

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE VON STRUKTUR- UND MOLEKULAREINHEITLICHEN *p*-KRESOL-FORMALDEHYD-KONDENSATEN

H.-G. HAUB UND H. KÄMMERER

*Institut für Organische Chemie der Universität,
Mainz/Rh. (Deutschland)*

(Eingegangen am 28. Dezember 1962)

Über die Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur Trennung von Phenolen sind bereits einige Veröffentlichungen erschienen. So trennt STAHL¹ die in den ätherischen Ölen verschiedener Pflanzen enthaltenen Phenolderivate auf Kieselgelplatten mit Phenol als Laufmittel. PASTUSKA UND PETROWITZ² untersuchten das Verhalten zahlreicher Phenole, Phenolcarbonsäuren, Phenolaldehyde und Dimethylphenole.

Bei den vorliegenden Versuchen sollte festgestellt werden, ob sich Mehrkernverbindungen (Novolake) mit *p*-Kresol als Baustein³ und verschiedene, verwandte Phenolalkohole durch Dünnschichtchromatographie trennen lassen. Tabelle I enthält die untersuchten Verbindungen.

Es wurden Trogkammern mit Kammersättigung benutzt und die von STAHL⁴ angegebenen Standardbedingungen eingehalten. Die Kieselgel*-Platten waren mit Hilfe eines Streichergerätes** hergestellt. Die Kieselgelschichten hatten eine Stärke von 250 μ . Die Platten waren durch Erhitzen in einem Trockenschrank (30 Min. auf

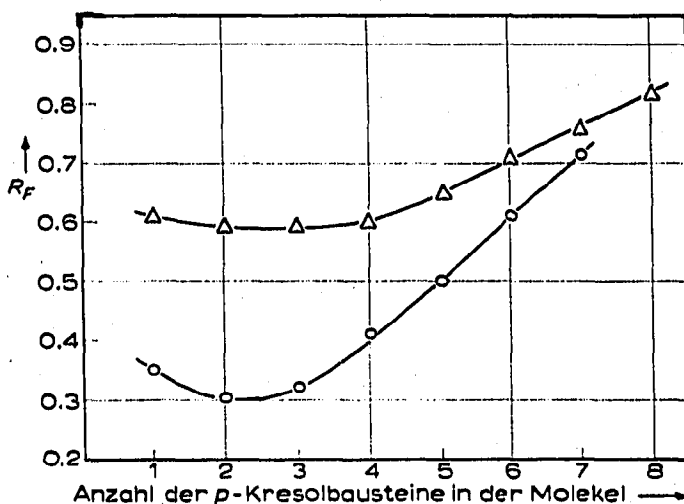


Fig. 1. Abhängigkeit der R_F -Werte von der Anzahl der *p*-Kresolbausteine in der Mehrkernverbindung bei Verwendung von Laufmittel I. Homologe Reihen der Struktur H-*n*-H (O) und Cl-*n*-Cl (Δ) (s. Tabelle I).

* Kieselgel G der Fa. Merck, Darmstadt.

** Desaga-Grundausrüstung der Fa. Desaga, Heidelberg.

TABELLE I

ZUSAMMENSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

Strukturformel	n	Kurzformel
<p style="text-align: center;">H-n-H</p>	0 1 2 3 4 5 6	H-1-H H-2-H H-3-H H-4-H H-5-H H-6-H H-7-H
<p style="text-align: center;">Cl-n-Cl</p>	0 1 2 3 4 5 6 7	Cl-1-Cl Cl-2-Cl Cl-3-Cl Cl-4-Cl Cl-5-Cl Cl-6-Cl Cl-7-Cl Cl-8-Cl
	0 1 2	Cl-1-H Cl-2-H Cl-3-H
	0 1 2	Br-1-H Br-2-H Br-3-H
	0 1 2	HOCH2-1-CH2OH HOCH2-2-CH2OH HOCH2-3-CH2OH
	0 1	Cl-1-CH2OH Cl-2-CH2OH
		Phenoltrialkohol

TABELLE II

R_F-WERTE DER UNTERSUCHTEN *p*-KRESOL-FORMALDEHYD-KONDENSATE

Laufmittel: I. Benzol-Methanol-Eisessig (95:2,5:2,5, Vol.). II. Benzol-Methanol (75:25, Vol.). III. Chloroform-Methanol (96:4, Vol.). IV. Chloroform-Methanol-Wasser (95:4:1, Vol., Emulsion).

