

## DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE VON CARBONSÄUREN

DIETRICH BRAUN UND HELGA GEENEN

*Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. März 1961)

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Identifizierung von Weichmachern<sup>1</sup> mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie nach STAHL<sup>2</sup> befassten wir uns auch mit der Trennung und Identifizierung der wichtigsten Säuren, die in Estern vorkommen, welche als Weichmacher verwendet werden. Während papierchromatographische Methoden zur Analyse dieser Säuren seit langem bekannt sind, liegen bisher keine genaueren Angaben über deren dünnschichtchromatographisches Verhalten vor.

Die Vorteile der Dünnschichtchromatographie liegen auf der Hand: Meist ist der Zeitaufwand für das Durchlaufen einer ausreichenden Strecke erheblich geringer als bei der Papierchromatographie, die Trennschärfe ist schon bei kleinen Wanderungswegen relativ gut. Verglichen mit der Papierchromatographie ist die Auswahl an Sprühreagenzien infolge der unempfindlichen, rein anorganischen Trägerschicht sehr viel grösser; die Erfassungsgrenzen sind meist weiter als auf Papier.

Die Platten für die Chromatographie wurden nach STAHL<sup>3</sup> mit einem käuflichen Streichgerät\* unter Verwendung von Kieselgel G\*\* auf Glasplatten 20 × 20 cm<sup>2</sup> hergestellt. Die Schichtdicke beträgt danach etwa 250  $\mu$ . Die Substanzen wurden mit Pipetten etwa 1 1/2 cm vom unteren Rand entfernt aufgetragen und dann aufsteigend chromatographiert. Nach unseren Erfahrungen ist es zweckmässig, einen relativ breiten Streifen am linken und rechten Rand der Platten (ca. 2 1/2–3 cm) nicht zum Auftragen der Substanzen zu verwenden, da dort die  $R_F$ -Werte regelmässig etwas höher liegen als weiter im Inneren der Platten.

Als Indikator zum Anfärben der Säuren eignet sich z.B. Bromkresolgrün, das gelbe Flecken auf blauem Untergrund gibt.

Bei der Dünnschichtchromatographie hydrophiler Substanzen besteht das Hauptproblem in der Auswahl geeigneter Lösungsmittelsysteme. Die aliphatischen Dicarbonsäuren bleiben mit Benzol, Hexan, Dibutyläther, Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Elutionsmittel am Startpunkt zurück; mit Äther, Essigester, Aceton, Methyläthylketon, Alkohol oder Pyridin tritt zwar Wanderung ein, doch entstehen lange Schwänze bis zum Startpunkt, weshalb eine Trennung verschiedener Säuren unmöglich ist. Mit Essigsäure lässt sich zwar eine gewisse Auf-

\* Hersteller: Firma Desaga G.m.b.H., Heidelberg.

\*\* E. Merck A.G., Darmstadt.

trennung erzielen, doch liegen die Flecken sehr nahe beieinander. Am besten geeignet war eine Mischung aus:

100 ml 96 %-igem Alkohol,

12 ml Wasser

und

16 ml 25 %-igem Ammoniak.

Die Laufzeit in diesem System betrug für 10 cm Wanderungsweg *ca.* 120 Minuten bei Arbeiten ohne Kammerübersättigung (vgl. 4).

Die Säuren wurden als Ammoniumsalze in Methanol-Wasser-Mischung (1:1) zu einer 4 %-igen Lösung gelöst und davon je 2 mm<sup>3</sup> (40  $\gamma$ ) aufgetragen. Nur Oxalsäure wurde direkt in wässriger Lösung verwendet. Dann wurde ohne Kammerübersättigung mit dem obigen Elutionsmittel entwickelt; die Grösse und Farbintensität der Flecke nach dem Besprühen mit Bromkresolgrün nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.

