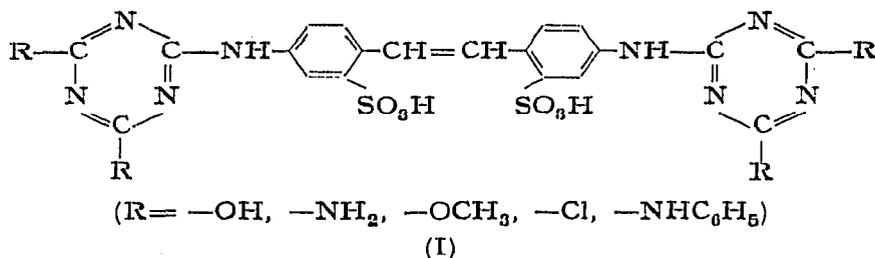


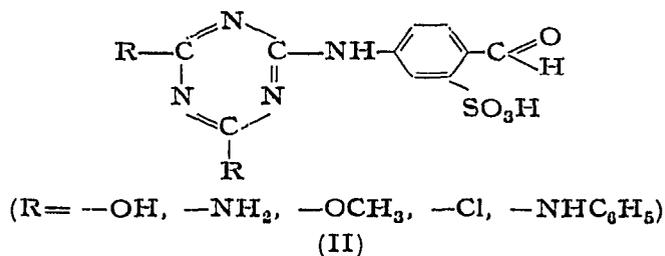
Short Communications

Chromatographie der optischen Aufhellmittel auf Basis der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfosäure

Beim Ausarbeiten der chromatographischen Methodik zur Auftrennung, Identifizierung und Betriebsanalyse der optischen Aufhellmittel auf der Basis der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfosäure und Cyanurchlorid (I) waren wir mit den Resultaten der Papierchromatographie nicht zufrieden. Bei der Trennung auf dem Papier waren die Flecken der Substantivität wegen langgezogen und die Unterschiede zwischen den getrennten Stoffen nur schwierig wahrnehmbar.



Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und die Trennung zu verbessern versuchten wir von prinzipiell zwei Methoden Gebrauch zu machen: Die erste Methode, bei der wir eine solche Art der Chromatographie suchten, bei der die Substantivität nicht zum Ausdruck kommen könnte, konnten wir durch Anwendung der Dünnschichten von Kieselguhr realisieren. Die Substantivität dieser Stoffe (I) verursacht bei Anwendung derselben Lösungsmittelsysteme wie bei der Papierchromatographie keine Schwierigkeiten — die Flecken sind gut abgetrennt und scharf begrenzt. Die zweite Methode bestand in der Überführung der zu trennenden Stoffe in solche Produkte, die die Substantivität nicht besitzen. Wir wandten hier die Oxydation der Stilbendoppelbindung mittels Kaliumpermanganat an¹, bei der zwei Moleküle der entsprechenden Aldehyde (II) gebildet werden.



Diese Verbindungen weisen eine Reihe von guten Eigenschaften auf, die bei der Identifizierung ausgenutzt werden können.

Die Auftrennung der ursprünglichen Verbindungen I sowie ihrer Oxydationsprodukte wird hauptsächlich von den Substituenten auf dem Triazinring beeinflusst. Die kleinsten R_F -Werte haben diejenigen Produkte, wo R die $-OH$ Gruppen sind. Die R_F -Werte steigen dann über die NH_2 -Derivate zu CH_3O - und bis zu C_6H_5NH -Derivaten, welche die höchsten R_F -Werte zeigen. Es hat sich gezeigt, dass in geeigneten Lösungsmittelsystemen auch die Produkte mit den reaktiven Cl-Atomen auf dem Triazinring chromatographiert werden können.

Mittels der Papierchromatographie können bei den Verbindungen des I-Typs die *trans*- und *cis*-Formen unterschieden werden. Die *cis*-Derivate, deren Moleküle nicht planar sind und die keinen substantiven Charakter haben², bilden normale runde Flecken, die stets höhere R_F -Werte besitzen, als die entsprechenden, stark langgezogenen Streifen der *trans*-Derivate. Bei der Dünnschichtchromatographie ist die Folge der *cis*- und *trans*-Derivate umgekehrt. Die *cis*-Isomere haben kleinere R_F -Werte als die *trans*-Isomere. Wir beobachteten, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die *trans*-Isomere leichter oxydiert werden als die *cis*-Isomere. Nach der Oxydation liefern beide Formen dieselben Produkte. Die *cis*-Isomere können weiter von den *trans*-Isomeren mittels der Papierelektrophorese unterschieden werden. Die stark substantiven *trans*-Isomere wandern bei dieser Methode fast überhaupt nicht, die *cis*-Isomere verhalten sich normal. Die grösste Wanderungsgeschwindigkeit zeigen die *cis*-Derivate, bei denen $R = -OH$, und die kleinste, bei denen $R = -NHC_6H_5$.