Verbindung	Kurzformel	Summenformel	(ber.) Mol. Gew.	Laufmittel			
				I	II	III	IV
H-1-H		C ₇ H ₉ O	108	0.35	0.61	0.45	
H-2-H		C ₁₅ H ₁₉ O ₂	228	0.30	0.65	0.52	
H-3-H		C ₂₃ H ₂₇ O ₃	348	0.32	0.69	0.65	
H-4-H		C ₃₁ H ₃₅ O ₄	469	0.41		0.74	
H-5-H		C ₃₉ H ₄₃ O ₅	589	0.50		0.78	
H-6-H		C ₄₇ H ₅₁ O ₆	709	0.61			
H-7-H		C ₅₅ H ₅₉ O ₇	829	0.715			
Cl-1-Cl		C ₇ H ₉ Cl ₂ O	177	0.61	0.665	0.65	
Cl-2-Cl		C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ O ₂	297	0.59	0.685	0.67	
Cl-3-Cl		C ₂₃ H ₂₅ Cl ₂ O ₃	417	0.59	0.73	0.71	
Cl-4-Cl		C ₃₁ H ₃₃ Cl ₂ O ₄	538	0.60		0.75	
Cl-5-Cl		C ₃₉ H ₄₁ Cl ₂ O ₅	658	0.65		0.79	
Cl-6-Cl		C ₄₇ H ₄₉ Cl ₂ O ₆	778	0.71			
Cl-7-Cl		C ₅₅ H ₅₇ Cl ₂ O ₇	898	0.755			
Cl-8-Cl		C ₆₃ H ₆₅ Cl ₂ O ₈	1018	0.82			
Cl-1-H		C ₇ H ₇ ClO	143	0.47		0.65	
Cl-2-H		C ₁₅ H ₁₅ ClO ₂	263	0.37		0.69	
Cl-3-H		C ₂₃ H ₂₃ ClO ₃	383	0.40		0.76	
Br-1-H		C ₇ H ₇ BrO	187	0.42		0.68	
Br-2-H		C ₁₅ H ₁₅ BrO ₂	307	0.28		0.63	
Br-3-H		C ₂₃ H ₂₃ BrO ₃	427	0.32		0.72	
HOH ₂ C-1-CH ₂ OH		C ₉ H ₁₂ O ₃	168	0.01	0.35	0.16	0.13
HOH ₂ C-2-CH ₂ OH		C ₁₇ H ₂₀ O ₄	288	0.03	0.44	0.21	0.22
HOH ₂ C-3-CH ₂ OH		C ₂₅ H ₂₈ O ₅	409	0.05	0.46	0.26	0.32
Cl-1-CH ₂ OH		C ₈ H ₉ ClO ₂	173	0.12	0.43		
Cl-2-CH ₂ OH		C ₁₆ H ₁₇ ClO ₃	293	0.14	0.52		
Phenoltrialkohol		C ₉ H ₁₂ O ₄	184	0.0	0.20		

110°) aktiviert. Ein Besprühen mit 20-% Antimonpentachloridlösung in Tetrachlorkohlenstoff diente zum Auffinden der Flecken, wobei manche Verbindungen erst nach Erwärmen auf 100° sichtbar wurden. Tabelle II enthält die mit verschiedenen Laufmitteln erhaltenen *R_F*-Werte.

Trägt man für die beiden homologen Reihen, deren Struktur durch die Kurzformeln H-*n*-H und Cl-*n*-Cl (*n* = 1,2,3,...) wiedergegeben werden kann, die für das Laufmittel I gefundenen *R_F*-Werte gegen die Anzahl der in den Verbindungen enthaltenen *p*-Kresolbausteine auf (siehe Fig. 1), so ist das Diagramm gleich dem Chromatogramm, das man erhält, wenn man jeweils die Gemische der beiden sich entsprechenden Mehrkernverbindungen auf der Startlinie aufträgt und diese als

Abszissenachse ansieht. Die R_F -Werte der beiden homologen Reihen geben Kurven, die bei der Zwei- bis Dreikernverbindung ein Minimum besitzen und von der Vierkernverbindung ab praktisch linear ansteigen.

Trägt man ein Gemisch der Verbindungen mit den Kurzformeln H-1-H bis H-7-H auf und entwickelt mit Laufmittel I, so geben Vier- bis Siebenkern völlig getrennte Einzelflecken. Dieses Laufmittel ist aber nicht imstande z.B. die Verbindungen mit den Strukturen H-1-H bis H-3-H und Cl-1-Cl bis Cl-4-Cl zu trennen. Als geeignetes Gemisch zur Trennung dieser Verbindungen erwies sich das Laufmittel III, wie man aus der Tabelle II durch Vergleich der Spalten I und III ersehen kann.

