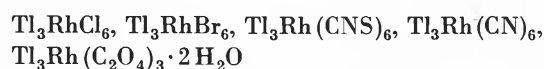


KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Kristallographische Untersuchungen an Thallium-trioxalatorhodiät*

Kürzlich stellten V. RIGANTI und T. SOLDI¹ durch chemische Untersuchungen an Thallium-rhodiumkomplexverbindungen die Existenz von fünf Komplexsalzen fest, und zwar:



Wenn man eine wässrige Lösung von $\text{K}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, das nach E. LEIDIE² dargestellt wurde, mit der entsprechenden Menge von Tl_2SO_4 -Lösung versetzt, entstehen beim Eindunsten der Lösung orangefarbene monokline Kristalle, die nach der *c*-Achse verlängerte, flache Prismen darstellen und der Verbindung $\text{Tl}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Analysenwerte	Tl	Rh	H ₂ O
Gefunden	59,60%	9,86%	3,68%
Für $\text{Tl}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet	60,34%	10,11%	3,55%

Die Kristalle sind bis 105 °C beständig; bei dieser Temperatur verlieren sie 1,5 H₂O, und bei 180 °C zerfallen sie schnell.

Die Gitterkonstanten von $\text{Tl}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Dreh-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit ungefilterter CuK-Strahlung bestimmt:

$$a_0 = 7,91 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b_0 = 19,54 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c_0 = 10,63 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta = 115^\circ 21' \pm 15' \quad V = 1486,1 \text{ \AA}^3$$

Daraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,405 : 1 : 0,544.$$

Aus den systematischen Auslöschungen der Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen [(*h*0*l*) für *h* + *l* = ungerade (0*k*0) für *k* = ungerade] ergibt sich die Raumgruppe $P2_1/n$.

Aus der pyknometrischen Messung der Dichte

$$d = 4,37 \text{ gcm}^{-3}$$

ergibt sich für die Zahl der Formeleinheiten $\text{Tl}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Elementarzelle 4 (gefunden: 3,85).

Mit dem Zweikreisgoniometer nach P. TERPSTRA³ wurde die Kristallform bestimmt. Der häufigste Habitus ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es sind die Prismen $m\{110\}$, $d\{021\}$, $o\{111\}$ und das Pinakoid $b\{010\}$ vorhanden.

Die Flächen, die dem Pinakoid *b* entsprechen, herrschen vor (Abb. 1).

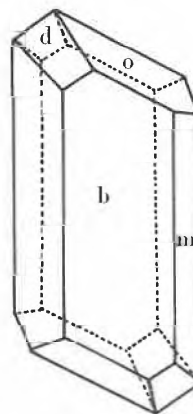


Abb. 1

Das morphologische Achsenverhältnis ist:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,40 : 1 : 0,52. \\ \beta \text{ goniom.} = 115^\circ 11'.$$

Diese Werte stimmen mit der röntgenographisch ermittelten monoklinen Elementarzelle überein.

Ich danke Herrn Professor V. RIGANTI für die Überlassung der Kristalle und Frau Dr. T. SOLDI für die pyknometrische Messung der Dichte.

BRUNA BOVIO

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pavia
(Italia)

* Eingegangen am 9. April 1965.

¹ V. RIGANTI und T. SOLDI, *Ricerca Sci.* 30 (1960) 2157.

² E. LEIDIE, *Ann. Chim. Physique* [6] 17 (1889) 306.

³ W. G. PERDOK und P. TERPSTRA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 385.

Beitrag zur Dünnschichtchromatographie heterozyklischer Stickstoffverbindungen*

Fünfgliedrige heterozyklische Stickstoffverbindungen und entsprechende Derivate mit einem orthokondensierten Benzolkern lassen sich dünnschichtchromatographisch an Kieselgelschichten mit verschiedenen Fließmitteln trennen. Einige dieser Ringstrukturen sind in Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten enthalten und besitzen außerdem, wie die von STAHL und KALDEWEY¹ untersuchten Indolderivate, für die Naturstoffchemie Bedeutung.

