

IDENTIFIZIERUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN*

LIV. MITTEILUNG. PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG UND IDENTIFIZIERUNG FOTOGRAFISCHER ENTWICKLERSUBSTANZEN

JURÍ BOREČEKÝ

*Erfindungsgeschwindigkeit für organische Synthesen,
Papierchromatographie (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen dem 25. März 1963)

In dieser Arbeit wollen wir eine Methode für Trennung und Identifizierung der Stoffe, die man als Entwicklersubstanzen im verschiedenen Handelsprodukt der Entwickler benutzt (Tabelle II), beschreiben. Es handelt sich insgesamt um verschieden substituierte aromatische Hydroxy- oder Aminostoffe. Zu den geprüften Substanzen haben wir auch *N,N*-Diäthyl-*p*-phenyldiamin und *N*-Äthyl-*N*-oxyäthyl-*p*-phenyldia-

TABELLE II

(ÜBERSEHENE LISTE GEPRÜFTE SUBSTANZEN)

Nr.	Bezeichnung	Handelsname
1	1,2-Dioxybenzol	Branzercatechin, Pyrocatechin, Catechin, Katchin, Elconal
2	1,4-Dioxybenzol	Hydrochinon, Quinol
3	1,2,3-Trioxybenzol	Pyrogallol, Pyron, Pyral
4	1-Chlor-2,5-dioxybenzol	Chlorhydrochinon, Actinol Hauff.
5	1-Brom-2,5-dioxybenzol	Bromhydrochinon, Actinol Schering.
6	1-Phenylpyrazolidin-3	Phenidron
7	1-Oxy-2-amino-benzol	<i>o</i> -Aminophenol
8	1-Oxy-4-amino-benzol	<i>p</i> -Aminophenol, IRKordinol, Urzol
9	1-Oxy-4-((<i>N</i> -methyl-amino)-benzol	Metrol, Aditol, Elton
10	<i>N</i> -((4-Oxyphenyl)-aminoessigsäure	Glycin, Uronyl, Kordinol
11	1-Oxy-2-((<i>N</i> -oxyäthyl-amino)-benzol	Attonol
12	1,2-Diaminobenzol	<i>o</i> -Phenyldiamin
13	1,4-Diaminobenzol	<i>p</i> -Phenyldiamin, Diamin, Paramine
14	<i>N,N</i> -Diäthyl-1,4-diamino-benzol	<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>p</i> -phenyldiamin, ISS, Gewadamin
15	<i>N</i> -Äthyl- <i>N</i> -oxyäthyl-1,4-diaminobenzol	<i>N</i> -Äthyl- <i>N</i> -oxyäthyl- <i>p</i> -phenyldiamin, II 32
16	1-Oxy-2,4-diaminobenzol	Amitol, Diamol.

min, die ursprünglich in der Farbfotografie, in letzter Zeit aber auch in der Schwarzweissfotografie mit Vorteil benutzt werden¹¹, zugefügt. Durchwegs handelt es sich um unbeständige Substanzen, die leicht oxydiert werden können. Diese Eigenschaft, die

* LIV. Mitteilung: *Mikrochim. Acta*, (1962) 1137.

einerseits die Arbeit kompliziert, erleichtert uns andererseits die Sichtbarmachung mittels verschiedener Farbreaktionen.

Für die Trennung und Identifizierung der Entwicklersubstanzen ist die Papierchromatographie besonders gut geeignet. Für diesen oder ähnlichen Zweck haben schon einige Autoren²⁻⁵ diese Methode benützt. Sie verwendeten dazu die unvorbehandelten Papiere und ein Gemisch von *n*-Butylalkohol, Essigsäure und Wasser als bewegliche Phase. Beim Nachprüfen dieser Methoden erhielten wir nicht die entsprechenden Resultate; die Trennung war nicht ausreichend und manchmal wurden gezogene Flecken gebildet, besonders bei solchen Stoffen, die in Form der Salze mit anorganischen Säuren aufgetragen werden. In einigen Fällen trat dazu die Zersetzung einiger chromatographierten Stoffe.