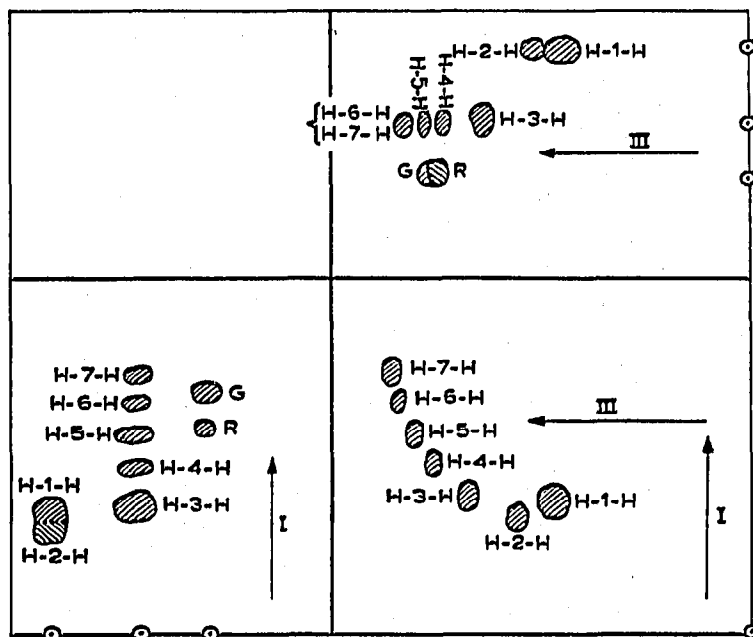


Fig. 2. Auftrennen eines Gemisches der Verbindungen H-1-H bis H-7-H (s. Tabelle I) mit Hilfe der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie. Kieselgel G, mit der Schichtdicke 250μ ; Trennstrecke 10 cm. Laufzeit: je Richtung 30 Min.; Auftrags-(Start-)Punkte: \odot ; Eluiermittel I und III wie bei Tabelle II; die Pfeile bezeichnen die Entwicklungsrichtungen. G = Buttergelb; R = Sudanrot.

Mit Hilfe einer zweidimensionalen Trennung ist es nun möglich, ein Gemisch der Verbindungen H-1-H bis H-7-H in die einzelnen Komponenten zu zerlegen (s. Fig. 2). Man benutzt zunächst das Laufmittel I und dann nach Drehung um 90° das Laufmittel III.

Die einseitig halogenierten Verbindungen zeigen, wenn man mit Laufmittel I arbeitet, bei der Zweikernverbindung ebenso ein Minimum der R_F -Werte. Auch hier ist die Auftrennung von Verbindungen, die mit dem Laufmittel I ähnliche R_F -Werte zeigen, mit dem Laufmittel III möglich (s. Tabelle II).

Phenolalkohole wandern mit Laufmittel I sehr langsam oder gar nicht. Die Alkohole lassen sich dadurch leicht nachweisen, wenn sie als Verunreinigungen von der Synthese her in Verbindungen der homologen Reihen H- n -H oder Cl- n -Cl enthalten sind. Will man verschiedene Alkohole unterscheiden, so kann man Laufmittel II anwenden. Ein Auftrennen der Dialkohole ist vorteilhaft mit den Laufmitteln III oder IV.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei zahlreichen Mehrkernverbindungen (Novolaken) aus *p*-Kresol und Formaldehyd und verschiedenen Phenolalkoholen wurden durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgelschichten R_F -Werte bestimmt. Es wurden verschiedene Laufmittel angewendet. Es gelang, ein Gemisch einer homologen Reihe durch zweidimensionales Entwickeln endgültig zu trennen.

SUMMARY

The R_F values of numerous polynuclear compounds (novolacs) with *p*-cresol and formaldehyde as components and several phenol alcohols were determined by thin-layer chromatography on silica gel layers. Various solvent systems were used. A mixture of members of a homologous series could be separated by two-dimensional chromatography.

LITERATUR

- ¹ E. STAHL, *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323.
- ² G. PASTUSKA UND H.-J. PETROWITZ, *Chemiker-Ztg.*, 86 (1962) 311.
- ³ H. KÄMMERER UND W. RAUSCH, *Makromol. Chem.*, 18/19 (1956) 9; 24 (1957) 152;
H. KÄMMERER, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 390;
H. KÄMMERER, W. RAUSCH UND H. SCHWEIKERT, *Makromol. Chem.*, 56 (1962) 123.
- ⁴ E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962, S. 28ff.

J. Chromatog., 11 (1963) 487-491