

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN UND EINIGEN HETEROCYCLISCHEN VERBINDUNGEN

N. KUCHARCZYK, J. FOHL UND J. VYMĚTAL

*Forschungsinstitut für Kohsochemie, Ústavy zřvody,
Ostrava (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 1. Oktober 1962)

Die Chromatographie von aromatischen Kohlenwasserstoffen auf imprägnierten und acetylierten Papieren wurde schon vor einigen Jahren beschrieben. So trennten WIELAND UND KRACHT¹ erfolgreich einige höhere Kohlenwasserstoffe auf acetyliertem Papier, das Durchlaufen dauerte jedoch 18–20 Stunden. Im System *n*-Hexan, das mit Dimethylformamid gesättigt war, trennten TARBELL UND HUANG² Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate. Die Differenzen in R_F -Werten einzelner Kohlenwasserstoffe waren aber sehr gering. Die meisten anderen Arbeiten über die Chromatographie von aromatischen Kohlenwasserstoffen befassten sich nur mit Spezialfällen der einzelnen Kohlenwasserstoffe^{3–9}.

Bei Isolierung einzelner Stoffe aus höhersiedenden Steinkohlenteerfraktionen wurde das Problem einer schnellen und zugleich einfachen Reinheitskontrolle sehr aktuell. Auf Grund der Erkenntnisse der Säulenchromatographie der aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Erfolge der Dünnschichtchromatographie, versuchten wir eine schnelle dünnschichtchromatographische Methode für die Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einigen heterocyclischen Verbindungen auszuarbeiten.

Als Fliessmittel wurden *n*-Hexan, Tetrachlormethan und andere Chlorkohlenwasserstoffe benützt.

Die Detektion wurde mit Tetracyanäthylen-lösung nach TARBELL UND HUANG² und PEURIFOY, SLAYMAKER UND NAGER¹⁰ durchgeführt. Erfolgreich wurden die Platten auch mit Formaldehyd-Schwefelsäure nach LE ROSEN, MORAVEK UND CARLTON¹¹ besprüht oder im U.V.-Licht betrachtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Testsubstanzen

Die Testsubstanzen der Kohlenwasserstoffe wurden in unserem Institut hergestellt und an Hand physikalischer Konstanten, die den Literaturangaben entsprachen, als rein betrachtet.

Adsorbentien

Es wurden benützt:

(1) Aluminiumoxyd für Chromatographie, Erzeugniss der Lachema Brno, ČSN 6851 31, neutral, Aktivität I-II nach Brockmann.

(2) Kieselgel PHH, Erzeugniss der Spolana n.p. Neratovice, durchschnittliches Schüttgewicht 0.5 kg/l, Körnung 0.05–0.15 mm, Maximalsorption von Wasser 97 % (bestimmt nach PITRA¹²), aktiviert durch 4-stündiges Erwärmen auf 120° im Vakuum 10 mm Hg.

Glasplatten

Wir verwendeten Glasplatten 200 × 120 mm, Schichtdicke 0.5 mm. Die Laufzeit war 20–45 min.

Fliessmittel

Die benutzten Fliessmittel waren:

- n*-Hexan p.a.,
 - Tetrachlormethan p.a.,
 - Trichloräthylen, rein,
 - 1,2-Dichloräthan.
- Alle Erzeugnisse der Lachema, Brno.

Sprühreagenzien

(1) 10 % Lösung von Tetracyanäthylen in Benzol.

(2) Lösung von 0.2 ml 37 % Formaldehyd in 10 ml konzentrierter Schwefelsäure.

Die Besprühung wurde sofort nach dem Herausnehmen der Platten aus den chromatographischen Kammern durchgeführt.

R_F-Werte

Die *R_F*-Werte der einzelnen Kohlenwasserstoffe sind durchschnittliche Werte von mindestens drei Einzelmessungen unter Einhaltung der gleichen Bedingungen bei 20° (Tabelle I und II).

Sichtbarmachung

Das Sichtbarmachen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und heterocyclischen Verbindungen mit Tetracyanäthylen ist uns nur auf den Kieselgelschichten gelungen, auf den Aluminiumoxydschichten erhielten wir nur Gelbfärbung des Untergrundes. Mit Tetracyanäthylen färben sich beinahe alle Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Verbindungen, die wir untersuchten. Die Färbung ist nicht mit Anthracen, 9,9'-Dianthryl zu erzielen und weiter wahrscheinlich mit den Verbindungen, die sehr schnell nach Diels-Alder zu farblosen Produkten reagieren. Die Färbung ist je nach dem Stoff intensiv bis sehr schwach, der Farbton ändert sich nach kurzer Zeit und verschwindet sehr oft.

