

CHROM. 6647

GASCHROMATOGRAPHIE EINIGER DERIVATE PHOSPHORHALTIGER HETEROCYCLLEN

NACHWEIS KLEINER ALKOHOLMENGEN MIT DEM PHOSPHOR-DETEKTOR

RADU VILCEANU und PAUL SCHULZ

Centrul de Chimie Timișoara (Rumänien)

(Eingegangen am 30. Januar 1973)

SUMMARY

Gas chromatography of derivatives of heterocyclic phosphorus-containing compounds. Detection of small amounts of alcohols with the thermionic detector

A new technique is described for the conversion of low-molecular-weight alcohols and other hydroxyl group containing compounds into derivatives of heterocyclic phosphorus-containing compounds. Since these heterocyclic compounds can be detected in trace amounts with the alkaline flame ionization detector, minute quantities of alcohols can be detected, preferably in non-alcoholic and non-aqueous media, by using this highly sensitive, specific and non-expensive detection system.

EINLEITUNG

Die Einführung hochempfindlicher elementspezifischer Detektoren hat die gaschromatographische Erfassung ausserordentlich kleiner Substanzmengen ermöglicht.

Auf Komponenten, die Atome oder Gruppen mit hoher Elektronenaffinität enthalten, spricht der Elektronenanlagerungsdetektor (ECD) spezifisch an¹⁻³. Phosphor-, halogen- oder stickstoffhaltige Fraktionen können mit speziellen Varianten des Alkaliflammenionisationsdetektors (AFID) spezifisch erfasst werden⁴⁻⁸. Im allgemeinen beträgt die Nachweisgrenze bei den genannten Detektortypen 10⁻¹³ g/sec. In Sonderfällen können Mengen um 1 pg noch erfasst werden⁹.

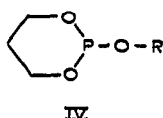
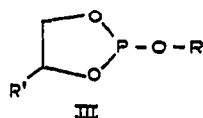
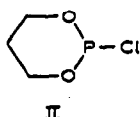
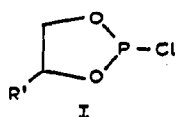
Auf dem Gebiet der Analyse von organischen Material auf Pestizidrückstände und ganz allgemein im Falle von Spurenkomponenten, die Phosphor, Stickstoff oder Halogen und elektronenanlagernde Gruppen besitzen, haben die obigen Detektortypen grosse Bedeutung erlangt.

Die hohe Empfindlichkeit der meisten elementspezifischen Detektortypen macht ihre Anwendung auf zahlreiche Substanzklassen wünschenswert. Der sind aber gerade infolge der Spezifität Grenzen gesetzt. Es besteht die grundsätzliche Möglichkeit, in gewisse Komponenten bestimmte Heteroatome oder elektronenanlagernde Gruppen durch chemische Reaktionen einzuführen, bzw. die Elektronenaffinität gewisser Gruppen durch chemische Umwandlung zu erhöhen.

Durch Trifluoracetylierung können Aminogruppen enthaltende Verbindungen, z.B. Ester der Aminosäuren, in Amide umgewandelt und mit dem ECD in Spuren nachgewiesen werden⁹⁻¹¹. Ebenso können Derivate der Benzoesäure durch Veresterung mit 2,2,2-Trichloräthanol in elektronenanlagernde Spezies umgewandelt werden¹². Zum selben Zweck ist die Einführung des Pentafluorphenylrestes¹³ und der 2,4-Dinitrogruppe beschrieben worden¹⁴. Die Oxydation der Nitrosogruppe zur Nitrogruppe senkt manchmal die ECD-Nachweisgrenze um einige Zehnerpotenzen^{15,16}. Durch Kondensation mit Hydroxylamin können Stickstoffatome in bestimmte Verbindungen eingeführt werden, die dann eine Erfassung mit dem AFID ermöglichen¹⁷.

Die im Vergleich zum ECD geringeren Anschaffungskosten eines AFID, bzw. die Möglichkeiten, die sich zum Eigenbau dieses Detektors bieten, machen Verfahren erforderlich, um verschiedene Stoffklassen, wie z.B. Alkohole, in glatter Reaktion in phosphorhaltige Derivate mit guten gaschromatographischen Eigenschaften umzuwandeln.

In diesem Sinne haben unsere Untersuchungen zu einem Verfahren geführt, das eine nahezu quantitative Umwandlung der Hydroxylfunktion mit Hilfe von 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholanen (I) und 2-Chlor-1,3,2-dioxaphosphorinanen (II) in Gegenwart tertiärer Amine in die entsprechenden Ester (III) bzw. (IV) gestattet.



