Mecoprop-Ester-Reihe ist das Molekülsortierprinzip nahezu gewahrt.

Zusammenfassend kann abgeleitet werden, dass bei der Gelschromatographie

TABELLE VI
DIE RELATIVEN ELUTIONSVOLUMINA HERBIZIDER PHENOXYALKANCARBONSÄUREN AN VERSCHIEDENEN GELSYSTEMEN
(BENZOL = 1.0)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/Äthanol	Merckogel OR-500/Tetrahydrofuran	Bio-Beads SX-4/Tetrahydrofuran
γ -MCPB		228.67	1.00	0.76	0.76
Mecoprop		214.65	1.01	0.89	0.76
γ -(2,4-D)-B		249.09	1.07	0.76	0.76
Dichlorprop		235.07	1.14	1.33	0.76

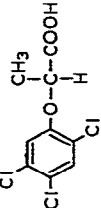
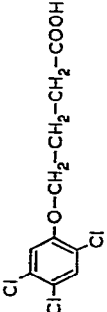
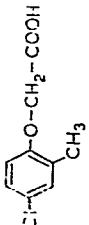
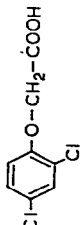
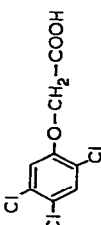
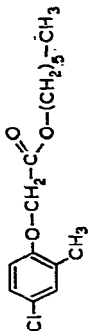
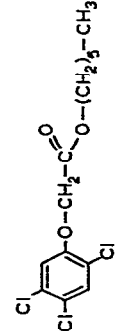
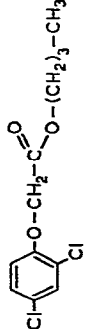
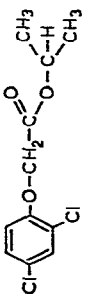
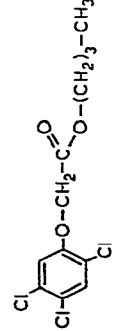
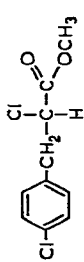
Fenoprop		269.51	1.17	1.52	0.77
γ -(2,4,5-T)-B		283.54	1.18	0.75	0.75
MCPA		200.62	1.21	1.22	0.78
2,4-D		221.04	1.34	1.07	0.85
2,4,5-T		255.49	1.48	0.73	0.78

TABELLE VII
DIE RELATIVENELUTIONSVOLUMINA HERBIZIDER PHENOXYALKANCARBONSÄUREESTER AN VERSCHIEDENEN GELSYSTEMEN
(BENZOL = 1.0)

Wirkstoff	Formel	M.G.	Sephadex LH-20/ Äthanol	Merckogel OR-500/ Tetrahydrofuran	Bio-Beats SX-4/ Tetrahydrofuran
MCPA-butoxyäthylester		300.78	0.77	0.67	0.72
Mecoprop-hexylester		298.82	0.84	0.65	0.72
Mecoprop-butoxyäthylester		314.81	0.87	0.67	0.71
Mecoprop-hydroxybutylester		286.76	0.89	0.70	0.70
Mecoprop-äthylester		242.71	0.94	0.74	0.71

MCPA-hexylester		284.79	0.99	0.68	0.71
2,4,5-T-hexylester		339.66	1.05	0.66	0.70
2,4-D-butylester		277.16	1.08	0.74	0.74
2,4-D-isopropylester		263.12	1.08	0.75	0.84
2,4,5-T-butylester		311.61	1.11	0.70	0.73
Chlorfenprop-methylester		233.10	1.14	0.84	0.81

der behandelten biozidwirksamen Stoffe (bei gleichbleibendem Elutionsmittel) die chemische Struktur des Gels eine nicht unwesentliche Rolle spielt; es gerät in Nahechselwirkungen mit den Strukturen der chromatographierenden Komponenten. Daraus können Gemeinsamkeiten für sehr nahe verwandte Substanzen abgeleitet werden. Als Nutzen für die praktische Anwendung ergibt sich aber besonders die Möglichkeit zur Differenzierung und Identifizierung verwandter Substanzen im Bereich kleinerer Moleküle. Dies zu zeigen ist der Zweck der vorgelegten Arbeit. Die Verfasser bedienen sich dieser Methodik bei der Isolierung und Identifizierung von Spurenrückständen in komplexen Vielfachgemischen.