Das Problem der Trennung dieser Substanzengruppe wurde von uns durch Verwendung einerseits von neutralen oder schwach basischen Lösungsmittelsystemen mit Formamid als stationäre Phase und Hexan, Benzol, Tetrachlormethan, Chloroform und Äthylacetat oder deren Mischungen mit eventueller Anwesenheit von Pyridin oder Ammoniak als bewegliche Phase, andererseits von sauren Systemen auf unvorbehandelten Papieren mit Äthanol, *n*-Propanol oder *n*-Butanol oder deren Mischungen und Zugabe von Salzsäure als bewegliche Phase gelöst. Für die Identifizierung der *p*-Hydroxyphenylaminoessigsäure wurde als bewegliche Phase ein Gemisch von Äthanol, *n*-Butanol und Kaliumchlorid auf mit Kaliumchlorid imprägnierten Papieren gewählt (Tabelle II).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden absteigend mit dem Whatmanpapier No. 3 durchgeführt. Die chromatographierten Verbindungen wurden als äthanolische oder äthanolisch-wässrige Lösungen auf die Chromatogramme aufgetragen und bei Raumtemperatur (20–25°) entwickelt. Die verwendeten Chemikalien waren handelsübliche Produkte, Chlor- und Bromhydrochinon wurden nach Angaben der Literatur^{6,7} hergestellt. Ammoniak und Salzsäure wurden in Form der handelsüblichen konzentrierten wässrigen Lösungen benützt.

Für Chromatographie auf unvorbehandelten Papieren wurden die Gemische der Alkohole mit Salzsäure verwendet (Tabelle II). Für Chromatographie auf imprägnierten Papieren wurde ein Papierstreifen durch eine 20 %ige äthanolische Formamidlösung gezogen und bei Raumtemperatur 10–20 Minuten getrocknet. Als bewegliche Phase dienten da verschiedene weniger polare Lösungsmittel unter eventueller Zugabe von Pyridin (Tabelle II). In einigen Fällen wurde die Chromatographie in Ammoniakatmosphäre (auf den Boden der Kammer wurden ca. 10 ml Ammoniak eingetragen) durchgeführt. Bei der Chromatographie auf den mit Kaliumchlorid imprägnierten Papieren wurde der Papierstreifen durch eine 5 %ige wässrige Kaliumchloridlösung gezogen und bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die bewegliche Phase war in diesem Falle ein Gemisch von 2 Teile Äthanol mit 2 Teilen *n*-Butanol und 1 Teil 5 %iger wässriger Kaliumchloridlösung. So gewonnene Lösung wurde nach Abtrennung von ausgefallenem festem Kaliumchlorid benützt.

Die zum Durchfluss von 20–30 cm erforderliche Laufzeit auf den mit Formamid imprägnierten Papieren ist ungefähr 1–2 Stunden. Auch das Trocknen der Papiere ist in diesem Falle sehr schnell und zwar einige Minuten bei Raumtemperatur. Die