Diese Reaktion ist präparativ schon angewendet worden und ergibt recht hohe Ausbeuten an entsprechenden Phosphorigsäure-triestern (III) und (IV)¹⁸⁻²¹. Wir haben festgestellt, dass die Reaktion von (I) und (II) mit niederen aliphatischen Alkoholen unter den von uns gewählten Bedingungen ausserordentlich rasch verläuft und praktisch quantitativ (III) und (IV) ergibt.

Diese Verbindungen haben, bei Verwendung von Pyrex-Glassäulen und wiederholter Behandlung des Säuleninhalts mit Hexamethyldisilazan (HMDS), recht gute gaschromatographische Eigenschaften und können mit dem AFID im Picogramm-bereich erfasst werden.

EXPERIMENTELLES

Gaschromatographie

Eine gute Trennung der normalkettigen aliphatischen Derivate von (III) und (IV) ($R = C_1-C_5$, $R' = H, CH_3$) war mit einer Glassäule (Pyrex) 1.85 m \times 5 mm I.D., gefüllt mit 10% Apiezon L auf Chromosorb G, 60-80 mesh (silanisiert), möglich.

Die Säule wurde bei 200° wiederholt mit HMDS-Injektionen (jeweils 10 μ l)

behandelt. Dadurch können nach längerem Gebrauch auftretende Zersetzungsercheinungen empfindlicher Komponenten weitgehend eingeschränkt werden. Die Trennungen waren im Temperaturbereich von 110–140° zufriedenstellend.

Der verwendete Gaschromatograph war ein Carlo Erba Modell GT. Der AFID war mit einer KCl-Elektrode ausgestattet.

Reagenzien

Die Verbindungen (I) und (II) ($R' = H, CH_3$) wurden aus PCl_3 und den entsprechenden Diolen hergestellt. Um eine Verunreinigung durch phosphorhaltige Nebenprodukte zu vermeiden, wurde das PCl_3 über eine Säule mit 10 Glockenböden unter Stickstoff destillativ gereinigt.

Die Reinigung der Syntheseprodukte erfolgte durch Vakuumdestillation über eine 25-cm lange Vigreux-Säule.

Triäthylamin und die normalkettigen Alkohole C_1 – C_5 waren *pro analysi*. Benzol wurde über Natriumdraht getrocknet.

Veresterung der Alkohole

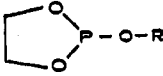
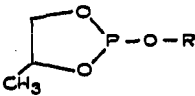
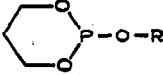
In 1 ml Benzol wurden von den obengenannten Alkoholen mit einer Mikroliterspritze je 1–2 μ l eindosiert. Nach Hinzugabe von 30 μ l Triäthylamin und 30 μ l (I) bzw. (II) wird die Reaktionsmasse kräftig durchgeschüttelt. Es fällt sofort Chlorhydrat als weisser Niederschlag aus. Die Reaktion ist in Sekundenbruchteilen beendet, und das Reaktionsgemisch kann sofort injiziert werden.

Sollen nichtalkoholische Lösungsmittel, z.B. Ketone, Äther oder chlorierte Kohlenwasserstoffe auf Alkoholspurens untersucht werden, nimmt man 1 ml Probe und

TABELLE I

KOVÁTS-INDIZES VON DERIVATEN VON PHOSPHOR-HETEROCYCLLEN

Temperatur; 120°. Säule gefüllt mit Apiezon L.

Verbindung	R	Kováts-Index
	CH_3	792
	CH_3CH_2	856
	$CH_3CH_2CH_2$	967
	$CH_3CH_2CH_2CH_2$	1022
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$	1096
	CH_3	827
	CH_3CH_2	884
	$CH_3CH_2CH_2$	1002
	$CH_3CH_2CH_2CH_2$	1065
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$	1124
	CH_3	895
	CH_3CH_2	961
	$CH_3CH_2CH_2$	1078
	$CH_3CH_2CH_2CH_2$	1131
	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$	1180