Auf diese Weise liessen sich die aliphatischen Dicarbonsäuren von Oxalsäure bis Sebazinsäure einwandfrei trennen, ohne dass Schwänze auftraten. Die  $R_F$ -Werte nehmen mit zunehmender Kettenlänge zu, was sich wohl aus dem abnehmenden Anteil an polaren Carboxylgruppen und der damit verbundenen geringeren Aktivität zum Kieselgel erklärt.

Die Erfassungsgrenze wurde bestimmt, indem mit einem Mikrometer-Dosiergerät\* verschiedene Mengen der 2 %-igen Lösungen am Startpunkt aufgetragen wurden. Nach dem Chromatographieren gibt Malonsäure bei 100  $\gamma$  zu grosse Flecken; am besten geeignet sind Mengen von *ca.* 20  $\gamma$ , die untere Grenze beträgt etwa 0.8  $\gamma$ ; sie ist allerdings etwas von der Beschaffenheit der Platten abhängig. Azelainsäure ist noch bei 8  $\gamma$  gut zu erkennen, am günstigsten sind hier Mengen von 100 bis 160  $\gamma$ .

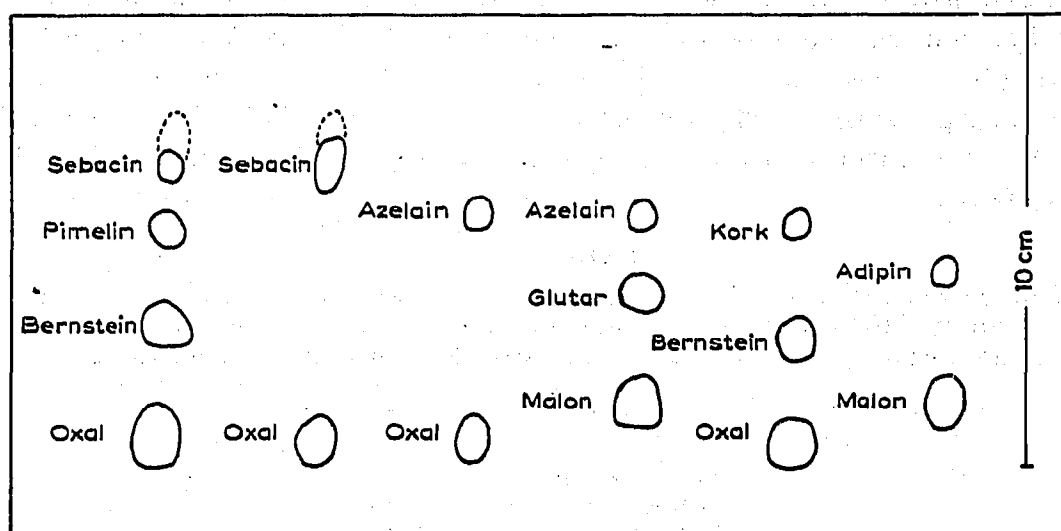


Fig. 1. Trennung der Dicarbonsäuren. Aufgetragen: 2 mm<sup>3</sup> 4 %-iger Lösung der Ammonsalze; Elutionsmittel: 96 %-iger Alkohol-Wasser-25 %-iges Ammoniak (100:12:16, v/v/v); Zeit: 120 Min., ohne Kammerübersättigung; Indikator: Bromkresolgrün.

\* Hersteller: Firma Desaga G.m.b.H., Heidelberg.

Mit abnehmender Konzentration steigen die  $R_F$ -Werte geringfügig an. Innerhalb einer Partie von Platten, die auf einmal hergestellt wurden, sind die Schwankungen im  $R_F$ -Wert praktisch zu vernachlässigen (bis etwa 3%). Bei Platten verschiedener Herstellungspartien sind sie allerdings grösser. Die dadurch bedingte Unsicherheit kann jedoch durch Mitlaufenlassen von Vergleichssubstanzen umgangen werden.

Die  $R_F$ -Werte der aliphatischen Dicarbonsäuren finden sich in Tabelle I; Beispiele für die Trennung mehrerer am gleichen Startpunkt aufgetragener Säuren zeigt Fig. 1.