TABELLE II
LÖSUNGSMITTELSYSTEME

Bezeichnung	Stationäre Phase	Bewegliche Phase
S 1	Formamid	Hexan
S 2	Formamid	Hexan-Pyridin (50:1)
S 3	Formamid	Hexan + Ammoniak
S 4	Formamid	Hexan-Benzol (1:1)
S 5	Formamid	Hexan-Benzol-Pyridin (25:25:1)
S 6	Formamid	Hexan-Benzol (1:1) + Ammoniak
S 7	Formamid	Benzol
S 8	Formamid	Benzol-Pyridin (50:1)
S 9	Formamid	Benzol + Ammoniak
S 10	Formamid	Tetrachlormethan
S 11	Formamid	Tetrachlormethan-Pyridin (50:1)
S 12	Formamid	Tetrachlormethan + Ammoniak
S 13	Formamid	Benzol-Chloroform (1:1)
S 14	Formamid	Benzol-Chloroform-Pyridin (25:25:1)
S 15	Formamid	Benzol-Chloroform (1:1) + Ammoniak
S 16	Formamid	Chloroform
S 17	Formamid	Chloroform-Pyridin (50:1)
S 18	Formamid	Chloroform + Ammoniak
S 19	Formamid	Tetrachlormethan-Äthylacetat (1:1)
S 20	Formamid	Tetrachlormethan-Äthylacetat-Pyridin (25:25:1)
S 21	Formamid	Tetrachlormethan-Äthylacetat (1:1) + Ammoniak
S 22	Formamid	Chloroform-Äthylacetat (1:1)
S 23	Formamid	Chloroform-Äthylacetat-Pyridin (25:25:1)
S 24	Formamid	Chloroform-Äthylacetat (1:1) + Ammoniak
S 25	Formamid	Chloroform-Äthylacetat (1:4)
S 26	Formamid	Chloroform-Äthylacetat-Pyridin (10:40:1)
S 27	Formamid	Chloroform-Äthylacetat (1:4) + Ammoniak
S 28	Formamid	<i>m</i> -Propanol-HCl (2:1)
S 29	Formamid	<i>n</i> -Propanol-HCl (4:1)
S 30	Formamid	<i>n</i> -Propanol-HCl (9:1)
S 31	Formamid	<i>n</i> -Butanol-Äthanol-HCl (1:1:1)
S 32	Formamid	<i>n</i> -Propanol- <i>n</i> -Butanol-HCl (1:1:1)
S 33	Formamid	<i>n</i> -Butanol-HCl (5:1)
S 34	Kaliumchlorid	<i>n</i> -Butanol-Äthanol-5%iger KCl (2:2:1)

Laufzeit in den Alkohol-Salzsäure Systemen auf den unvorbehandelten Papieren ist wesentlich länger, so dass es vorteilhaft ist, die Chromatographie über Nacht durchzuführen (ungefähr 20 Stunden). Auch das Trocknen der Papiere ist in diesem Falle langsamer und dauert bei Raumtemperatur einige Stunden. Für eine ganze Reihe der Sichtbarmachungen ist aber das vollständige Trocknen der Papiere nicht nötig; es genügt das minimale Abtrocknen. Die R_F -Werte sind in Tabelle III angegeben.

Die Sichtbarmachung wurde auf verschiedenartige Weise durchgeführt, und zwar mit den folgenden Reagenzien:

(A) einem frisch bereiteten Gemisch vom 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 15%iger Eisen(III)-chloridlösung (1:1);

(B) 0.1%iger wässriger 1-Diazo-2-chlor-4-nitrobenzol 1,5-Naphthalindisulfonat-lösung^{7,8} (B1) und nachfolgendem Besprühen mit 10%iger Kalilauge (B2);

(C) 5%iger wässriger Silbernitratlösung (C1), oder einem Gemisch von 5%iger Silbernitratlösung mit Ammoniak (9:1) (C2);

Nr.*	Lösungsmittelsysteme**													
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄
1	00	01	—	00	10	—	02	28	—	00	09	—	03	26
2	00	00	—	00	01	—	00	06	—	00	01	—	00	05
3	00	00	—	00	00	—	00	02	—	00	00	—	00	02
4	00	00	—	00	05	—	00	24	—	00	05	—	02	18
5	00	00	—	00	06	—	01	27	—	00	06	—	03	21
6	00	00	—	06	10	—	30	37	—	07	12	—	53	59
7	00	00	—	01	08	—	05	26	—	00	08	—	10	27
8	00	00	—	00	01	—	01	05	—	00	01	—	03	07
9	00	00	—	02	08	—	10s	28	—	01	07	—	15s	36
10	00	00	—	00	00	—	00	00	—	00	00	—	00	00
11	00	00	—	00	01	—	01	08	—	00	02	—	02	13
12	01	01	01	08	10	07	26	29	27	09	10	10	36	34
13	00	00	00	01	01	01	04	05	06	00	01	01	11	11
14	00	s	46	s	s	78	s	s	88	s	s	85	s	s
15	00	00	00	00	s	04	s	s	21	00	s	06	s	s
16	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00

* Bezeichnung der geprüften Substanz, siehe Tabelle I.