Nach unseren Erfahrungen ist das Sichtbarmachen mit Formaldehyd-Schwefelsäure viel empfindlicher als mit Tetracyanäthylen. So ist es z.B. möglich durch Besprühen mit diesem Reagent Fluoren noch in einer Menge von 1 γ, Naphthalin in einer Menge von 4 γ, nachzuweisen. Die Farbtöne sind hier auch nicht von Dauer. Als Nachteil der Formaldehyd-Schwefelsäure muss die Ätzwirkung und Reizung der Atmungsorgane betrachtet werden. Es zeigte sich, dass auch *n*-Hexan mit diesem Reagent eine rote Färbung gibt. Mit Ausnahme von Chinolin färben sich alle untersuchten Stoffe.

Eine befriedigende Sichtbarmachung mittels U.V.-Licht kann erreicht werden, wenn die Stoffe genügend fluoreszieren. Die Verbindungen, die stark im benützten

TABELLE I
DIE DETEKTION DER VERBINDUNGEN AUF DÜNNSCHICHTEN

Stoff	Die Färbung der Flecke bei der Detektion		
	Tetracyanathylen	Formaldehyd-H ₂ SO ₄	U.V.-Licht
Durol	ziegelrot	rotviolett	—
Naphthalin	violett	blau	schwach violett
1-Methylnaphthalin	gräulich-blau	gräulich-blau	violett
2-Methylnaphthalin	gräulich-blau	gräulich-blau	violett
1,5-Dimethylnaphthalin	grün	gräulich-blau	violett
1,6-Dimethylnaphthalin	gräulich-blau	blau	violett
2,6-Dimethylnaphthalin	hellgrau	blaugrün	violett
2,3-Dimethylnaphthalin	grau	blau	violett
2,7-Dimethylnaphthalin	grau	gräulich-blau	—
Inden	violett	rotviolett	—
Diphenyl	orange	blau	—
Acenaphthen	grün	gräulich-grün	—
Fluoren	hellbraun	blaugrün	—
Anthracen	färbt sich nicht	gelbgrün	blauviolett
Phenanthren	braun	grün	—
Fluoranthren	violett	dunkelgrün	grün
Pyren	braun	braun	hellgrün
Chrysen	blau	dunkelblau	violett
3:4-Benzopyren	hellbraun	hellgrau	blau
9,9'-Dianthryl	färbt sich nicht	rotbraun	grün
Benzo[b]thiophen	violett	hellblau	—
Dibenzothiophen	violett	blau	—
Indol	rotbraun	hellviolett	—
Carbazol	blau	dunkelgrün	hellgrün
Chinolin	gelb	färbt sich nicht	—
Diphenylenoxyd	braun	blauviolett	—
Diphenyloxyd	grün	gräulich-grün	blau
p-Cresol	braun	—	—
3,5-Dimethylphenol	rotbraun	—	—
Tetrahydronaphthalin	—	braun	—

U.V.-Bereich absorbieren, kann man als dunkle Flecke auf schwach fluoreszierendem Untergrund auffinden, wenn auch diese Weise weniger empfindlich ist.

Anwendungsbeispiele

(1) Es wurde eine Reinheitskontrolle bei "reinem" 2,3-Dimethylnaphthalin durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass diese Substanz noch zwei andere Stoffe in kleiner Menge enthält (Fig. 1).

(2) Bei der chromatographischen Analyse des flüssigen Anteiles einer schmalen Fraktion des Anthracenöls, wurden sechs Stoffe aufgefunden (Fig. 2), einer von ihnen wurde als Fluoren identifiziert (Fluoren kann in der Form des Fluorenonoxims beseitigt werden).

TABELLE II

 R_F -WERTE DER AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE UND HETEROCYCLLEN

Stoff	Kieselgel		Al_2O_3	
	<i>n</i> -Hexan	CCl_4	<i>n</i> -Hexan	CCl_4
Durol	0.62	0.76	—	0.85
Naphthalin	0.59	0.77	0.63	0.85
1-Methylnaphthalin	0.54	0.74	0.55	0.78
2-Methylnaphthalin	0.50	0.87	0.52	0.85
1,5-Dimethylnaphthalin	0.50	0.72	0.46	0.85
1,6-Dimethylnaphthalin	0.54	0.75	0.46	0.83
2,6-Dimethylnaphthalin	0.50	0.72	0.52	0.85
2,3-Dimethylnaphthalin	0.48	0.75	0.39	0.81
2,7-Dimethylnaphthalin	0.53	—	0.42	0.80
Inden	0.55	0.84	0.67	0.81
Diphenyl	0.45	0.74	0.58	0.79
Acenaphthen	0.44	0.83	0.44	0.70
Fluoren	0.32	0.66	0.35	0.73
Anthracen	0.37	0.65	0.35	0.59
Phenanthren	0.33	0.65	0.20	0.66
Fluoranthen	0.29	0.66	0.10	0.55
Pyren	0.32	0.64	0.10	0.65
Chrysen	auf dem Start	0.11	auf dem Start	auf dem Start
3:4-Benzpyren	0.17	0.65	auf dem Start	0.10
9,9'-Dianthryl	0.10	0.58	auf dem Start	0.06
Benzo[<i>b</i>]thiophen	0.53	0.73	0.50	0.83
Dibenzothiophen	0.42	0.70	0.18	0.67
Indol	auf dem Start	0.12	auf dem Start	0.05
Carbazol	auf dem Start	0.15	auf dem Start	0.05
Chinolin	auf dem Start	auf dem Start	auf dem Start	auf dem Start
Diphenylenoxyd	0.39	0.73	0.11	0.73
Diphenyloxyd	0.47	0.75	0.35	0.62
<i>p</i> -Cresol	auf dem Start	0.12	auf dem Start	—
3,5-Dimethylphenol	auf dem Start	0.07	auf dem Start	—
Tetrahydronaphthalin	—	—	—	0.75