TABELLE I

$R_F$ -WERTE VON ALIPHATISCHEN DICARBONSÄUREN BEI DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE AUF KIESELGEL G

Laufstrecke 10 cm, Laufzeit ca. 120 Min., ohne Kammerübersättigung. Elutionsmittel: 96 %-iger Alkohol-Wasser-25 %-iges Ammoniak (100:12:16, v/v/v).

Säure	$R_F$
Oxalsäure	0.05
Malonsäure	0.14
Bernsteinsäure	0.30
Glutarsäure	0.39
Adipinsäure	0.43
Pimelinsäure	0.53
Korksäure	0.54
Azelainsäure	0.56
Sebacinsäure	0.67

Ausser aliphatischen Dicarbonsäuren kommen in Weichmachern auch noch einige weitere Säuren vor, von denen die wichtigsten auf ihr Verhalten bei der Dünnschichtchromatographie untersucht wurden. Es konnte wieder das gleiche Elutionsmittel wie bei den Dicarbonsäuren verwendet werden. Das Arbeiten mit Kammerübersättigung hat den Vorteil, dass die Substanzen gleichmässiger hochlaufen und die Schwanzbildung praktisch völlig unterbleibt. Die Laufzeit beträgt etwa 110 Minuten. Die  $R_F$ -Werte der untersuchten Säuren sowie von Phosphorsäure sind in Tabelle II zusammengefasst.

TABELLE II

$R_F$ -WERTE VON VERSCHIEDENEN CARBONSÄUREN UND DER PHOSPHORSÄURE BEI DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE AUF KIESELGEL G, MIT KAMMERÜBERSÄTTIGUNG

Laufstrecke 10 cm, Laufzeit ca. 110 Min. Elutionsmittel: siehe Tabelle I

Säure	$R_F$
Zitronensäure	0.05
Weinsäure	0.08
Phthalsäure	0.26
Terephthalsäure	0.73
Benzoessäure	0.76
<i>p</i> -Toluylsäure	0.76
Phosphorsäure	0.0

Wie man sieht, bleibt die Phosphorsäure am Startpunkt zurück, sie kann aber mit Essigsäure als Elutionsmittel zum Wandern gebracht werden, jedoch zeigen dann die meisten anderen der geprüften Säuren Schwänze, so dass eine Trennung nicht möglich ist.

Auch bei den Substanzen der Tabelle II ist die Trennung von Gemischen glatt möglich, soweit sich die  $R_F$ -Werte der betreffenden Säuren hinreichend unterscheiden. Es lassen sich z.B. Verunreinigungen von Phthalsäure in Terephthalsäure gut erkennen. Somit ist neben der Papierchromatographie auch die Dünnschichtchromatographie zur raschen Analyse von Carbonsäuren und ihren Mischungen gut geeignet.

Es wurden noch die Fettsäuren  $C_1$ - $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  auf ihr dünn-schichtchromatographisches Verhalten geprüft. Es konnte aber mit dem bei den anderen Säuren verwendeten Elutionsmittel keine Trennung erzielt werden. Ebenso brachten Elutionsmittel wie Benzol oder Methanol keinen Erfolg.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die aliphatischen Dicarbonsäuren von Oxalsäure bis Sebazinsäure sowie einige weitere Säuren, die als Komponenten in Weichmachern vorkommen, lassen sich mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie einfach und rasch identifizieren. Geeignete Arbeitsbedingungen werden angegeben.

#### SUMMARY

The aliphatic dicarboxylic acids from oxalic acid to sebacic acid, as well as a few other acids, that are components of plasticizers can be easily and rapidly identified by means of thin-layer chromatography. Suitable methods of procedure are given.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> D. BRAUN, erscheint demnächst.
- <sup>2</sup> E. STAHL, *Pharmazie*, 11 (1956) 633.
- <sup>3</sup> E. STAHL, *Pharm. Rundschau*, 1, Heft 2 (1959).
- <sup>4</sup> E. STAHL, *Arch. Pharm.*, 292/64 (1959) 411.

*J. Chromatog.*, 7 (1962) 56-59