

## Dünnschicht-Chromatographie *cis-trans* isomerer Carbonsäuren

Während unserer Versuche zur Dünnschicht-Chromatographie von Dicarbonsäuren<sup>1</sup> beobachteten wir das unterschiedliche chromatographische Verhalten von Malein- und Fumarsäure. Dies veranlasste uns zur Untersuchung anderer *cis-trans* isomerer Carbonsäuren.

Bereits 1943 beschrieben KAUFMANN UND WOLF<sup>2</sup> eine chromatographische Trennung stereoisomerer Säuren. Später wurden derartige Versuche papierchromatographisch bearbeitet. Auch die Dünnschicht-Chromatographie wurde schon zur Unterscheidung von Stereoisomeren herangezogen, so von PETROWITZ<sup>3</sup> und MORRIS *et al.*<sup>4</sup>; auch MANGOLD<sup>5</sup> weist auf diese Möglichkeit hin.

Wir führten unsere Versuche auf 0.3 mm starken Kieselgelschichten durch. Als Fliessmittel wurden die bewährten Gemische von Benzol-Methanol-Eisessig (45:8:4; v/v) (BME) und Benzol-Dioxan-Eisessig (90:25:4) (BDE) benutzt. Die Steighöhe betrug 10 cm, die Laufzeit der Chromatogramme etwa 30 min. Die Fehlergrenze beträgt  $\pm 0.02$ . Die Flecke wurden durch Besprühen mit sodaalkalischer Permanganatlösung sichtbar gemacht. In Tabelle I sind die  $R_F$ -Werte zusammengestellt.

TABELLE I

Substanz	$R_F$ -Werte in:	
	BME	BDE
Isocrotonsäure	0.70	0.71
Crotonsäure	0.73	0.73
Tiglinsäure	0.71	0.79
Maleinsäure	0.13	0.06
Fumarsäure	0.43	0.22
Citraconsäure	0.18	0.07
Mesaconsäure	0.55	0.53
Itaconsäure	0.46	0.34
<i>cis</i> -Aconitsäure	0.03	0.04
<i>trans</i> -Aconitsäure	0.12	0.04

Vergleicht man die Konfiguration der Säuren mit ihrem chromatographischen Verhalten, so erkennt man leicht, dass in allen Fällen die *trans*-Verbindungen schneller wandern als die *cis*-Verbindungen. Aber auch weitere Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten können durch Betrachtung der Konstitutionen erklärt werden. Ausser der allen beschriebenen Verbindungen gemeinsamen Doppelbindung haben die Crotonsäuren nur eine stark adsorptionsfähige Carboxylgruppe. Die Adsorption ist relativ gering und daher liegen die  $R_F$ -Werte hoch. Tritt eine Methylgruppe in die Molekel ein, so wird die Adsorption etwas herabgesetzt. Die Tiglinsäure (Methylcrotonsäure) besitzt daher einen höheren  $R_F$ -Wert. Die stärkere Adsorption von zwei Carboxylgruppen in der Malein- und Fumarsäure wird in der kürzeren Wanderungsstrecke deutlich. Tritt eine Methylgruppe in die Molekel ein, so steigen die  $R_F$ -Werte auch hier an, wie es an der Citraconsäure (Methylmaleinsäure) und an der Mesaconsäure (Methylfumarsäure) zu erkennen ist. Interessant ist der im Verhältnis zur Citraconsäure höher liegende  $R_F$ -Wert der Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure). Als Grund dafür kann die stärkere Konjugation der Doppelbin-

dungen in der Citraconsäure angesehen werden; durch sie wird eine stärkere Adsorption und damit ein kleinerer  $R_F$ -Wert bewirkt. Die geringere Konjugation der Itaconsäure wird im grösseren  $R_F$ -Wert deutlich. Die Aconitsäuren haben drei Carboxylgruppen in der Molekel; die  $R_F$ -Werte sind nur noch sehr klein.

Die stark adsorbierende Wirkung von Hydroxygruppen ist auch bei Carbonsäuren zu erkennen. So hat die Citronensäure in beiden Fließsmitteln die  $R_F$ -Werte 0.02 und die Dihydroxyfumarsäure bleibt völlig am Startpunkt zurück.

Auch zwei Säureanhydride konnten in die Versuche einbezogen werden, Maleinsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid.

Maleinsäureanhydrid zeigt im Chromatogramm neben Maleinsäure einen Fleck mit den  $R_F$ -Werten 0.67 (BME) und 0.56 (BDE). Ein käufliches Citraconsäureanhydrid liess vier Flecke erkennen. Neben Citraconsäure zeichnet sich vor allem ein deutlicher Fleck bei 0.77 (BME) und 0.86 (BDE) ab. Daneben konnten noch drei weitere Flecke erkannt werden, von denen einer eventuell der Mesaconsäure zugeordnet werden kann. Es ist unklar, ob die anderen Flecken durch Verunreinigungen bedingt wurden.

Erkennbar wird jedoch die geringere Adsorption der Säureanhydride am Kieselgel im Vergleich zu den Carbonsäuren.

#### Anmerkung

Während der Drucklegung veröffentlichten E. KNAPPE UND D. PETERI (*Z. Anal. Chem.*, 190 (1962) 380) eine Arbeit über die dünnschicht-chromatographische Trennung ungesättigter Dicarbonsäuren.

Bundesanstalt für Materialprüfung,  
Berlin-Dahlem (Deutschland)

G. PASTUSKA  
H.-J. PETROWITZ

<sup>1</sup> H.-J. PETROWITZ UND G. PASTUSKA, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 128.

<sup>2</sup> H. P. KAUFMANN UND W. WOLF, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 50 (1943) 519.

<sup>3</sup> H.-J. PETROWITZ, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 921.

<sup>4</sup> L. J. MORRIS, R. T. HOLMANN UND K. FONTELL, *J. Lipid Res.*, 2 (1961) 68.

<sup>5</sup> H. K. MANGOLD, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38 (1961) 708.

Eingegangen den 20. August 1962

*J. Chromatog.*, 10 (1963) 517-518

## A simple saturation chamber for thin layer chromatography

It has often been reported that the  $R_F$  of a substance spotted near the edge of a thin layer chromatogram<sup>1</sup> is different from that when spotted at the centre. This *edge effect* was at first attributed to a difference in the layer thickness between the edges and the centre of the plate<sup>1,2</sup>. The effect, however, persisted even when adsorbent layers of constant thickness were prepared, so the phenomenon was reinvestigated. It has been found that the critical factor is the degree of saturation of the air in the

*J. Chromatog.*, 10 (1963) 518-521