(3) Sehr interessant erwies sich die Dünnschichtchromatographie des Acetonextraktes vom Russ Typ HAF (Fig. 3). Es wurden sieben Stoffe nachgewiesen, mittels erreichbarer Testsubstanzen wurden drei von ihnen als Pyren, Fluoranthen und 3:4-Benzpyren identifiziert.

In allen drei Beispielen ging es um schnell durchführbare informative Analysen,

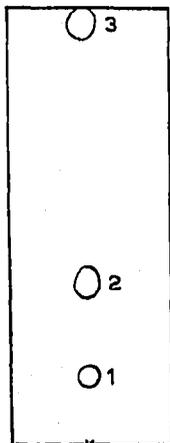


Fig. 1. Reinheitskontrolle des 2,3-Dimethylnaphthalins im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Trichloräthylen}$. Die Detektion unter U.V.-Licht: (1) blau, $R_F = 0.16$; (2) dunkel, $R_F = 0.37$ (Absorption); (3) violett, $R_F = 0.96$ (2,3-Dimethylnaphthalin).

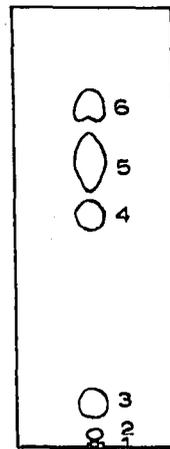


Fig. 2. Analyse einer Fraktion ($306-310^\circ$) des Anthracenöles nach Beseitigung des kristallinen Anteils im System Kieselgel/ CCl_4 . Detektion mit Formaldehyd-Schwefelsäure: (1) dunkelblau (auf dem Start); (2) braun, $R_F = 0.03$; (3) gelb, $R_F = 0.10$; (4) gelbgrün, $R_F = 0.53$; (5) blaugrün, $R_F = 0.65$ (Fluoren); (6) gräulich-grün, $R_F = 0.78$.

welche als Ergänzung zu den Resultaten anderer analytischer Methoden durchgeführt wurden.

Für präparative Zwecke bewährte es sich, grössere Platten mit Schichtdicke von 1 mm zu benutzen, so dass die Stoffgemische in einer Menge von 50–100 mg ohne Schwierigkeiten getrennt werden konnten. Die getrennten Zonen wurden durch Abkratzen von der Platte in ein Glasröhrchen eingetragen und mit Chloroform oder Benzol eluiert. In einigen Fällen wurde gute Trennung durch zweidimensionale Chromatogramme auf Viereckplatten erzielt.

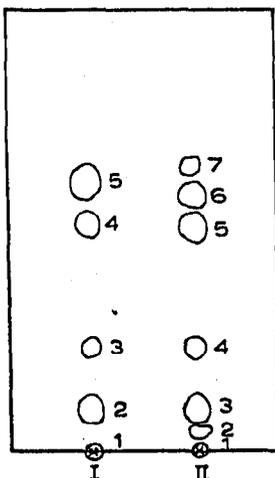


Fig. 3. Analyse des Acetonextraktes vom Russ im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CCl}_4$ (es handelt sich um einen Ofenruss aus Anthracenöl—Typ HAF nach der amerikanischen Klassifizierung). I. Detektion unter U.V.-Licht: (1) dunkel (Absorption); (2) blau; (3) hellblau; (4) grün; (5) dunkelviolett. II. Detektion mit Formaldehyd-Schwefelsäure: (1) braun, auf dem Start; (2) blau, $R_F = 0.05$; (3) hellblau, $R_F = 0.10$ (3:4-Benzpyren); (4) grau, $R_F = 0.24$; (5) grün, $R_F = 0.52$ (Fluoranthen); (6) braun, $R_F = 0.58$ (Pyren); (7) blau, $R_F = 0.65$.