** Siehe Tabelle II. s = Streifen.

(D) 1 %iger wässriger Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung (D₁) und nachfolgender Wirkung von Ammoniakdämpfen (D₂);

(E) 15 %iger wässriger Eisen(III)-chloridlösung;

(F) 3 %iger wässriger Kaliumdichromatlösung (F₁) und nachfolgender Wirkung von Ammoniakdämpfen (F₂);

(G) Ehrlich-Reagens⁰;

(H) Dragendorff-Reagens⁰;

(I) Kaliumjodoplatinat⁰;

(J) durch Diazotierung (das Chromatogramm wird in eine Kammer eingehängt, auf deren Boden sich mit Salzsäure angesäuertes Natriumnitrit befindet, nach einigen Minuten herausgenommen und 10 Minuten frei an der Luft hingengelassen) (J₁), und nachfolgendem Besprühen mit R-Salzlösung (1 %ige Lösung in 5 %iger Sodaa-lösung) (J₂), und dann nachfolgendem Besprühen mit 10 %iger Kalilauge (J₃);

(K) durch Diazotierung und nachfolgendem Besprühen mit Resorcinlösung (1 %ige Lösung in 5 %iger Sodaa-lösung) (K₁), und nachfolgendem Besprühen mit 10 %iger Kalilauge (K₂).

Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle IV zusammengefasst.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus den erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, dass die Papierchromatographie zur Trennung dieser Stoffe geeignet ist. Man kann sie gut auf den mit Formamid imprägnierten Papieren chromatographieren. Die Aminostoffe, besonders mit zwei Aminogruppen kann man auch auf den unvorbehandelten Papieren in stark sauren Systemen in Form der Salze (am besten als Hydrochloride) chromatographieren. Einige dieser Stoffe sind so unbeständig, dass man sie in Form ihrer Salze mit Salz-

III

GEPRÜFTE SUBSTANZEN

Lösungsmittelsysteme**

S ₁₇₇	S ₁₇₆	S ₁₇₇	S ₁₇₈	S ₁₇₉	S ₂₀	S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	S ₂₄	S ₂₅	S ₂₆	S ₂₇	S ₂₈	S ₂₉	S ₃₀	S ₃₁	S ₃₂	S ₃₃	S ₃₄
—	077	30	—	48	55	—	48	53	—	68	68	—	89	95	95	93	94	97	93
—	001	06	—	26	34	—	30	32	—	54	55	—	89	95	95	93	94	97	94
—	00	03	—	09	13	—	11	12	—	34	37	—	s	81	84	84	s	83	87 _s
—	06	18	—	53	60	—	52	55	—	78	75	—	95	95	95	95	99	99	93
—	08	22	—	56	63	—	54	57	—	79	77	—	95	95	95	95	99	99	93
—	78	78	—	49	51	—	65	68	—	66	65	—	s	76	86	90	s	79	92
—	21	40	—	50	52	—	49	52	—	69	66	—	63	57	54	68	64	53	86
—	06	15	—	20	24	—	27	26	—	44	44	—	68	64	52	72	66	54	85
—	31 _s	52	—	51 _s	55	—	59 _s	58	—	70	65	—	78	76	65	83	77	67	88
—	00	00	—	00	00	—	00	00	—	02	02	—	66	60	47	71	62	50	24
—	10 _s	23	—	30 _s	39	—	37	41	—	55	57	—	77	68	57	78	69	60	88
38	53	52	54	45	46	47	50	50	53	60	59	58	51	33	14	49	44	19	77
15	30	22	38	13	15	18	20 _s	18	26	25 _s	30	32	36	14	04	33	33	05	70 _s
93	s	s	93	s	s	92	s	s	92	s	s	89	66	47	21	69	59	23	91
44	s	s	75	s	s	43	s	s	57	s	s	54	55	29	08	55	48	10	85
00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	25	09	03	23	24	03	65 _s

