

metals on DE paper using 2 N HCl has been published³ and the order of separation is again consistent with the principle. It has been possible to predict the separation

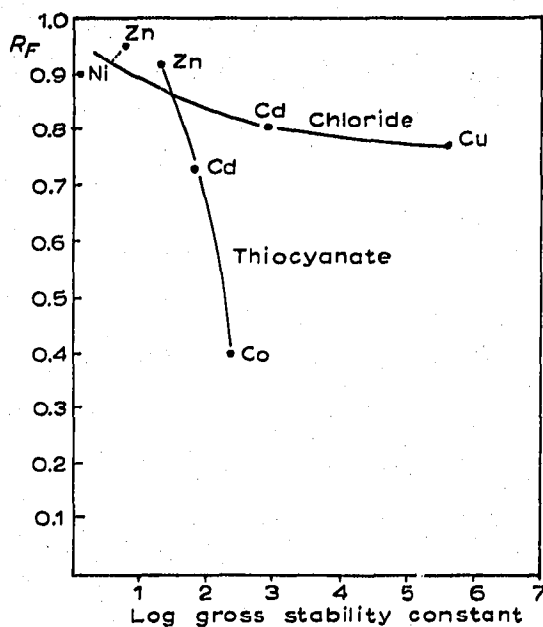


Fig. 3. Elutions with ammonium chloride and thiocyanate (nitrates of metal salts applied to paper).

of certain groups of metals on ion-exchange paper from data published on stability constants of complexes.

W. & R. Balston, Ltd.,
Maidstone, Kent (Great Britain)

N. F. KEMBER
A. FARMER

¹ *Stability Constants of Metal-ion Complexes*. Special Publications 6 and 7 of the Chemical Society, London, 1957 and 1958.

² A. J. HEAD, N. F. KEMBER, R. P. MILLER AND R. A. WELLS, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3418.

³ N. F. KEMBER AND R. A. WELLS, *Nature*, 175 (1955) 512.

Received August 21st, 1962

J. Chromatog., 10 (1963) 106-108

Papierchromatographie von ätherischen Ölen

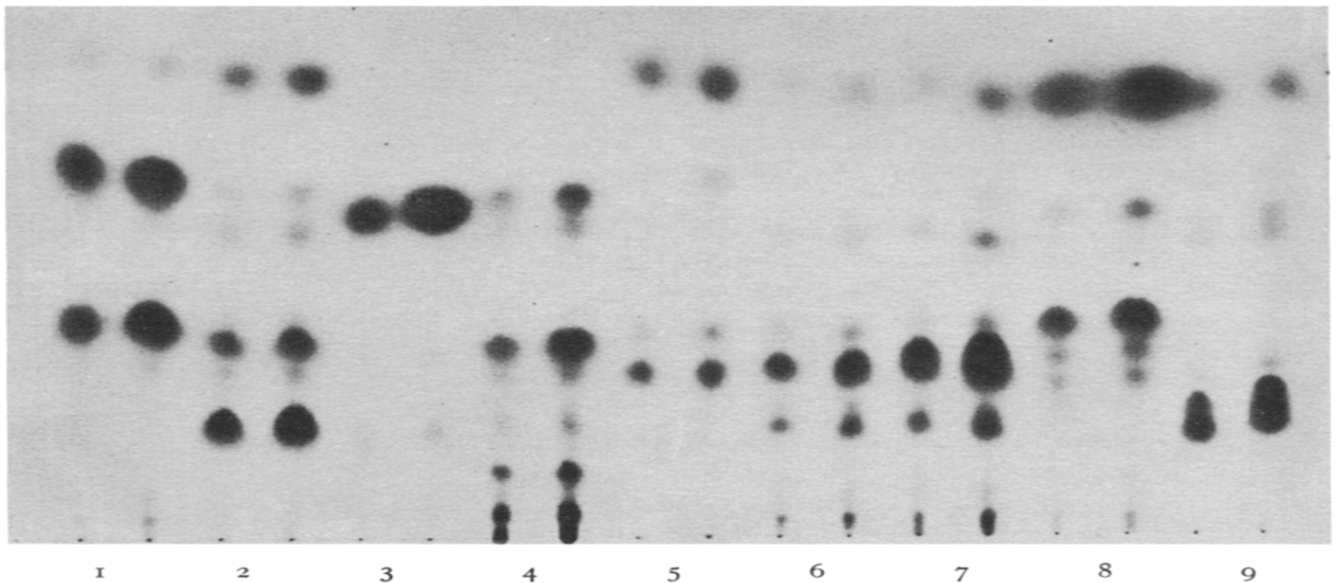
Die klassischen Arbeiten, Bestandteile ätherischer Öle durch Dünnschichtchromatographie¹⁻⁴ und Gaschromatographie^{5,6} aufzutrennen, sind allgemein bekannt und haben in den vergangenen Jahren eine weite Verbreitung gefunden. Nachteilig ist bei der Dünnschichtchromatographie, dass eine quantitative Bestimmung der aufgetrennten Substanzen etwa durch Densitometrie nur äusserst schwer durchführbar ist. Sie wurde bisher nur einmal von HEFENDEHL⁷ am Beispiel des Menthofurans im

J. Chromatog., 10 (1963) 108-110

Pfefferminzöl versucht. Die Gaschromatographie als zweite Methode ist wegen ihrer Aufwendigkeit praktisch nur in der Industrie oder grossen Laboratorien durchführbar.