DISKUSSION

Nach Angaben von KISELEV¹³ und PITRA¹⁴ sowie von STAHL¹⁵ beeinflussen die Adsorptionsaffinität von Stoffen zu Kieselgel oder Aluminiumoxyd:

- (1) Wasserstoffsbrücken zwischen Adsorbent und dem Stoff,
- (2) Dispersionskräfte (Entstehung von Komplexen),
- (3) Geometrische Eigenschaften des Stoffes sowie des Adsorbenten.

Die R_F -Werte der untersuchten Stoffe stimmen damit gut überein. Die grösste Adsorptionsaffinität haben Stoffe, die Wasserstoffbrücken bilden können (Indol, Carbazol, Chinolin, Phenole), was ja allgemein schon bekannt ist. Sehr interessant ist, dass Diphenylenoxyd und Diphenyloxyd schon schwächer adsorbiert werden und schwefelhaltige heterocyclische Verbindungen eine relativ kleine Adsorptionsaffinität aufweisen. Bei Kohlenwasserstoffen wächst die Adsorptionsaffinität mit dem Anwachsen von Ringen. Beim Eintreten von Methylgruppen in die Molekel wird die Adsorption stärker, was nach STAHL¹⁵ zu erwarten ist, in unserem Fall beweisen es die R_F -Werte des Naphthalins und seiner Mono- und Dimethylhomologe.

Nach den erhaltenen R_F -Werten der geprüften Stoffe in verschiedenen Laufmitteln ist es möglich die folgende Lösungsmittelreihe aufzustellen: *n*-Hexan-Tetrachlormethan-Trichloräthylen-Dichloräthan. Zur Trennung von Stoffen bei welchen niedrige R_F -Werte erwartet werden, können die letzten zwei Fließmittel gebraucht werden, für hohe R_F -Werte die ersten.

Ein Nachteil dieser schnellen Methode ist, dass die R_F -Werte sehr abhängig von Änderungen der Arbeitsbedingungen und Adsorbentengüte sind. Der Vergleich mit Testsubstanzen ist deshalb zu empfehlen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist möglich aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Verbindungen in Gemischen mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel oder Aluminiumoxyd zu trennen. Als Laufmittel dienen *n*-Hexan, Tetrachlormethan, Trichloräthylen und Dichloräthan. Die Sichtbarmachung erfolgt durch Besprühen der Platten mit Formaldehyd-Schwefelsäure, mit 10%iger Tetracyanäthylenlösung oder durch Betrachten unter U.V.-Licht. Die R_F -Werte von 30 Verbindungen sind in Tabellen zusammengefasst und drei Beispiele von Analysen komplizierterer Gemische aus der Praxis der Steinkohlenteerverarbeitung beschrieben.

SUMMARY

The separation of mixtures of aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds was carried out on thin layers of silica gel or alumina. The following solvents were used: *n*-hexane, carbon tetrachloride, trichloroethylene and dichloroethane. Detection was carried out by spraying with formaldehyde-sulphuric acid, with tetracyanoethylene solutions and by examination in U.V. light. The R_F values of 30 compounds are listed in tables, and three chromatograms of more complicated mixtures met with in coal-tar analysis are given as illustration of the method.

LITERATUR

- ¹ TH. WIELAND UND W. KRACHT, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 172.
- ² D. S. TARBELL UND T. HUANG, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 887.
- ³ F. MICHEEL UND W. SCHMINKE, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 334.
- ⁴ J. G. CHALMERS, *Brit. J. Cancer*, 10 (1956) 787.
- ⁵ J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER UND R. G. RICE, *J. Agr. Food Chem.*, 2 (1954) 1031.
- ⁶ T. MOMOSE, Y. OHKURA UND H. TANAKA, *Pharm. Bull. (Tokyo)*, 2 (1954) 154.
- ⁷ L. SOMMER, *Chem. Listy*, 48 (1954) 624.
- ⁸ D. S. TARBELL, E. G. BROOKER, A. VANTERPOOL, N. CONWAY UND C. J. CLAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 767.
- ⁹ W. CONWAY UND D. S. TARBELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2228.
- ¹⁰ P. V. PEURIFOY, S. C. SLAYMAKER UND M. NAGER, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1740.
- ¹¹ A. L. LE ROSEN, R. T. MORAVEK UND J. K. CARLTON, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1335.
- ¹² J. PITRA UND J. ŠTĚRBA, *Chem. Listy*, 56 (1962) 544.
- ¹³ A. V. KISELEV, *Usp. Khim.*, 25 (1956) 705.
- ¹⁴ J. PITRA, *Chem. Listy*, 56 (1962) 495.
- ¹⁵ E. STAHL, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 646.

J. Chromatog., 11 (1963) 55-61