versetzt sie mit 20 μ l Triäthylamin und 5 μ l (I) oder (II). Nach kräftigem Durchschütteln wird je nach der vorhandenen Alkoholmenge 1 μ l oder mehr injiziert. Ein weiterer Zusatz von (I) oder (II) darf zu keiner Vergrößerung der Peaks von (III) bzw. (IV) führen. Andernfalls ist die Alkoholmenge grösser und der Zusatz muss wiederholt werden, bis keine Zunahme von (III) bzw. (IV) mehr eintritt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit allen drei untersuchten Phosphor-Heterocyclen haben sich unter den beschriebenen Bedingungen in glatter Reaktion die entsprechenden Triester (III) oder (IV) gebildet, die mit Hilfe des AFID im Bereich kleinster Konzentrationen noch gut ausgewertet werden konnten. Überraschenderweise hat sich dabei herausgestellt, dass die Veresterungsreagenzien (I) und (II) unter den beschriebenen Bedingungen in der Säule zersetzt und vollständig zurückgehalten werden, was die Auswertung der Chromatogramme wesentlich erleichtert.

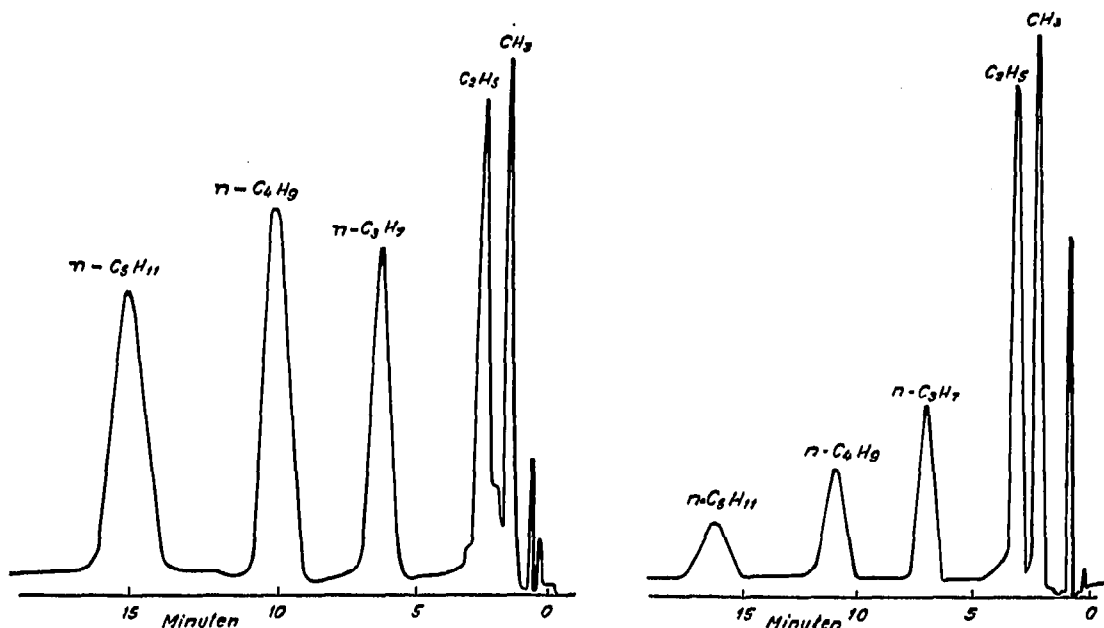


Fig. 1. Trennung der normalkettigen Derivate C_1 – C_5 von 2-Alkoxy-1,3,2-dioxaphospholan. Säule: 1.85 m \times 5 mm I.D., Pyrex; 10% Apiezon L auf Chromosorb G, 60–80 mesh, silanisiert; 110° (Inj. 150°, Det. 150°); 40 ml N_2 /min.; KCl-AFID.

Fig. 2. Trennung der normalkettigen Derivate C_1 – C_5 von 2-Alkoxy-4-Methyl-1,3,2-dioxaphospholan. Säule, wie Fig. 1; 120° (Inj. 150°, Det. 150°); 40 ml N_2 /min.; KCl-AFID.

Da die Verbindungen (I) und (II) unter etwa 10^{-4} g (die genaue Menge hängt weitgehend vom Zustand der Säule ab) kein Signal auslösen, ist es günstig, auf einen allzu grossen Reagensüberschuss zu verzichten. (Siehe Fig. 1 und 2.)

Die Koväts-Indizes der insgesamt fünfzehn erhaltenen Derivate wurden bestimmt und in der Tabelle I zusammengestellt.

Als Anwendungsbeispiel sei der Nachweis von Alkoholspuren in Äthyläther p.a. beschrieben. Durch Umwandlung der Alkohole in die entsprechenden 2-Alkoxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholane konnten diese identifiziert und quantitativ ausgewertet werden. (Siehe Fig. 3.).

