

Besonders bedauerlich ist die Feststellung, dass eine Reihe insektizider Chlor-kohlenwasserstoffe (Tabelle VII) nach U.V.-Bestrahlung gleichfalls Produkte liefern, die mit Benzhydroxamsäure reagieren, einige unverständlicherweise in recht empfindlicher Grössenordnung. Etliche dieser Wirkstoffe verursachen in den in eckige Klammern gesetzten Mengen auch ohne U.V.-Belichtung zunächst helle Flecken. Diese Flecken verschwinden jedoch nach mehreren Stunden völlig. Alle "echten" Farbstoffbildungshemmflecken der anderen Verbindungsklassen sind dagegen mehrere Tage lang sichtbar.

Aufgrund des Gesamtergebnisses kann ausgesagt werden, dass die Benzhydroxamsäurereaktion nur mässig spezifisch auf die sogenannten Cholinesterasehemmer angewendet werden kann. Das allgemeine Empfindlichkeitsniveau liegt wesentlich über dem des enzymatisch-dünnschichtchromatographischen Nachweises der insektiziden Phosphorsäureester (vgl. Lit. 2). Dagegen ist die Sicherheit und Reproduzierbarkeit des beschriebenen Verfahrens sehr gut. Für eine Reihe definierter Fragestellungen, besonders für den Nachweis der schwefelfreien Phosphorsäureester sowie von Varnidithion, Formothion, Carbaryl, Dimetan und Dimetilan ohne U.V.-Behandlung dürfte das Sprühagens von Nutzen sein.

#### *Dank*

Für sorgfältige Mitarbeit bei der Untersuchung des umfangreichen Materials wird Frau A.-M. TURGAY besonders gedankt. Den Firmen Aglukon, American Cyanamid, Badische Anilin- und Sodafabrik, Bayer, Cela, Chemische Fabrik Mark-tredwitz, Deutsche Ortho, Dow Chemicals, Geigy, Hercules Powder, Merck, Monsanto, Montecatini, Rhône-Poulenc, Riedel de Haen, Rohm & Haas, Sandoz, Schering, Shell, Spiess & Sohn, Stauffer Chemical Corp., Union Carbide, Velsicol wird für die freundlicher Weise überlassenen Wirkstoffe gedankt.

*Institut für Pflanzenschutzmittelforschung der  
Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,  
D 1 Berlin 33 (B.R.D.)*

W. EBING

1 J. EPSTEIN UND M. M. DEMEK, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1136.

2 H. ACKERMANN, *J. Chromatog.*, 36 (1968) 309.

Eingegangen am 5. März 1969

*J. Chromatog.*, 42 (1969) 140-144

CHROM. 4070

#### **Thin-layer chromatographic separation of the products of the reaction between *p*-chloro- or *p*-bromonitrobenzene and sodium methoxide by spot transfer**

When dealing with the reduction and substitution products of a reaction between *p*-chloro- or *p*-bromonitrobenzene and sodium methoxide, the resulting mixture of products contains, among others, the following compounds: *p*-methoxy-

*J. Chromatog.*, 42 (1969) 144-145

TABLE I

$R_F$  VALUES OF SOME PRODUCTS OF THE REACTION BETWEEN A *p*-HALONITROBENZENE AND SODIUM METHOXIDE

|                                 | <i>n</i> -Heptane | Carbon tetrachloride | Toluene | Benzene | Solvent A |
|---------------------------------|-------------------|----------------------|---------|---------|-----------|
| <i>p</i> -Methoxyaniline        | 0.00              | 0.00                 | 0.06    | 0.08    |           |
| 4,4'-Dimethoxyazobenzene        | 0.00              | 0.03                 | 0.30    | 0.70    |           |
| 4,4'-Dimethoxyazoxybenzene      | 0.00              | 0.03                 | 0.31    | 0.60    |           |
| <i>p</i> -Nitromethoxybenzene   | 0.03              | 0.19                 | 0.57    | 1.00    | 0.56      |
| 4-Chloro-4'-methoxyazoxybenzene | 0.06              | 0.22                 | 0.70    | 1.00    | 0.70      |
| 4-Bromo-4'-methoxyazoxybenzene  | 0.06              | 0.22                 | 0.70    | 1.00    | 0.70      |
| 4-Chloro-4'-methoxyazobenzene   | 0.19              | 0.42                 | 0.71    | 1.00    | 1.00      |
| 4-Bromo-4'-methoxyazobenzene    | 0.19              | 0.42                 | 0.71    | 1.00    | 1.00      |
| 4,4'-Dichloroazoxybenzene       | 0.40              | 0.59                 | 1.00    | 1.00    | 1.00      |
| 4,4'-Dibromoazoxybenzene        | 0.40              | 0.59                 | 1.00    | 1.00    | 1.00      |
| 4,4'-Dichloroazobenzene         | 0.63              | 0.78                 | 1.00    | 1.00    | 1.00      |
| 4,4'-Dibromoazobenzene          | 0.63              | 0.78                 | 1.00    | 1.00    | 1.00      |

aniline, 4,4'-dimethoxyazobenzene, 4,4'-dimethoxyazoxybenzene, *p*-nitromethoxybenzene, the 4-halo-4'-methoxyazobenzenes, 4-halo-4'-methoxyazoxybenzenes, 4,4'-dihaloazobenzenes and 4,4'-dihaloazoxybenzenes. It is difficult to obtain a good separation of these compounds using single solvents, because with increasing solvent polarity there is an increasing tendency for the compounds to migrate close to the solvent front. Table I shows the  $R_F$  values of the compounds in various solvents on silicic acid plates prepared and activated according to DEMOLE<sup>1</sup>. CHUAQUI<sup>2</sup> has discussed the chromatographic behaviour of these compounds as related to their structure.

Those compounds that show very similar  $R_F$  values can be resolved by spot transfer. In order to do this, the multiple spot is outlined and then scraped off the plate with a spatula. An area slightly smaller than that of the original spot is scraped off the origin of another plate, and this space is filled with the powder containing the original spot, pressing it in place without damaging the surface of the new plate, which can now be developed in the desired solvent.

The products of the reaction mentioned above can be separated satisfactorily by developing first in *n*-heptane, transferring the spots of those compounds that have  $R_F$  values near 0 to another plate, and then developing in benzene. In order to resolve the compounds that have  $R_F$  values close to 1 when developed in benzene, the spots can be transferred to a new plate, which is then developed in a mixture of benzene and carbon tetrachloride (1:3; solvent A).

Departamento de Química Orgánica,  
Facultad de Química y Farmacia,  
Universidad de Chile,  
Casilla 233, Santiago (Chile)

FRANCISCO HERNÁNDEZ ALVARADO

1 E. DEMOLE, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 24.

2 C. CHUAQUI, *Anales Fac. Quim. Farm. Univ. Chile*, 18 (1966) 282.

First received February 10th, 1969; revised manuscript received March 20th, 1969