

238. Zur gas-chromatographischen Trennung aromatischer Aldehyde

von A. L. Prabucki und F. Lenz

(21. VIII. 62)

Als Bestandteile ätherischer Öle sind *aromatische Aldehyde* in der Natur weit verbreitet. Ausserdem lassen sie sich auf verhältnismässig einfachem Weg synthetisieren, um als Geruchs- und Geschmacksstoffe Verwendung zu finden. Ihrer beachtlichen Reaktionsbereitschaft wegen benutzt man sie auch zur Charakterisierung zahlreicher Substanzen, sei es, dass sie mit diesen bestimmte Reaktionsprodukte bilden oder dass sie sich unter geeigneten Bedingungen aus ihnen gewinnen lassen. So entstehen beispielsweise bei der partiellen Oxydation von Lignanen und Ligninen mit Hilfe von Nitrobenzol in alkalischem Milieu als Abbauprodukte verschiedene *aromatische Aldehyde*, die zur Identifizierung der betreffenden Naturstoffe herangezogen werden können (FREUDENBERG *et al.*¹⁾).

Bei der Analyse eines aus mehreren *aromatischen Aldehyden* bestehenden Gemisches gelangen unter anderem die neuzeitlichen Papier- und Säulen-chromatographischen Methoden zum Einsatz, die indessen einen hohen Zeit- und Arbeitsaufwand erfordern und deren Auswertung nicht immer mit der gewünschten Genauigkeit möglich ist.

Unseres Wissens²⁾ ist bis jetzt in der Literatur noch keine Methode zur *gas-chromatographischen* Trennung und quantitativen Bestimmung *aromatischer Aldehyde* beschrieben worden. Eine solche Methode bildet den Gegenstand der nachfolgend beschriebenen Untersuchung.

Wegen der Thermolabilität einzelner Aldehyde mussten besondere Arbeitsbedingungen gefunden werden, die Veränderungen der zu bestimmenden Substanzen während der Analyse ausschlossen. Es zeigte sich, dass der bei höherer Temperatur zur Sublimation neigende *p-Hydroxybenzaldehyd* an apolaren stationären Phasen nicht eluiert werden konnte. Bessere Resultate zeitigten polare Trennflüssigkeiten. Die allgemein übliche Belegung des Trägermaterials mit 15 und mehr Prozent stationärer Phase bedingte relativ lange Retentionszeiten. Erst der Einsatz von Säulenfüllungen mit kleineren Anteilen Trennflüssigkeit ergab genügend kurze Retentionszeiten. In unseren Untersuchungen erwies sich *Poly-(äthylenglykolisophthalat)* als geeignetste stationäre Phase, wobei ihr Anteil an der Säulenfüllung mit 5 bis 7,5% gewählt wurde. Dieses Trennmateriale ergab indessen bei der Analyse Pik-Formen, die positiv vom RAOULT'schen Gesetz abwichen. Durch den Zusatz kleiner Mengen von *Polyäthylenglykol* (mittleres M.-Gew. 4000) zur stationären Phase konnte diese Abweichung behoben werden. Am günstigsten erwies sich eine Beladung der Säulenfüllung mit 6% *Poly-(äthylenglykolisophthalat)* + *Polyäthylenglykol 4000* (85:15).

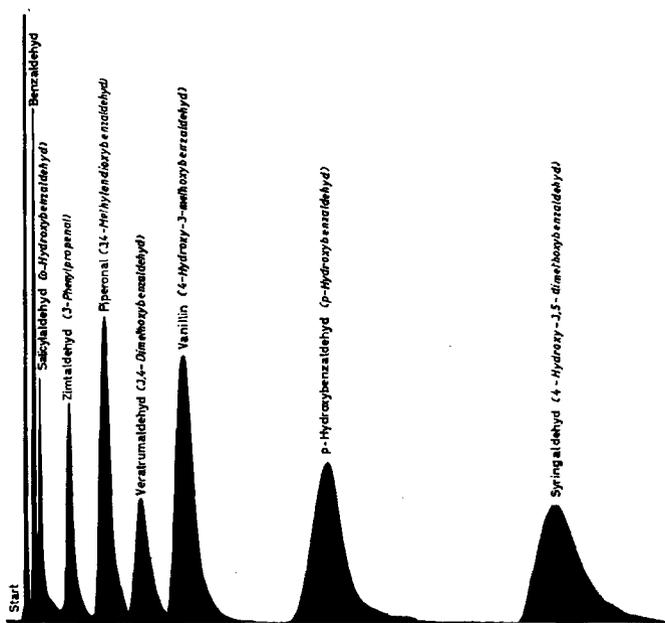
¹⁾ K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH & K. ENGLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 167 (1940).

²⁾ Gas Chromatographic Abstracts (London) 1960, 1961, 1962.

Experimentelles. – *Technische Angaben.* Chromatograph: GASOFRACT der Firma DR. VIRUS KG, Bonn. – Säule: Länge 100 cm, lichter Durchmesser 0,4 cm, Aluminium. – Trägermaterial: Celite 545 (30/80 mesh), BDH. – Stationäre Phase: 6% Poly-(äthylenglykolisophthalat) + Poly-äthylenglykol 4000 (85:15). – Temperaturen: Säule und Detektor 205°; Injektionsstelle 255°. – Trägergas: Wasserstoff 60 ml/min am Säulenausgang, 0,34 kg/cm² am Säuleneingang. – Detektor: Wärmeleitfähigkeitsmesszelle bei 175 mA. – Recorder: mV-Kompensator (PHILIPS, Zürich) mit Multimessbereich. – Probe: gelöst in Diäthyläther. – Analysendauer: etwa 35 min bis zum Austritt von 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyd.

