

Triterpene

III. Die Anwendung von gewachsenem Aluminiumoxyd als selbsttragendes Adsorbens in der Dünnschichtchromatographie von Triterpenen*

Die gebräuchlichsten Adsorbentien in der Dünnschichtchromatographie sind Kieselgel und Aluminiumoxyd. Um den Schichten eine grössere Stabilität zu geben, kann man Binder, entweder Gips oder Stärke, zusetzen. Binderfreie Schichten sind ziemlich empfindlich gegen Neigung und Erschütterung und zerfallen leicht beim Besprühen. Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde gewachsenes Aluminiumoxyd, das Faserstruktur besitzt, in der Dünnschichtchromatographie mit Erfolg angewandt. Dieses Aluminiumoxyd wurde bereits von WISLICENUS¹ für chromatographische Zwecke vorgeschlagen und wird in einer abgeänderten Vorschrift durch Umsetzung von aktiviertem Aluminium mit Wasser bereitet.

Die erste Anwendung der Dünnschichtchromatographie auf Triterpene stammt von THOMAS UND MÜLLER² und TSCHESCHE UND SEN GUPTA³. TSCHESCHE, LAMPERT UND SNATZKE⁴ haben in einer weiteren Arbeit die R_F -Werte verschiedener Triterpene bestimmt.

In dieser Untersuchung wurden die in Tabelle I aufgeführten Triterpene dünn-schichtchromatographiert. Die R_F -Werte sind neben dem Entwickler in beträchtlichem Masse von der Schichtdicke und der Aktivierungsdauer des Aluminiumoxydes abhängig. Es empfiehlt sich daher bei jedem Chromatogram eine geeignete bekannte Vergleichssubstanz mitlaufen zu lassen.

Als günstigstes Sprühreagenz erwies sich Antimonpentachlorid, das je nach Substanz rote, violette, blaue oder braune Flecke gibt. Rhodamin B, das BATAILE, DUNNING UND LOOMIS⁵ zum Sichtbarmachen von Monoterpenen aus Pfefferminzöl verwandten, eignet sich auch ausgezeichnet zur Detektion von Triterpenen: man erhält rotviolette Flecke auf schwach rosa Grund. Da in diesem Falle die Substanz beim Besprühen chemisch nicht verändert wird, ist es möglich, sie aus dem Chromatogramm nach Ausschaben des Fleckes durch Extraktion des Aluminiumoxydes mit Chloroform zu gewinnen. Joddämpfe eignen sich für Verbindungen mit einer Doppelbindung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt undeutliche, nicht scharf begrenzte Flecke. Die angegebenen Farben wurden im Tageslicht beobachtet; die Inspektion im U.V.-Licht brachte keine Vorteile.

Ein Petroläther-Extrakt der Rinde von *Sorbus torminalis* L., der mehrere Triterpene enthält und zur Zeit untersucht wird, zeigte im Dünnschichtchromatogramm nach Entwicklung mit Lösungsmittel E und Besprühen mit $SbCl_5$ Flecke mit folgenden R_F -Werten: Start (braunviolett), 5.4 (bräunlich), 12.6, 14.3, 16.2 und 17.2 (alle violett).

Experimentelles

Darstellung der Fasertonerde. 50 g Aluminiumgriess (Korngrösse etwa 0.5 mm) aus

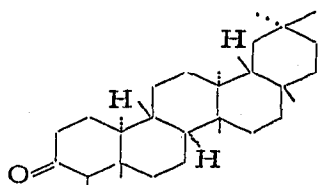
* I. Mitteil.: S. HUNECK, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 614; II. Mitteil.: S. HUNECK, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1151.