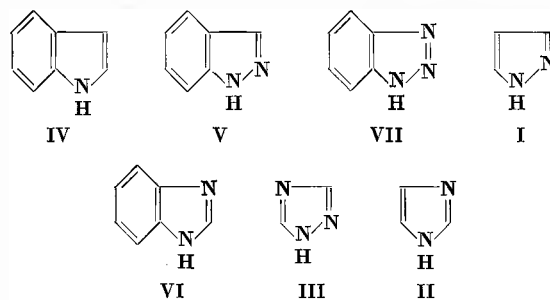
Tabelle 1

Verbindung	E	hR _f -Richtwerte mit			BA
		BM (90+5)	CM (90+10)	CM (80+20)	
Pyrazol (I)	33	6	25	47	34
Imidazol (II)	3	1	12	25	6
1,2,4-Triazol (III)	7	0	11	33	12
Indol (IV)	69	48	61	70	64
Indazol (V)	52	14	33	59	50
Benzimidazol (VI)	8	2	18	44	17
1,2,3-Benzotriazol (VII)	45	6	26	45	47

Die Isomerenpaare Pyrazol-Imidazol und Indazol-Benzimidazol unterscheiden sich deutlich im R_f-Wert bei allen benutzten Fließmitteln. Es ist wahrscheinlich, daß die Amidinstruktur des Imidazols, die auch für den stark basischen Charakter der Verbindung verantwortlich ist, das chromatographische Verhalten wesentlich beeinflußt. Die Basizität der Verbindungen stimmt annähernd mit der Lage der R_f-Werte überein: Das schwach ba-

sich reagierende Pyrazol und das Indazol wandern beim Chromatographieren bedeutend weiter als das stark basische Benzimidazol, welches wiederum in der basischen Eigenschaft hinter Imidazol zurückbleibt und daher einen etwas größeren R_f-Wert als dieses besitzt.

Ordnet man die Verbindungen nach fallenden R_f-Werten, so ergibt sich folgende Reihe zunehmender Adsorptionsaffinität:



Es ist zu erkennen, daß das Orthokondensationsprodukt immer links von dem dazugehörigen Grundkörper steht, also jeweils eine geringere Adsorptionsaffinität aufweist.

Die Chromatographie wurde an Schichten aus Kieselgel CAMAG DS-5 durchgeführt. Als Fließmittel dienen Essigsäureäthylester (E), Benzol-Methanol (BM) 90+5, Chloroform-Methanol (CM) 90+10 und 80+20 sowie Benzol-Aceton (BA) 50+50. Zum Sichtbarmachen der Substanzen wurden die Schichten mit ammoniakalischer Silbernitratlösung besprüht und 5 Minuten im UV-Licht (254 m μ) bestrahlt. Dabei entstehen weiße bis hellgraue Flecken auf dunklem Grund.

HANS-JOACHIM PETROWITZ

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

* Eingegangen am 20. April 1965.

¹ E. STAHL und H. KALDEWEY, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 323 (1961) 182.

Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen

4. Mitteilung*: Carbamate

Carbamate, deren herbizide Wirkung auf einer Störung des Zellteilungsvorganges im keimenden Samen beruht, sind für Warmblüter praktisch ungiftig, für Fische dagegen sehr viel gefährlicher. Wir haben an Hand von sechs Derivaten (s. Tabelle 1) eine dünnschichtchromatographische Methode entwickelt und geprüft, wieweit diese sich zur Rückstandsanalyse in Boden und Wasser anwenden läßt. Eines der Derivate, CIPC, wird außerdem als Keimhemmungsmittel in der Kartoffellagerung verwendet. R. LIEBMANN und H.

SCHUMANN¹ beschreiben eine Methode, bei der die untere Erfassungsgrenze für diesen Wirkstoff im Kartoffelextrakt bei 20 μ g liegt und geringere Mengen nur nach einer ebenfalls dünnschichtchromatographischen Vortrennung sicher identifiziert werden können. Es lag daher nahe, unsere Methodik auch auf ihre Anwendbarkeit für diese Fragestellung zu prüfen.

* Eingegangen am 5. Juni 1965. 3. Mitteilung: H. G. HENKEL, *Chimia* 19 (1965) 128-31.

¹ R. LIEBMANN und H. SCHUMANN, *Chem. Techn.* 16 (1964) 267-8.

Identifizierung

Das für N-Phenylharnstoff-Derivate beschriebene Identifizierungsverfahren der thermischen Zersetzung auf Kieselgelplatten² ist auch für die Dünnschichtchromatographie der N-Phenylcarbaminsäureester anwendbar. Die unteren Erfassungsgrenzen liegen 30 min nach dem Besprühen zwischen 0,03 und 0,05 μg . Sofort nach dem Aufsprühen des Reagenz sind nur 0,10 μg gut sichtbar.