Physikalische Konstanten der untersuchten aromatischen Aldehyde
(Relative Retentionszeiten bezogen auf 3,4-Dimethoxybenzaldehyd = 1)

Aldehyd	Trivialname	M.-Gew.	Smp. ³⁾	Sdp. ³⁾	rel. Ret.-Zeit
Benzaldehyd		106,12	– 26°	179,5°	0,084
<i>o</i> -Hydroxybenzald. . .	Salicylaldehyd	122,12	– 7°	196,5°	0,133
3-Phenylpropenal . .	Zimtaldehyd	132,15	– 8°	215°	0,391
3,4-Methylenedioxy- benzaldehyd. . . .	Piperonal	150,13	37°	263°	0,693
3,4-Dimethoxy- benzaldehyd. . . .	Veratrumaldehyd	166,17	43°	283°	1
4-Hydroxy-3-methoxy- benzaldehyd. . . .	Vanillin	152,14	82°	285°	1,355
<i>p</i> -Hydroxybenzald. . .		122,12	116°	subl.	2,660
4-Hydroxy-3,5-di- methoxy-benzald. .	Syringaldehyd	182,17	113°	193°/14 Torr	4,527



Fractogramm der acht untersuchten aromatischen Aldehyde

³⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 41st ed., Cleveland 1960.

Die untersuchten *acht aromatischen Aldehyde* sind in der Tabelle nebst einigen ihrer physikalischen Konstanten aufgeführt. Sie erscheinen im *Fractogramm* (s. Figur) in der Reihenfolge ihrer Sdp. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Retentionsdauer der einzelnen Komponenten in einem höheren Ausmass anstieg, als dies die Sdp. vermuten liessen. Bezüglich des als letzter austretenden *4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyds* errechneten wir für die verwendete Säule eine *theoretische Bodenhöhe* von 1,4 mm, entsprechend einer *Trennstufenzahl* von $n = 700$ pro 100 cm Säulenlänge.

Aus dem *Fractogramm* lässt sich ersehen, dass auch die empfindlicheren Aldehyde *3,4-Methylenedioxybenzaldehyd* und *p-Hydroxy-benzaldehyd* mit der beschriebenen Technik isoliert werden können. Für *Benzaldehyd* und *o-Hydroxybenzaldehyd* war offensichtlich die verwendete Trenntemperatur zu hoch. Diese Komponenten sollten bei niedrigerer Temperatur chromatographiert werden. Aussichtsreich scheint in diesem Falle der Einsatz der Thermo-Gas-Chromatographie zu sein.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die errechneten relativen Retentionszeiten der einzelnen Aldehyde aufgeführt. In Übereinstimmung mit dem *Fractogramm* zeigen die aufgeführten Werte, dass die Trennung an der beschriebenen Säule, von den beiden zuvor erwähnten, relativ niedrig siedenden Aldehyden abgesehen, sehr gut gelang. Ferner deuten die Daten darauf hin, dass selbst Gemische mit einer noch grösseren Anzahl Komponenten als hier geprüft auf die beschriebene Weise chromatographiert werden könnten.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit *Poly-(äthylenglykolisophtalat)* + *Polyäthylenglykol 4000* auf *Celite 545* als Säulenfüllmaterial lassen sich Gemische verschiedener *substituierter Benzaldehyde*, darunter die thermolabilen Vertreter *3,4-Methylenedioxybenzaldehyd* und *p-Hydroxybenzaldehyd*, gas-chromatographisch trennen und analytisch erfassen.

Institut für Tierernährung, Eidg. Technische Hochschule, Zürich
Vorstand: Prof. Dr. Dr. h. c. E. CRASEMANN

239. *In-vitro*-Einbau radioaktiver Aminosäuren in die Proteine von *Drosophila*-Puppen

von E. Jenny, A. Hicklin und F. Leuthardt

(23. VIII. 62)

Die biologische Eiweissynthese verläuft nach heutigen Vorstellungen wahrscheinlich über folgende Zwischenstufen: Freie Aminosäuren werden durch die Bildung von Aminoacyladenylat aus ATP¹⁾ unter Freisetzung von Pyrophosphat aktiviert²⁾. Die aktivierten Aminosäuren werden anschliessend mit der Hydroxylgruppe 2' oder 3' der Ribose des terminalen Adenosylrestes einer niedermolekularen, löslichen Ribonucleinsäure (sRNA) verestert³⁾, wobei jeder Aminosäure eine spezifische sRNA zugeordnet ist. Beide Reaktionen werden durch die sogenannten pH-5-Enzyme

¹⁾ Abkürzungen: ATP: Adenosin-5'-triphosphorsäure; GTP: Guanosin-5'-triphosphorsäure; PEP: Phosphoenolbrenztraubensäure; PK: Pyruvatkinase.

²⁾ M. B. HOAGLAND, *Biochim. biophysic. Acta* 16, 288 (1955); M. B. HOAGLAND, E. B. KELLER & P. C. ZAMECNIK, *J. biol. Chemistry* 218, 345 (1956).

³⁾ M. B. HOAGLAND, M. L. STEPHENSON, J. F. SCOTT, L. I. HECHT & P. C. ZAMECNIK, *J. biol. Chemistry* 231, 241 (1958); E. H. ALLEN, E. GLASSMANN, *J. biol. Chemistry* 235, 1061 (1960).