

## FRITZ MICHEEL und WILHELM LEIFELS

**Darstellung von Succinyl-cellulose-Papier und dessen Verwendung zur Trennung von Aminosäuren und Alkaloiden**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 22. Februar 1958)

Es wird die Darstellung eines Succinyl-cellulose-Papiers beschrieben, in dem nur eine Carboxylgruppe der Bernsteinsäure mit Cellulose verestert ist. Das Papier ist im Gegensatz zu dem früher beschriebenen hydrophoben Phthaloyl-cellulose-Papier<sup>1,2)</sup> und dem schwach hydrophilen Diacetyl-D-tartryl-cellulose-Papier<sup>2)</sup> ausgesprochen hydrophil. Es wirkt wie ein Ionenaustauscher und kann zur Trennung von basischen Aminosäuren und Alkaloiden ausgezeichnet verwendet werden.

In früheren Mitteilungen wurden ein Phthaloyl-cellulose-Papier<sup>1,2)</sup> und ein Diacetyl-D-tartryl-cellulose-Papier<sup>2)</sup> beschrieben. Beide sind zur Trennung von Basen gut geeignet. Ersteres ist stark hydrophob, letzteres mäßig hydrophil. Unseren Absichten entsprechend suchten wir nach einem bequem herstellbaren ausgeprägt *hydrophilen* Papier und fanden dies im Succinyl-cellulose-Papier. Dies wird durch Behandeln von

Chromatographische Trennung von basischen Aminosäuren und von Alkaloiden an Succinyl-cellulose-Papieren; aufsteigend

	$R_F$ -Wert	Succinyl-Gehalt des Papiers	Lösungsmittelgemisch	Bemerkungen
Arginin Lysin Histidin	0.45 0.53 0.76	3 %	$m/_{20}$ Ammoniumformiat, auf $p_H$ 9 mit $NH_3$ eingestellt	Nachweis der Aminosäuren mit Ninhydrin
Cotarnin Kryptopin Codein Morphin Narcein Papaverin Narcotin	0.01 0.05 0.09 0.19 0.33 0.62 0.77	13 %	Dioxan/Ameisensäure/Wasser (90:0.5:9.5)	Nachweis der Alkaloide entweder im UV-Licht (254m $\mu$ ), und zwar Cotarnin, Narcein, Papaverin und Narcotin. Anderer Nachweis mit $H_2PtJ_6$ -Reagenz nach R. MUNIER und M. MACHEBOEUF <sup>3)</sup> (und zwar Cotarnin, Kryptopin, Codein und Morphin)
Strychnin Bruцин	0.75 0.67	4 %	Butylacetat/Butanol/Essigsäure/Wasser (95:5:60:40)	Nachweis von Strychnin und Bruцин mit $H_2PtJ_6$

1) F. MICHEEL und P. ALBERS, Mikrochim. Acta 1954, 489.

2) F. MICHEEL und P. ALBERS, Chem. Ber. 89, 140 [1956]; F. MICHEEL, Acta chim. Acad. Sci. hung. 12, 331 [1957].

3) Hergestellt aus  $KJ$  und  $(NH_4)_2PtCl_6$ ; Bull. Soc. Chim. biol. 31, 1144 [1949].

Cellulosepapier mit Bernsteinsäureanhydrid in Benzol/Pyridin gewonnen. Das mit Eisessig/Benzolsulfonsäure vorbehandelte Papier Whatman No. 1 nahm so bis zu 28% an Bernsteinsäure-Resten auf (0.6 pro  $C_6H_{10}O_5$ -Rest). Hochverestertes Papier hat eine rauhe Oberfläche und ist dicker als das Ausgangspapier. Es ist ein ausgesprochenes Austauscherpapier. Für die Trennungen wurden im allgemeinen Papiere mit einem Succinyl-Gehalt von 3 bis 15% verwendet.

Wir haben die basischen Aminosäuren an einem 3-proz. Papier getrennt (Tab. auf vorstehender Seite).

Mit 13-proz. Succinyl-cellulose-Papier wurden Opiumalkaloide und ihre Umwandlungsprodukte getrennt (Tab.). Bemerkenswert ist, daß Codein und Morphin trotz ihrer nahen Verwandtschaft sehr beträchtliche Unterschiede in ihren  $R_F$ -Werten zeigen.

An einem zu 4% succinylierten Papier wurden Strychnin und Brucin getrennt (Tab.).

Wir danken dem WIRTSCHAFTSMINISTERIUM DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN für die Unterstützung der Arbeiten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Succinyl-cellulose-Papier*: Das Papier Whatman Nr. 1 wird in Streifen gewünschter Größe eine Nacht mit Eisessig/Benzolsulfonsäure (20:1) behandelt und anschließend an der Luft getrocknet. Bei Verwendung von 10 Streifen ( $60 \times 10$  cm) werden diese analog den früher beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> in einem 2-l-Einkochglas mit einer Lösung von 100 g Bernsteinsäureanhydrid in 500 ccm Benzol und 400 ccm Pyridin 4 Stdn. in einem Thermostaten am Rückflußkühler auf 80° erhitzt. Das Veresterungsgemisch kann zu weiteren Veresterungen Verwendung finden. Die Papiere werden aus der Reaktionsflüssigkeit herausgenommen, 2 Stdn. mit fließendem Wasser und anschließend 10 Min. mit Methanol gewaschen. Nach einer weiteren 2stdg. Behandlung mit fließendem Wasser werden sie für 1 Min. in 0.5  $n$   $H_2SO_4$  gelegt und schließlich nochmals 2–3 Stdn. wie oben gewässert. Nach dem Trocknen bei 110° sind die Papiere für die Chromatographie geeignet. Man erhält so ein Papier mit 24–26% Succinyl-Gehalt (Bestimmung nach F. MICHEEL und P. ALBERS<sup>1)</sup>). Der Grad der Veresterung kann durch Variation der Konzentration und der Dauer der Reaktion innerhalb weiter Grenzen variiert werden: z. B. erhält man mit einem Gemisch von 50 g Bernsteinsäureanhydrid, 600 ccm Benzol und 300 ccm Pyridin, wenn man im übrigen wie oben verfährt, ein Papier mit 13–14% Succinyl-Resten. Bei Aufarbeitung des nicht mehr brauchbaren Veresterungsgemisches können 50% des Pyridins und 60% des Benzols zurückgewonnen werden.