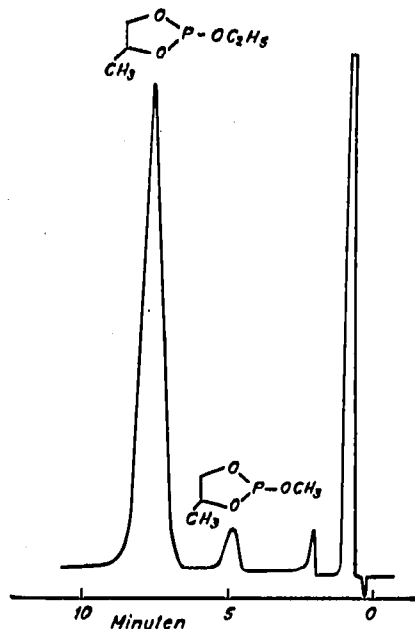


Fig. 3. Nachweis von Alkoholspuren in Äthyläther. Nach Behandlung des Äthers mit 2-Chlor-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholan in Gegenwart von Triäthylamin erscheinen die Peaks des Methoxy- und Äthoxyderivats. Gefunden 0.007% Äthanol und 0.0005% Methanol. Säule, wie Fig. 1; 90° (Inj. 120°, Det. 120°); 40 ml N₂/min.; KCl-AFID.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umwandlung aliphatischer Alkohole und potentiell auch anderer Hydroxylverbindungen in die entsprechenden 2-Alkoxy-1,3,2-dioxaphospholane oder in 2-Alkoxy-1,3,2-dioxaphosphorinane ist eine Möglichkeit gegeben, sie unter entsprechenden Bedingungen in praktisch quantitativer Reaktion in Phosphorderivate überzuführen. Daher ist mit dem Alkaliflammenionisationsdetektor eine Erfassung im Bereiche kleinster Konzentrationen möglich.

LITERATUR

- 1 J. E. Lovelock und S. R. Lipsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 431.
- 2 J. O. Watts und A. K. Klein, *J. Amer. Offic. Agr. Chem.*, 45 (1962) 102.
- 3 J. C. Hoffsommer, *J. Chromatogr.*, 51 (1970) 243.
- 4 A. Karmen und L. Giuffrida, *Nature (London)*, 201 (1964) 1204.
- 5 A. Karmen, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1416.
- 6 W. A. Aue, C. W. Gehrke, R. C. Tindle, D. L. Stalling und C. D. Ruyle, *J. Gas. Chromatogr.*, 5 (1967) 381.
- 7 M. Donike, L. Jaenicke, D. Stratmann und W. Hollmann, *J. Chromatogr.*, 52 (1970) 237.
- 8 R. C. Tindle, C. W. Gehrke und W. A. Aue, *J. Amer. Offic. Agr. Chem.*, 51 (1968) 682.

- 9 R. W. Zumwalt, K. Kuo und C. W. Gehrke, *J. Chromatogr.*, 57 (1971) 193.
- 10 R. W. Zumwalt, K. Kuo und C. W. Gehrke, *J. Chromatogr.*, 55 (1971) 267.
- 11 C. W. Gehrke, R. W. Zumwalt, D. L. Stalling, D. Roach und W. A. Aue, *J. Chromatogr.*, 59 (1971) 305.
- 12 R. V. Smith und S. L. Tsai, *J. Chromatogr.*, 61 (1971) 29.
- 13 A. C. Moffat, E. C. Horning, S. B. Matin und M. Rowland, *J. Chromatogr.*, 66 (1972) 255.
- 14 H. Kallio, R. R. Linko und J. Kaitaranta, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 255.
- 15 N. P. Sen, *J. Chromatogr.*, 51 (1970) 301.
- 16 J. Althorpe, D. A. Goddard, D. J. Sissons und G. M. Telling, *J. Chromatogr.*, 53 (1970) 371.
- 17 D. F. K. Swan, *Column (Pye Unicam)*, 13 (1971) 12.
- 18 A. E. Arbusov und V. M. Soroastrova, *Izv. Akad. Nauk. SSR*, (1952) 770.
- 19 H. J. Lucas, F. W. Mitchell, Jr. und C. W. Scully, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1960) 5491.
- 20 P. A. Rossijskaja und M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1947) 509.
- 21 A. E. Arbusov, V. M. Soroastrova und N. I. Rispoloshinskij, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1948) 208.