...TABELLE I

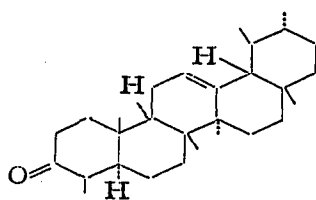
Substanz	Formel	Entwickler*	R _F -Wert	Detektion**
Friedelin	I	A	0.62	DNP, gelb
24-nor-β-Boswellenon	II	B	0.85	DNP, gelb
Diacetylulpenal	III, R ₁ =OAc, R ₂ =CH ₂ OAc, R ₃ =CHO	B	0.68	DNP, gelb
Zeorininon	IV	C	0.89	SbCl ₅ , braun
Lupeol	III, R ₁ =OH, R ₂ =R ₃ =CH ₃	D	0.67	SbCl ₅ , violett
Erythrodiol	V, R ₁ =OH, R ₂ =CH ₂ OH	E	0.76	SbCl ₅ , violett
22-Desoxyzeorin	VI, R ₁ =R ₃ =H, R ₂ =OH	C	0.77	SbCl ₅ , blau-violett
Zeorin	VI, R ₁ =H, R ₂ =R ₃ =OH	E	0.95	SbCl ₅ , violett-braun
epi-Zeorin	VII	E	0.97	SbCl ₅ , violett
Leucotylin	VI, R ₁ =R ₂ =R ₃ =OH	E	0.32	SbCl ₅ , violett
Betulin	III, R ₁ =OH, R ₂ =CH ₂ OH, R ₃ =CH ₃	E	0.75	SbCl ₅ , violett
Diacetylbetulin	III, R ₁ =OAc, R ₂ =CH ₂ OAc, R ₃ =CH ₃	C	0.42	Rhodamin B, rotviolett
Acetylzeorin	VI, R ₁ =H, R ₂ =OAc, R ₃ =OH	C	0.14	SbCl ₅ , violett-braun
Diacetylleucotylin	VI, R ₁ =R ₂ =OAc, R ₃ =OH	C	0.09	SbCl ₅ , violett
Lupeolbenzoat	III, R ₁ =OBz, R ₂ =R ₃ =CH ₃	C	0.85	konz. H ₂ SO ₄ , rosa
Lupeolacetat	III, R ₁ =OAc, R ₂ =R ₃ =CH ₃	C	0.80	Jod, braun
Oleanolsäuremethyl-ester	V, R ₁ =OH, R ₂ =CO ₂ CH ₃	D	0.73	SbCl ₅ , rosarot
Acetyloleanolsäure-methylester	V, R ₁ =OAc, R ₂ =CO ₂ CH ₃	C	0.76	SbCl ₅ , violett

* Entwickler: A = Hexan-Benzol (8:1); B = Cyclohexan-Essigsäureäthylester (8.5:1.5); C = Benzol; D = Äther; E = Äther-Äthanol (98:2); die Zahlen sind Volumenangaben.

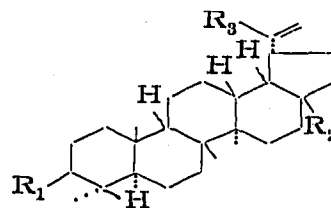
** Detektion: DNP = wässrige essigsäure 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung; SbCl₅ = 20% Lösung in Chloroform; Rhodamin B = 0.05% wässrige Lösung.



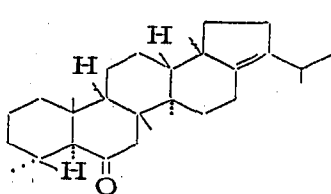
I



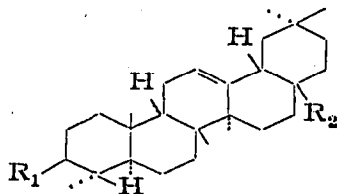
II



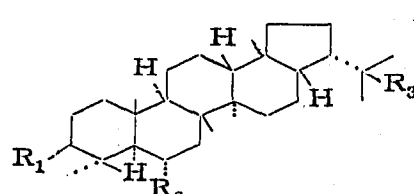
III



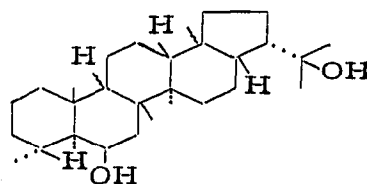
IV



V



VI



VII

möglichst reinem Metall werden in einem 500 cc Becherglas mit 100 cc 10% Natronlauge bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung angeätzt, die Lauge abgegossen und nach erneuter Anätzung das Aluminium mit destilliertem Wasser laugenfrei gewaschen. Der Griess wird mit 10 cc gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung übergossen; nach kurzem Umschwenken entfernt man den grauen Schlamm durch Abdekantieren und Spülen mit Wasser und lässt das überschüssige Wasser abtropfen. Innerhalb weniger Minuten steigert sich die Reaktion unter Bildung der Fasertonerde bis zur Dampfentwicklung. Unter Rühren gibt man allmählich soviel Wasser (etwa 80 bis 100 cc) zu, dass beim Nachlassen der Reaktion ein trockenes Aluminiumoxydpulver resultiert. Nach dem Abkühlen wird mit Äthanol übergossen, vom nichtumgesetzten Aluminium abdekantiert, die Fasertonerde abgesaugt, getrocknet, kurz geglüht und durch ein 0.06 mm Sieb gesiebt.