Mit dem von L. C. MITCHELL³ beschriebenen Phenoxyäthanol/ AgNO_3 -Reagenz sind nach 20 min Bestrahlen mit ungefiltertem UV-Licht nur 1,0 μg zu erkennen. Liegen keine Extrakte, sondern nur reine Wirkstofflösungen vor, kann auch Rhodamin B als Sprühreagenz verwendet werden. Die Grenzemfindlichkeiten betragen 0,3 bis 0,5 μg . Das Phenoxyäthanol/ AgNO_3 -Reagenz ist nach unserer Erfahrung für Rückstandsanalysen ebenfalls nur wenig geeignet, da es auch auf Begleitstoffe anspricht und eine Zuordnung der Wirkstoffflecken dadurch erschwert wird. In den von uns untersuchten Fällen enthielten die Extrakte jedoch keine Komponenten, die mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd eine ähnliche, gelbe Färbung gaben, wie das bei der thermischen Zersetzung entstehende Anilin-Derivat. Die Herstellung der Reagenzien wurde in der 3. Mitteilung beschrieben.

Trennsysteme

Das von uns gebrauchte Nachweisverfahren ist an die Verwendung von Kieselgel-, -gur- oder Al_2O_3 -Platten gebunden, da nur in Gegenwart dieser Materialien die thermische Zersetzung erfolgt. Es wird daher folgendes System als geeignet empfohlen (alle Zahlenangaben beziehen sich auf handgegossene Platten der Größe 10 × 20 cm und eine Laufstrecke von 10 cm; Fließmittel in Volumenanteilen):

System 1: 2 g Kieselgel-G (Merck) + 20 mg H_3PO_4 . Das Kieselgel wird in 2 ml 1% wss. H_3PO_4 und 5 ml Wasser aufgeschlämmt. Die Platten werden an der Luft getrocknet. Steigmittel: Diisopropyläther-Petroläther Kp. 40° bis 60° (1 : 1); Laufzeit 10 min.

Sämtliche untersuchten Carbamate können auf den H_3PO_4 -sauren Platten unzersetzt chromatographiert werden. Aktivierte Platten zeigen in diesem Fall gegenüber den luftgetrockneten keine besseren Trenneigenschaften. Dagegen ist die Reproduzierbarkeit der R_f -Werte auf den nichtaktivierten Platten sehr viel besser. Dieses System ist auch für den Nachweis der Carbamate in Boden-, Wasser- und Kartoffelextrakten sowie zum Nachweis von 3-Chloranilin neben den Carbamaten gut geeignet.

Eine bessere Trennung der Derivate untereinander erhält man auf Polyamidplatten. Zur genaueren Identifizierung eines Wirkstoffes eignet sich folgendes System:

System 2: 500 mg Polyamidpulver (Woelm) werden in 6 ml Äthanol aufgeschlämmt. Die Platten werden an der Luft getrocknet. Steigmittel: Hexan-Chloroform (3 : 1); Laufzeit 15 min.

Als Sprühreagenz ist Rhodamin B gut geeignet (Erfassungsgrenzen etwa 0,3 μg). Da in Gegenwart von Polyamidpulver eine thermische Zersetzung der Carbamate nicht stattfindet, kann *p*-Dimethylaminobenzaldehyd nicht verwendet werden. Die aus jeweils 15 Einzelbestimmungen gemittelten R_f -Werte in den beiden Systemen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

		$R_f \times 100$ -Werte in System	
		1	2
Phenylcarbaminsäure-isopropylester	IPC	61	72
3-Chlorphenylcarbaminsäureester:			
-isopropyl-	CIPC	62	59
-2-chloräthyl-	CEPC	43	29
-1-chlorisopropyl-	CPPC	53	41
-4-chlorbutin-(2)-yl-	Barban	50	20
-1-methylpropinyl-	BiPC	61	34
3-Chloranilin	—	23	48

Rückstandsanalyse

Das Ziel der Untersuchung war es, festzustellen, bis zu welchen Grenzwerten vorhandener Wirkstoff in Extrakten noch eindeutig erkannt werden kann. Eine genaue quantitative Bestimmung aus der Farbintensität oder Größe der Flecken wurde dagegen nicht angestrebt, da nach unserer Erfahrung neben den verschiedenen Begleitstoffen der Extrakte lediglich eine ungefähre Abschätzung der Wirkstoffmengen möglich ist. Zur Dünnschichtchromatographie wurde System 1 mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd als Reagenz verwendet.

