

plates the separated bands have been remarkably straight with no areas of overlap between adjacent bands.

Acknowledgement

The author is grateful to R. G. LIGHT for preparation of the drawing and its reproduction.

*Department of Animal Industries,
Storrs Agricultural Experiment Station, Storrs, Conn. (U.S.A.)*

M. E. MORGAN

¹ H. K. MANGOLD, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38 (1961) 708.

Received April 24th, 1962

J. Chromatog., 9 (1962) 379-381

Dünnschichtchromatographie von Lactonen, Lactamen und Thiol-lactonen

Für synthetische¹ und biochemische Arbeiten² auf dem Gebiet der Lactone, Lactame und Thiol-lactone war es notwendig, ein Nachweisverfahren auszuarbeiten, das es gestattete, Synthese- und Stoffwechselprodukte mit geringem Zeitaufwand zu untersuchen und zu identifizieren. Wegen ihrer einfachen Handhabung bedienen wir uns der Dünnschichtchromatographie nach STAHL³. Die Platten für die Chromatographie wurden nach STAHL⁴ mit einem Streichgerät (Desaga, Heidelberg) mit Kieselgel G (Merck) beschichtet. Die Schichtdicke beträgt *ca.* 250 μ . Die Substanzen wurden in einem Abstand von 1 $\frac{1}{2}$ -2 cm vom unteren Rand entfernt aufgetragen. Die Laufstrecke betrug durchschnittlich 10-13 cm.

Die Lactone lassen sich durch den Eisen-Chelat-Komplex ihrer Hydroxamsäuren nachweisen⁵. Sie werden zuerst durch ein Gemisch von gleichen Teilen 12.5 % NaOH in Methanol und 5 % Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung in Methanol in ihre Hydroxamsäuren überführt, die nach 10 Min. durch Besprühen mit Eisessig und einer 10 % Fe(III)-chlorid-Lösung in Wasser als braune Flecke sichtbar gemacht werden können.

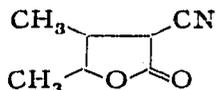
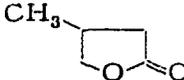
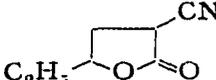
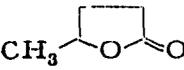
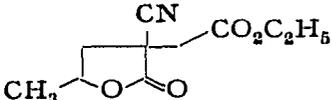
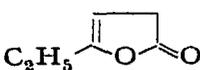
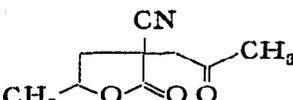
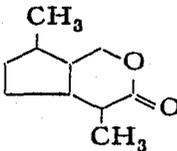
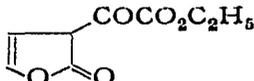
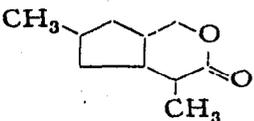
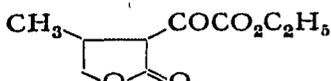
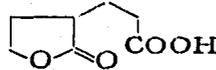
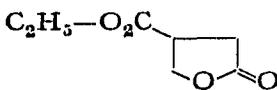
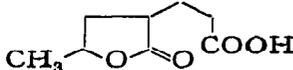
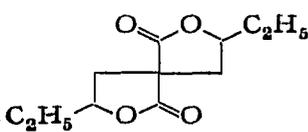
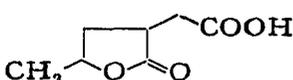
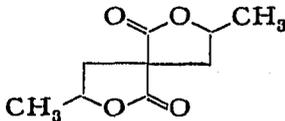
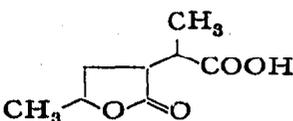
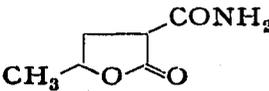
Durch Auftragen verschieden grosser Mengen und anschliessender Chromatographie wird die Erfassungsgrenze bei Butyrolacton bestimmt. 0.07 μ Mol können noch nachgewiesen werden. Bei zu hoher Konzentration ($> 3\mu$ Mol) tritt Schwanzbildung und eine Verschiebung der R_F -Werte zu höheren Werten ein.