säure oder Schwefelsäure benutzt. Die Form der Salze, die für die handelsübliche Produkte geeignet ist, ist aber für die Chromatographie auf den mit Formamid imprägnierten Papieren nicht geeignet, da sie in diesem Falle teilweise am Startpunkt bleiben und teilweise gezogene Flecken bilden. Um das Verfahren am einfachsten zu halten, ist es vorteilhaft das Freimachen der Basen direkt auf dem Papier durchzuführen, welches auf verschiedene Art und Weise möglich ist. Man kann gemeinsam mit dem chromatographierten Stoff auf den Startpunkt einen anderen Stoff auftragen, der die Basen freimacht. Zu diesem Zweck kann man von geeigneter Menge von NaHCO_3 - oder Na_2SO_3 -Lösung Gebrauch machen. Trotzdem diese Methode einfach ist, hat sie doch einen Nachteil, und zwar dass der auf dem Startpunkt aufgetragene Stoff einige der Sichtbarmachungsmethoden im Gebiet des Startpunktes stört, sodass die Stoffe, die eventuell in der Nähe des Startpunktes bleiben, der Sichtbarmachung entkommen können. Gleichfalls die Flecken des *p*-Phenylendiamins und dessen Derivate, soweit sie in Form der Salze aufgetragen werden, sind in diesem Falle langgezogen.

Man kann auch einen alkalischen Stoff in die bewegliche Phase zugeben. Zu diesem Zweck ist Pyridin geeignet. Auf diese Weise kann man fast alle geprüften Stoffe chromatographieren; *p*-Hydroxyphenylaminoessigsäure und 2,4-Diaminophenol bleiben auf dem Startpunkt oder in dessen Nähe, *p*-Phenylendiamin und seine Derivate, soweit sie in Form der Salze aufgetragen werden, bilden gezogene Flecken. Um auch bei *p*-Phenylendiamin und seinen Derivaten runde Flecken zu erzielen, können wir anstatt Pyridin Ammoniak benutzen. In diesem Falle bilden *o*-Phenylendiamin, *p*-Phenylendiamin, *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamin und *N*-Äthyl-*N*-oxyäthyl-*p*-phenylendiamin runde Flecken mit vorteilhaften R_F -Werten; andere Stoffen dieser Stoffgruppe unterliegen dabei teilweiser oder vollständiger Zersetzung.

Die geprüften Substanzen können wir in drei Gruppen, und zwar in Hydroxy-,

TABELLE IV

FÄRBUNG BEI DER SICHTBARMACHUNG

Nr. ¹	A ²	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E	F ₁
1	b	ca	b	d	di	ma	oa, nachträglich ml	nb	sa, nachträglich a
2	b	stra, mbf	a mit w Rand	d	ai	w	l	nachträglich sb	sa, nachträglich a
3	b	ac	ai	na	ai	a	a, nachträglich la	di	ra, nachträglich a
4	b	sa, mbf	na mit w Rand	d	ai	sma	l	nachträglich sb	sa, nachträglich la
5	b	sa, mbf	na mit w Rand	d	ai	sma	l	nachträglich sb	sa, nachträglich la
6	b	sac, mbf	w mit fl Rand	d	ai	oa, bald ver- schwindet	se, nachträglich w	ma, nachträglich l bis d	o, nachträglich na bis sd
7	b	a	l	zg	ai	a, mgf Rand	sma	l, nachträglich a	sdā
8	b	ze	bl	d	ai	al mit mb Rand	gb	sb, nachträglich d	l, nachträglich la
9	b	ac	a mit zg Rand	d	ai	nachträglich l	nachträglich l	l, nachträglich db	la, nachträglich a
10	b	ze	a mit l Rand	d	ad	sl	gb	ssl	sl
11	b	zra	gb mit a Rand	ia	ia	k, in Sl: al	l	al, nachträglich d	lr, nachträglich a
12	a, nachträglich ba	a	l	nachträglich a, ef	nachträglich da	ca bis bg, ef, in Sl: 0 bis ra	sma	nachträglich oa	la, nachträglich da bis d
13	bg, nachträglich b	z eg	rl mit m Mitte, mbf	di	d	bg bis l, in Sl: sl	lr, nachträglich bl	bg, nachträglich db	bg bis ibl, in Sl: ss
14	pr, nachträglich b	e	w, mbf	pr, nachträglich i	pr, nachträglich d	e bis dl, in Sl: sl	b bis l	er, nachträglich sd	mer bis bl oder rl, in Sl: ss
15	pr, nachträglich b	e	w, mbf	pr, nachträglich i	pr, nachträglich d	lr bis dl, in Sl: sl	bl, nachträglich l	pr, nachträglich sd	ner bis rl oder bl, in Sl: ss
16	b	in SL ea	ib in SL	na, in SL	in SL da	f	in SL ra	in SL f	lr