Zubereitung der Platten und Chromatographie. Das so gewonnene Aluminiumoxyd wird mit destilliertem Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt und in einem Rundkolben durch Anlegen von Vakuum (Wasserstrahlpumpe) während einer Minute entgast. Die Suspension wird in einem Guss auf die gut gereinigte, fettfreie und genau horizontal gelagerte Glasplatte gebracht; nach Liegen bei Zimmertemperatur ist das Wasser über Nacht verdampft. Vor der Benutzung wird die Schicht durch 3 Minuten langes Erhitzen auf 110° im Trockenschrank aktiviert. So präpariert, kann die Glasplatte in jede Lage gebracht werden, ohne dass ein Zerfall der Schicht, die auch gegen Besprühen widerstandsfähig ist, zu befürchten ist. Die Schichtdicke beträgt etwa 0.25 mm und kann durch Ansetzen einer mehr oder weniger konzentrierten Suspension variiert werden; ist der Aufguss zu dick, blättert beim Trocknen die obere Schicht ab und macht die Platte unbrauchbar.

Bewährt haben sich Spiegelglasscheiben der Abmessung $28.3 \times 5 \times 0.4$ cm, die in eine rechteckige Glasschale mit geschliffenem Rand ($28 \times 18 \times 6$ cm) schräg eingelegt werden. Zur Vermeidung von Randeffekten wird die Schicht an beiden Längsseiten mittels eines rechteckig eingefeilten Spatels auf einer Breite von 0.6 cm entfernt. Die resultierende Schicht ist breit genug, um zwei Substanzen im Abstand von etwa 2 cm nebeneinander aufzutragen. Der Startpunkt wird 3.5 bis 4 cm vom unteren Ende des Glasstreifens durch leichtes Antippen mit einer Stahlnadel markiert und die Substanz, bzw. das Gemisch, in einer Menge von 0.05 bis 0.1 mg in chloroformischer Lösung mittels Mikropipette aufgebracht. Der Fleckendurchmesser soll nicht über 0.7 cm betragen. Das Lösungsmittel verdampft beim nachfolgenden Aktivieren der Schicht. Vor dem Einlegen der aktivierten Streifen wird das Entwicklergefäß so geneigt, dass das Lösungsmittel von der tiefer liegenden Auflagestelle der Platte zurückweicht. Dann wird der Streifen eingelegt, das Gefäß mit einer Glasplatte verschlossen und nach dem Abkühlen der Schichtplatte und Sättigung des Gefäßraumes mit Lösungsmitteldampf so zurückgeneigt, dass die Schicht 0.3 bis 0.5 cm tief in den Entwickler eintaucht.

In den meisten Fällen braucht eine einstündige Entwicklungsdauer nicht überschritten zu werden; dabei beträgt die Steighöhe je nach Entwickler und Schichtdicke 15 bis 20 cm. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Trockenschrank

wird mit einem geeigneten Detektor besprüht und die Schicht im Tageslicht und im U.V.-Licht inspiziert.

*Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung
der Technischen Universität Dresden,
Tharandt (Deutschland)*

SIEGFRIED HUNECK

¹ H. WISLICENUS, *Kolloid-Z.*, 100 (1942) 66.

² A. F. THOMAS UND J. M. MÜLLER, *Experientia*, 16 (1960) 62.

³ R. TSCHESCHE UND A. K. SEN GUPTA, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1903.

⁴ R. TSCHESCHE, F. LAMPERT UND G. SNATZKE, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 217.

⁵ J. BATAILLE, R. L. DUNNING UND W. D. LOOMIS, *Biochim. Biophys. Acta*, 51 (1961) 538.

Eingegangen den 7. Dezember 1961

J. Chromatog., 7 (1962) 561-564

Notes

The distribution of hexavalent uranium between alcohol-nitric acid solutions and the strongly basic anion exchanger Dowex-1

In continuation of the work of KORKISCH *et al.*¹ and TERA *et al.*² on the distribution of uranium and thorium between alcohol-mineral acid solutions and the strongly basic anion exchanger Dowex-1, we have investigated the adsorption of uranium from nitric acid solutions containing aliphatic alcohols, *viz.* methanol, ethanol, etc. In an earlier paper³ on the distribution of uranium between hydrochloric acid-alcohol solutions and the same resin, facts leading to the explanation of the very probable adsorption mechanism of uranium³ were put forward, and these facts are also applied here to explain the adsorption mechanism of uranyl ions under the experimental conditions employed in the present investigation.

Experimental

Solutions, reagents and quantitative determination of uranium. Air-dried Dowex-1, X8 (100-200 mesh, nitrate form) was used. The aliphatic alcohols (methanol, ethanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, and a mixture of the amyl alcohols) were reagent grade solvents. The standard solution of uranium contained the reagent grade nitrate $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved in 5 *N* nitric acid.

Uranium determinations in the filtrates after removing the resin were carried out polarographically as described earlier¹⁻³.

Determination of distribution coefficients and exchange capacities. The distribution coefficients K_d^4 were determined in volumes of 25 and 50 ml of the mixture. For each

J. Chromatog., 7 (1962) 564-567