An Papierchromatogrammen konnten Lactame mit Hilfe von Ninhydrin und anschliessender Jodbedampfung nachgewiesen werden⁶. Die besten Resultate an Dünnschichtchromatogrammen erzielten wir mit Hilfe des Dragendorff-Reagens. Dieses wird folgendermassen zubereitet⁷. Zu 850 mg Wismutnitrat in 50 ml 20 % Essigsäure werden 8 g KJ in 20 ml Wasser hinzugefügt. Man verdünnt 10 ml dieser Stammlösung mit 20 ml Essigsäure und 100 ml Wasser. Lactame reagieren rotbraun auf gelbem Hintergrund. Die untere Erfassungsgrenze lag für N-Methyl-pyrrolidon

TABELLE I

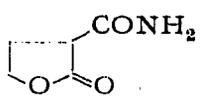
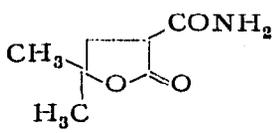
R_F-WERTE VON LACTONEN

Lösungsmittelsysteme: A. Diisopropyläther; B. Diisopropyläther-Essigester (80:20); C. Diisopropyläther-Isooctan (20:80); D. Diisopropyläther-Isooctan (60:40)

| | A | B | | A | B |
|---|------|-------|--|--------------|--------------|
|  | 0.29 | 0.53 |  | 0.42 | 0.86 |
|  | 0.43 | 0.71 |  | 0.38 | 0.87 |
|  | 0.36 | 0.65 |  | 0.50 | 0.75 |
|  | 0.87 | Front |  | 0.07 | 0.66 |
|  | 0.74 | 0.93 |  | 0.41 | 0.62 |
|  | 0.64 | 0.93 |  | 0.49 | 0.59 |
|  | 0.21 | 0.52 |  | 0.13 | 0.46 |
|  | 0.22 | 0.32 |  | 0.21 | 0.44 |
|  | 0.16 | 0.47 |  | 0.08 0.19 | 0.21 0.36 |
|  | 0.24 | 0.52 |  | 0.00 | 0.09 |

(Fortsetzung S. 383)

TABELLE I (Fortsetzung)

| | A | B | A | B |
|---|------|------|---|---|
|  | 0.00 | 0.04 | | |
|  | 0.00 | 0.16 | | |

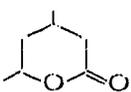
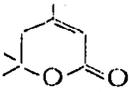
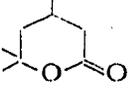
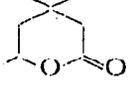
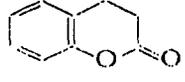
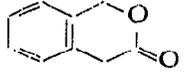
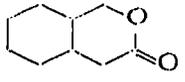
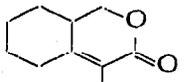
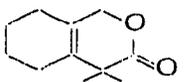
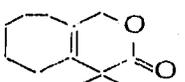
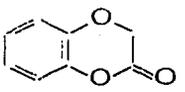
| | A | B | C | D |
|---|------|-------|------|------|
|  | 0.49 | 0.64 | 0.14 | 0.31 |
|  | 0.51 | | | 0.42 |
|  | | 0.88 | | 0.31 |
|  | 0.87 | Front | | 0.45 |
|  | 0.68 | 0.86 | 0.12 | 0.40 |
|  | 0.82 | 0.94 | 0.25 | 0.39 |
|  | 0.43 | 0.66 | | |
|  | 0.70 | Front | 0.18 | 0.25 |
|  | 0.91 | Front | 0.21 | 0.37 |
|  | 0.91 | Front | 0.21 | 0.44 |
|  | | | 0.49 | 0.71 |

TABELLE II
R_F-WERTE VON LACTAMEN
 Lösungsmittelsysteme: siehe Tabelle I

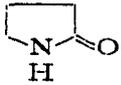
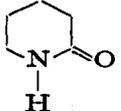
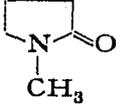
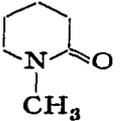
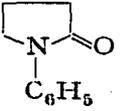
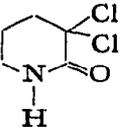
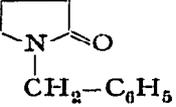
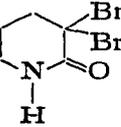
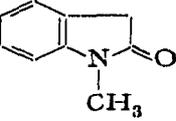
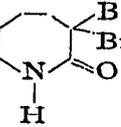
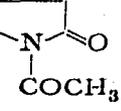
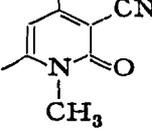
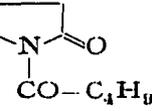
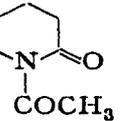
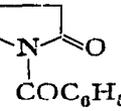
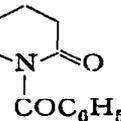
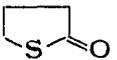
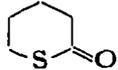
| | A | B | D | | A | B | D |
|---|------|------|------|---|------|------|------|
|  | 0.11 | 0.05 | |  | 0.12 | 0.08 | 0.00 |
|  | 0.26 | 0.26 | |  | 0.18 | 0.15 | 0.06 |
|  | 0.34 | 0.37 | |  | 0.03 | 0.22 | |
|  | 0.19 | 0.14 | |  | 0.11 | 0.21 | |
|  | 0.44 | 0.49 | 0.10 |  | 0.22 | 0.43 | |
|  | 0.58 | 0.53 | 0.19 |  | 0.06 | 0.03 | |
|  | 0.75 | 0.87 | 0.36 |  | 0.56 | 0.62 | 0.24 |
|  | 0.32 | 0.51 | 0.14 |  | 0.51 | 0.56 | 0.10 |