Nr.	F ₂ ^u	G	H	I	J ₁	J ₂	J ₃	K ₁	K ₂
1	sa, nachträglich la	ss ca	w, nachträglich ac	nachträglich mac	sa	sa	mac	sna	na
2	a, nachträglich la	ssa	w, nachträglich sa Rand	w	sac	sac	ma	a	i
3	a	sma, in SL mla	nachträglich a	ma	c	c	mca	sca	sa
4	la, nachträglich a	nachträglich sca	w, nachträglich sla	w	sac	sag	sga	ssa	i
5	la, nachträglich a	nachträglich sca	w, nachträglich sla	w	sac	sag	sga	ssa	i
6	ssca, in SL sbg	ssca, in SL sbg	mo, bald ver-schwindet	w	ssa	ssa	mca	sac	—
7	ssa	c bis ma, scgf	ca	ac	sc	sc	sag bis a	or	r
8	ib, nachträglich al	ac bis mb, cgf	nachträglich al	nachträglich l	ssa	ssa	ga	in SL r	in SL ar, nachträglich la
9	sa	sc bis rba, s cgf, in SL gc	nachträglich ea	nachträglich bl Rand	sac	sac	sag bis gb	in SL sdb	in SL ig
10	sa	c, scgf	m	—	sc	sc	a	sa	ra
11	sda, nachträglich la	sc bis ar, s cgf, in SL ma	er, nachträglich rl	e, nachträglich rl	a bis ra	a bis ra	ra bis a	sa	sna
12	la, nachträglich al	ac, cbf, in SL ar	ac, mef	ac bis zl, cf	ssa	sar	sar bis a	ssa	sa
13	ra bis bl, in SL ss	mr bis nr, mrf	bd, nachträglich l	nachträglich bg bis bl	ssa	lr bis lb	lr bis lb	ra bis lr	ra bis il
14	sl bis bl, in SL ss	c bis ar, cgf, in SL c bis lr	er, nachträglich lb	zr, nachträglich bl	c	c bis lr	a bis lr	ar bis rl	r
15	sl, bis bl, in SL ss	ac bis ar, in SL ac bis kr	pr, nachträglich lb	zr, nachträglich bl	c	c bis lr	a bis lr	ar bis rl	r
16	lr	c bis a, mgf, in SL c bis a, mraf	nachträglich sal	nachträglich sal	sac	ar	r	ib	nl

* Siehe Tabelle I.

** A-K₂ siehe experimenteller Teil. a = braun; b = blau; c = gelb; d = grau; e = rosa; f = Fluorescenz in U.V. Licht; g = grün; i = schwarz; k = karminrot; l = violett; m = hell; n = dunkel; o = orange; p = purpurrot; r = rot; s = schwach; ss = sehr schwach; w = weiss; z = schmutzig; SL = saures Lösungsmittel.

Aminohydroxy- und Diaminoverbindungen, einteilen. Bei der Erhöhung der Polarität der beweglichen Phase (elutrope Reihe Hexan-Benzol-Chloroform-Äthylacetat⁹⁾ sollten sich auch die R_F -Werte der einzelnen Stoffe erhöhen; dies ist nur für Aminohydroxyverbindungen völlig gültig. Bei den Hydroxyverbindungen verursacht Chloroformzugabe zu Benzol in Anwesenheit vom Pyridin nur eine sehr kleine Erhöhung, in einigen Fällen eher kleine Erniedrigung der R_F -Werte. Bei den Diaminoverbindungen verursacht die Zugabe des Äthylacetats zu Chloroform praktisch in allen Fällen eine Erniedrigung der R_F -Werte, während bei weiterer Zugabe des Äthylacetats die R_F -Werte wieder höher werden. Dieses verschiedenartige Verhalten der Stoffe unterstützt günstig die Möglichkeit der einwandfreien Trennung aller geprüften Stoffe (Tabelle III).