Insofern besässe die Papierchromatographie, namentlich zur quantitativen Bestimmung aufgetrennter Bestandteile grosse praktische Vorteile. Auch hier liegen schon zahlreiche Arbeiten, allerdings mit anderen Stoffen vor. Bis auf ein von CASTIGLIONI⁸ beschriebenes Verfahren, das Geraniol und Linalool direkt auf Papier zur Auftrennung bringt, gehen die meisten bisher veröffentlichten Verfahren den Umweg über die Auftrennung entsprechender Derivate, beispielsweise indem Ketone und Aldehyde als 2,4-Dinitrophenylhydrazone zur Chromatographie kommen. In dieser Weise haben SCHULTE UND STORP⁹⁻¹¹ Aldehyde und Ketone ohne Elution vom Papierchromatogramm direkt bestimmt. Diese Methode setzt voraus, dass die Umsetzung der Carbonylverbindungen mit dem Reagens 100%ig erfolgt. Andererseits lassen sich aber damit nicht alle Bestandteile eines ätherischen Öls erfassen, so dass diese Methode nur eine Teillösung darstellt.

Anknüpfend an frühere Arbeiten auf dem Phosphatidgebiet^{12,13} haben wir ein mit Paraformaldehyd imprägniertes Papier* entwickelt, das sich zur "Direktpapierchromatographie" von ätherischen Ölen und zur densitometrischen Bestimmung ihrer Bestandteile eignet. Als Lösungsmittel haben sich die Systeme *n*-Hexan-*n*-Heptan-Eisessig (15:15:2 V.T.) und Cyclohexan-Äthylacetat (97:3 V.T.) sowie Trichloräthylbenzol bewährt. Hiermit werden bei der aufsteigenden Chromatographie über eine Laufstrecke von 15 cm und bei einer Laufzeit von 45 Min. (für Hexan-Heptan-Eisessig)



in den meisten Fällen ausreichende Trennungen erreicht (siehe Fig. 1). Damit liegt die Laufzeit in derselben Größenordnung wie bei der Dünnschichtchromatographie. Bei schwierigeren Trennproblemen ist die absteigende Technik vorzuziehen. Für Serienanalysen kann auch die Rundfiltermethode herangezogen werden. Ätherische Öle werden 1:10 und die Testsubstanzen 1:30 mit Chloroform oder *n*-Heptan verdünnt und davon aus feinen Kapillaren 0.001–0.005 ml im Abstand von 2 cm auf die Startlinie des Chromatogramms aufgetragen. Eine Kammersättigung wird durch Einhängen von Filtrierpapieren, die mit dem Fließmittel getränkt sind, erreicht.

Zum Sichtbarmachen der Flecke verwendet man Osmiumtetroxyd (0.25 g/5 l-Kammer), Antimon-(III)-chlorid (10 %ig in Chloroform, besprühen und trocknen bei 80–85°), Antimon-(V)-chlorid (besprühen mit 10 %iger Lösung in Tetrachlorkohlenstoff), 2,4-Dinitrophenylhydrazin (besprühen mit gesättigter Lösung in 2 *N*-Salzsäure), modifiziertes Ehrlichs-Reagens und Anisaldehyd-Schwefelsäure-Methanol 1.5:1.5:97 (besprühen und trocknen bei 40–50°), wobei die aufeinanderfolgende Anwendung mehrerer Anfärbreagenzien wie z.B. Osmiumtetroxyd, Antimon-(V)-chlorid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin bereits eine gewisse chemische Differenzierung ermöglicht. Die Empfindlichkeit dieser Reagenzien liegt für die ätherischen Ölbestandteile bis auf einzelne Ausnahmen zwischen 2–0.2 µg. Für die Anfärbung zum Zwecke der densitometrischen Bestimmung ungesättigter Verbindungen ist Osmiumtetroxyd sehr gut geeignet.

Einzelheiten dieser neuen Methode werden demnächst veröffentlicht.

Den Firmen Frey und Lau, Hamburg-Bahrenfeld, Dragoco sowie Haarmann und Reimer, Holzminden, danken wir für die freundliche Überlassung von Proben ätherischer Öle bzw. reiner Substanzen, der Firma J. C. Binzer, Hatzfeld/Eder, für Papiermuster.

Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie für Forschungsbeihilfen.

*Institut für
Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität,
München (Deutschland)*

L. HÖRHAMMER
G. RICHTER
H. WAGNER*

- ¹ E. STAHL, *Pharmazie*, 11 (1956) 633.
- ² E. STAHL, *Chemiker Ztg.*, 82 (1958) 323.
- ³ E. STAHL, *Parfuem. Kosmetik*, 39 (1958) 564.
- ⁴ E. STAHL, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 646.
- ⁵ Y. R. NAVES UND P. TULLIO, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 2150.
- ⁶ A. LIBERTI UND G. P. CARTONI, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography 1958*, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 321.
- ⁷ F. W. HEFENDEHL, *Planta Med.*, 8 (1960) 65.
- ⁸ A. CASTIGLIONI UND R. PILLERI, *Z. Anal. Chem.*, 174 (1960) 278.
- ⁹ K. E. SCHULTE UND C. B. STORP, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 57 (1955) 36.
- ¹⁰ K. E. SCHULTE UND C. B. STORP, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 57 (1955) 600.
- ¹¹ K. E. SCHULTE UND C. B. STORP, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 58 (1956) 35.
- ¹² L. HÖRHAMMER, H. WAGNER UND G. RICHTER, *Biochem. Z.*, 331 (1959) 155.
- ¹³ L. HÖRHAMMER UND G. RICHTER, *Biochem. Z.*, 332 (1959) 186.

Eingegangen den 27. Juli 1962

* Aus der Dissertation P. MUSCHOLL, München (in Vorbereitung).