DANK

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Gemeinschaftsforschungsprogrammes "Automatisierung von Untersuchungsverfahren über Vorkommen und Wirkungen von Umweltchemikalien und Bioziden" vom Bundesministerium für Forschung und Technologie finanziell unterstützt. Wir danken für diese Förderung, besonders aber Frau I. Grabowski und Frau G. Wernitz für die technische Mitarbeit. Sehr zu Dank verpflichtet sind wir Herrn Dr. A. Kossmann für wertvolle Diskussionen und für Unterstützung bei den gaschromatographischen Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Elutionsverhalten von insektizid- bzw. herbizidwirksamen Phosphorsäureestern, Carbamaten, Phenylharnstoffen, Triazinen, Chlorphenoxysäuren und -estern wurde an Sephadex LH-20, Bio-Beads SX-4, SX-8 und Merckogel OR-500 mit verschiedenen Elutionsmitteln untersucht. Die Einflüsse der Substituenten, des Bindungssystems der Polarität und des Eluens auf das Elutionsverhalten der einzelnen Verbindungen wurden diskutiert. Dabei zeigte sich, dass bei den verwendeten Elutionsmitteln die oben genannten Einflüsse sich stark bei den polaren Gelen Sephadex LH-20 und Merckogel OR-500 bemerkbar machen, während sie bei den schwach polaren Bio-Beads-Gelen weniger merkbar sind. Ferner werden die Möglichkeiten der Trennung und Identifizierung der einzelnen Verbindungen innerhalb der verschiedenen Wirkstoffklassen anhand der unterschiedlichen Elutionsvolumina diskutiert.

LITERATUR

- 1 M. Wilk, J. Rochlitz und H. Bende, *J. Chromatogr.*, 24 (1966) 412.
- 2 M. Joustra, B. Söderquist und L. Fischer, *J. Chromatogr.*, 28 (1967) 21.
- 3 H. H. Oelert, *Z. Anal. Chem.*, 244 (1969) 91.
- 4 A. J. W. Brook und K. C. Munday, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 1.
- 5 C. A. Streuli, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 355.
- 6 H. Determann und K. Lampert, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 123.
- 7 D. Berek und D. Bakoš, *J. Chromatogr.*, 91 (1974) 237.
- 8 J. Čoupek, S. Pokorný und J. Pospíšil, *J. Chromatogr.*, 95 (1974) 103.
- 9 H.-J. Klimisch und D. Ambrosius, *J. Chromatogr.*, 94 (1974) 311.
- 10 B. I. Shopova, I. T. Mladenov und K. S. Kurtev, *J. Chromatogr.*, 132 (1977) 99.
- 11 H.-J. Klimisch und D. Reese, *J. Chromatogr.*, 80 (1973) 266.
- 12 W. Asche und H. H. Oelert, *J. Chromatogr.*, 106 (1975) 490.

- 13 H. H. Oelert, *J. Chromatogr.*, 53 (1970) 241.
- 14 J. H. Ruzicka, J. Thomson, B. B. Wheals und N. F. Wood, *J. Chromatogr.*, 34 (1968) 14.
- 15 J. Pflugmacher und W. Ebing, *J. Chromatogr.*, 93 (1974) 457.
- 16 D. F. Horler, *J. Sci. Food Agr.*, 19 (1968) 229.
- 17 W. Hertel und V. Sacher, *Getreide Mehl*, 19 (1968) 17.
- 18 G. Wolff und W. Ebing, *J. Chromatogr.*, 147 (1978) 213.
- 19 Z. Masud, V. Batora und J. Kovačičová, *Pesticide Sci.*, 4 (1973) 131.
- 20 S. G. Gorbach, S. Winkler und E. Gaudernack, *Z. Anal. Chem.*, 267 (1973) 173.
- 21 N. L. Aker, S. H. Schanderl und N. C. Leeling, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 51 (1968) 888.
- 22 D. L. Stalling, R. C. Tindle und J. L. Johnson, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 32.
- 23 J. Pflugmacher und W. Ebing, in Vorbereitung.