Für die Trennung der Diaminostoffe kann man sich auch stark saurer Systeme bedienen. In diesen Systemen haben die meisten geprüften Stoffe und zwar besonders die Polyhydroxyverbindungen hohe R_F -Werte. Die R_F -Werte der Aminohydroxyverbindungen sind einigemassen niedriger, aber die relativ kleinen Unterschiede in ihren R_F -Werten erniedrigen die Bedeutung dieser Systeme für ihre Trennung. Vorteilhaft sind diese Systeme für die Trennung des *o*- und *p*-Phenylendiamins, *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamins, *N*-Äthyl-*N*-oxyäthyl-*p*-phenylendiamins und 2,4-Diaminophenols. Auch *p*-Hydroxyphenylaminoessigsäure kann man in diesem System chromatographieren, aber ihr R_F -Wert ist fast derselbe, wie des *p*-Aminophenols. Allgemein werden die R_F -Werte in diesen Systemen mit erhöhtem Anteil des niedrigeren Alkohols in beweglicher Phase erniedrigt. Wenn man in der beweglichen Phase eine schwächere Säure, z.B. Essigsäure, benützt, trennen sich die Substanzen nur schlecht; in den meisten Fällen bilden sich da gezogene Flecken, besonders in den Fällen wo die Stoffe in Form der Salze mit starkem amorgamischem Säurem aufgetragen wurden¹⁰.

Für die Identifizierung der *p*-Hydroxyphenylaminoessigsäure sind weder Systeme mit Formamid, noch saure Systeme geeignet. Man kann das Papier mit Kaliumchlorid imprägnieren und als bewegliche Phase eine Mischung von *n*-Butanol-Äthanol-Kaliumchlorid benützen. *p*-Hydroxyphenylaminoessigsäure wird dabei deutlich von den anderen Stoffen dieser Gruppe, die höhere R_F -Werte unter eventueller Zersetzung der Stoffe haben, abgetrennt.

Die Sichtbarmachung kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden⁹. Als universale Methode kann man das Besprühen mit einem frisch bereitetem Gemisch von Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung und Eisen(III)-chloridlösung benützen, wobei blaue, in einigen Fällen braunstichige Flecken entstehen. Andere Sichtbarmachungsmethoden, die in Tabelle IV angeführt sind, dienen uns zu spezieller Unterscheidung einzelner Stoffe auf Grund verschiedener Färbungen. In diesen Fällen entsteht schon manchmal eine gewisse Färbungsänderung, je nach dem System, in dem die Chromatographie durchgeführt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Methode zur Trennung und Identifizierung der 16 Stoffe, die als Entwickler-substanzen in verschiedenem Handelsprodukten der Entwickler benützt werden, ausgearbeitet. Die Stoffe werden im neutralen oder basischen Systemen auf mit Formamid imprägniertem Papierem, oder im sauren Systemen auf unvorbehandelt-

ten Papieren und in einem neutralen System auf mit Kaliumchlorid imprägniertem Papier, getrennt.

SUMMARY

A method has been developed for the separation and identification of 16 substances that are used as developing agents in various commercial photographic developers. These substances are separated by chromatography on paper impregnated with formamide using neutral or basic solvent systems, or on untreated paper using acid systems, or on paper impregnated with potassium chloride using a neutral solvent.

LITERATUR

- ¹ J. HORYNA, J. BULUŠEK UND J. BORECKÝ, *Tschechoslow. Pat.*, 105,348 (1962).
- ² J. H. PANELL UND J. E. LOUVALE, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1566.
- ³ B. MARIANI UND P. MARTINELLI, *Sci. Ind. Phot.*, 27 (1956) 1.
- ⁴ K. FUTAKI, *Pharm. Bull. (Tokyo)*, 4 (1956) 453.
- ⁵ J. ŠIMEK, *Chem. Prumysl.*, 10 (1960) 403.
- ⁶ A. ECKERT UND R. ENDLER, *J. Prakt. Chem.*, 104 (1922) 81.
- ⁷ E. SARAUW, *Ann.*, 209 (1881) 105.
- ⁸ P. HEINRICH UND W. SCHULER, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 886.
- ⁹ I. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958.
- ¹⁰ J. GASPARIČ UND M. VEČEŘA, *Mikrochim. Acta*, (1958) 68.

J. Chromatog., 12 (1963) 385-393