TABELLE III
R_F-WERTE VON THIOL-LACTONEN
 Lösungsmittelsysteme: siehe Tabelle I

| | A | C | D | | A | C | D |
|---|-------|------|------|---|-------|------|------|
|  | Front | 0.86 | 0.62 |  | Front | 0.95 | 0.46 |
|  | 0.80 | 0.60 | 0.51 |  | 0.71 | 0.65 | 0.23 |

bei 0.1 μMol , Schwanzbildung wird bei Konzentrationen $> 5 \mu\text{Mol}$ festgestellt. Thiol-lactone werden durch Alkali leicht geöffnet. Die so entstehende SH-Gruppe lässt sich mit Nitroprussidnatrium (2 % in 75 % Äthanol⁸) anfärben. Bei Thiol-butyrolacton liegt die untere Erfassungsgrenze bei 0.1 μMol , Schwanzbildung tritt erst bei Konzentrationen $> 10 \mu\text{Mol}$ auf.

Als mobile Phasen untersuchten wir Hexan, Cyclohexan, Isooctan, Chloroform, Aceton, Benzol, Diisopropyläther, Diisoamyläther und Essigester. Die besten Trennergebnisse werden mit Diisopropyläther (Merck) und dessen Gemische mit Isooctan (ASTM Schuchardt) oder Essigester (Merck) erreicht. Es gelingen auf diese Weise auch Trennungen von Stellungsisomeren wie z.B. 4-Methyl-butyrolacton und 5-Methyl-butyrolacton.

Die R_F -Werte sind in Tabelle I–III angegeben.

Organisch-Chemisches Institut der Universität,
Bonn (Deutschland)

FRIEDHELM KORTE
JÜRGEN VOGEL

¹ F. KORTE UND K. H. BÜCHEL, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 709 (Zusammenfassung).

² F. KORTE UND H. J. SCHREIBER, *Ann.*, im Druck; F. KORTE UND J. VOGEL, unveröffentlicht.

³ E. STAHL, *Pharmazie*, 11 (1956) 633.

⁴ E. STAHL, *Pharm. Rundschau*, 1 (1959) Heft 2.

⁵ R. F. GODDU, N. F. LEBLANC UND C. M. WRIGHT, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1251.

⁶ F. KORTE, K. H. BÜCHEL, H. MÄDER, G. RÖMER UND H. H. SCHULZE, *Chem. Ber.*, im Druck.

⁷ I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Band I, Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 758.

⁸ I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Band I, Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 761.

Eingegangen den 4. April 1962

J. Chromatog., 9 (1962) 381–385

Chromatographie sur couches minces des dérivés de la diphénylamine. Application à l'analyse des poudres

Pour stabiliser les coton-poudres on a utilisé la diphénylamine, qui était en effet introduite par ALFRED NOBEL en 1889. Au cours du vieillissement des poudres il se forme des dérivés nitrosés et nitrés de la diphénylamine. Évidemment la meilleure méthode pour surveiller les poudres à diphénylamine serait de déterminer dans quelle mesure la diphénylamine s'est transformée et en quels dérivés. Ainsi la marine française¹ emploie quelques épreuves colorimétriques qualitatives de diphénylamine et de trinitrodiphénylamine. HAHN² a séparé les dérivés formés en poudres par polarographie, mais cette méthode ne convient pas plus à des analyses de routine que la chromatographie sur colonne d'acide silicique effectuée par SCHROEDER et collaborateurs³. Plusieurs chercheurs ont aussi essayé la chromatographie sur papier, mais on n'a pas réussi à atteindre une séparation complète des dérivés nitrosés et nitrés de la diphénylamine.

Cherchant une méthode de routine rapide pour la surveillance des poudres au stockage nous avons essayé la technique microchromatographique d'adsorption sur

J. Chromatog., 9 (1962) 385–387