Bodenextrakte: 100 g getrockneter, wirkstoffhaltiger Boden (Dahlemer Sandboden; Humusgehalt 1,10%) werden 30 min mit 150 ml Aceton in der Kälte geschüttelt. Nach zweifacher Filtration wird die Lösung im Wasserbad von 40° am Vakuum auf 1 ml eingengt. Von diesem Konzentrat werden 10 bis 40 μl punktförmig auf die Platte aufgetragen. Nach dem Entwickeln und Belüften wird die Platte 30 min bei 150° im Ofen erhitzt und nach dem Abkühlen mit dem Reagenz besprüht. Nach diesem Verfahren können 0,05 p.p.m. CIPC noch sehr gut erkannt werden.

Kartoffelextrakte: 100 g geschälte Kartoffeln (Sorte Grata; 1964er Ernte) werden mechanisch maceriert und der Wirkstoff mit dem Fruchtfleischbrei gut vermischt. Dann wird der Brei 15 min mit 100 ml Dichlormethan geschüttelt und 20 min zentrifugiert (6000 U/min). Die sich unter dem Fruchtfleischbrei befindende organische Phase wird abgetrennt und die Extraktion mit weiteren 100 ml CH_2Cl_2 wiederholt. Die vereinigten organischen Lösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 40° auf 1 ml eingengt. Von diesem Extrakt trägt man 2 bis 10 μl auf und behandelt die Platte, wie vorstehend beschrieben. 20 min nach dem Besprühen mit dem Reagenz werden 0,5 p.p.m. CIPC

² H. G. HENKEL, *Chimia* 18 (1964) 252-4.

³ L. C. MITCHELL, *J. Ass. Offic. Agric. Chemists* 44 (1961) 643-712.

noch gut erkannt. Trägt man größere Mengen auf, verschlechtert sich die Trennung der Extraktbegleitstoffe und der Wirkstofffleck wird nicht mehr genügend abgetrennt. Abb. 1 zeigt die Auftrennung von 5 μ l aufgetragenem Extrakt mit 1 p.p.m. CIPC.

Wasserextrakte: 100 ml Wasser (Spree) werden mit 50 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und am Vakuum bei 40° Wasserbadtemperatur auf 0,5 ml eingeeengt. Da nur sehr wenig Begleitstoffe vorhanden sind, können bis zu 80 μ l aufgetragen werden. 0,02 p.p.m. CIPC werden noch gut erkannt.

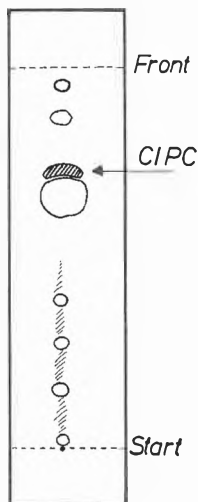


Abb. 1. 5 μ l eines 1 p.p.m. enthaltenden Kartoffelextraktkonzentrats auf einer Kieselgel-G/ H_3PO_4 -Platte

In Tabelle 2 werden für die einzelnen Extrakte die nach unseren Erfahrungen optimale Anzahl von μ l bei punktförmigem Aufbringen und die damit noch gut er-

kennbaren Wirkstoffmengen in p.p.m. zusammengestellt.

Zum guten Erkennen der gelben Flecke betrachtet man die Platten möglichst im Durchlicht mit einer sehr weißen Lichtquelle. Wir verwendeten für diesen Zweck das Desaga-Uvis-Universalgerät.

Tabelle 2

Extrakt	Konzentrat [μ l]	CIPC-Menge [p.p.m.]
Boden	40	0,05
Kartoffel	5	0,50
Wasser	50	0,02

Zusammenfassung

Für sechs herbizidwirksame N-Phenylcarbamate werden zwei dünn-schichtchromatographische Trennsysteme angegeben. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd eignet sich nach thermischer Spaltung der Derivate als Sprühreagenz. Das Verfahren ist zur Rückstandsanalyse an Boden-, Kartoffel- und Wasserextrakten im 0,02- bis 0,5-p.p.m.-Bereich geeignet.

Die Experimente wurden mit großer Sorgfalt von Fräulein M. UNGEFUGT durchgeführt. Die verwendeten Wirkstoffe stellen uns freundlicherweise verschiedene Firmen zur Verfügung.

HANNS G. HENKEL

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER)
Berlin-Dahlem*

* Postanschrift: 1 Berlin-33, Königin-Luise-Straße 19.