Wir sind der Meinung, dass die Dünnschichtchromatographie auf Kieselgur auch für andere Klassen substantiver und stark polarer Verbindungen, besonders ausgesprochen substantiver Farbstoffe, anwendbar sein wird. Der oxydative Abbau der Stilbenderivate ist für diese charakteristisch, ist analog dem reduktiven Abbau der Azofarbstoffe³ und zeigt einen anderen Weg, durch den die Schwierigkeiten mit der Papierchromatographie der Verbindungen I beseitigt werden können.

In unserem Laboratorium studieren wir weiter ausgehend die Papierchromatographie, die Dünnschichtchromatographie, sowie die Papierelektrophorese der Verbindungen I.

Experimenteller Teil

Es wurde auf dem Whatmanpapier Nr. 1 absteigend chromatographiert. Von den chromatographierten Stoffen wurden stets 2–3 μl der 1–2 %igen wässrigen Lösungen aufgetragen. Auf ähnliche Weise wurde auch auf den Dünnschichten von Kieselgel G nach Stahl (Merck) chromatographiert. Die Oxydationsprodukte II wurden für die Papierchromatographie in Form 2 %iger Lösungen wie folgt dargestellt: 0.1 g der Verbindungen I wurde in 3.5 ml 50 %igen wässrigen Pyridin aufgelöst und danach 1.5 ml ca. 2 N Kaliumpermanganat zugefügt, durchgeschüttelt und 15 Min bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde zu der Lösung eine kleine Menge festen $Na_2S_2O_3$ zugefügt, um den Überschuss an Kaliumpermanganat zu zerstören und durchgeschüttelt. Die entfärbte Lösung wurde durch Filtration von MnO_2 befreit und von dem Filtrat wurden auf das Chromatogramm 4 μl aufgetragen. Zum Entwickeln wurden folgende Lösungsmittelsysteme benutzt: *n*-Propanol–5 %ige wässrige $NaHCO_3$ -Lösung (2:1)⁴, *n*-Butanol–Pyridin–Wasser (1:1:1), *n*-Butanol–Pyridin–25 % Ammoniak (1:1:1) und Amylalkohol–Pyridin–25 % Ammoniak (1:1:1).

Die Sichtbarmachung der Verbindungen I geschah im Licht der U.V.-Lampe. Die

Spaltungsprodukte nach der KMnO_4 Oxydation wurden durch Besprühen mit einer 0.5 %iger Phenylhydrazinhydrochloridlösung sichtbar gemacht. Es werden Phenylhydrazone gebildet, die im U.V.-Licht blaugrün fluoreszieren.

*Východočeské Chemické Závody "Synthesia",**
Pardubice-Semtín (Tschechoslowakei)

J. LATINÁK

¹ A. G. GREEN UND A. R. WAHL, *Ber.*, 30 (1897) 3097.

² H. THEIDEL, *Textil-Praxis*, 18 (1963) 773.

³ J. PANCHÁRTEK, Z. J. ALLAN UND F. MUŽÍK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2783.

⁴ J. LATINÁK UND L. SKALICKÝ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 22 (1957) 967.

Eingegangen den 24. Januar 1964

* Ostböhmisches Chemische Werke "Synthesia" .

J. Chromatog., 14 (1964) 482-484

Chromatographische Trennung substantiver Farbstoffe

Bei der Papierchromatographie der wasserlöslichen Azofarbstoffe verursacht die Affinität dieser Farbstoffe zur Zellulose — die Substantivität — grosse Schwierigkeiten. Die Farbstoffe werden oft sehr stark auf Zellulose adsorbiert, sodass sie am Chromatogramm nur sehr langsam wandern (das Entwickeln erfordert auch einige Tage) und überdies nicht gut entwickelte Flecken, sondern langgezogene Streifen liefern. Eine gewisse Substantivität gegenüber der Zellulose weisen auch einige einfache zu den sauren Wollfarbstoffen gehörende Farbstoffe, bei welchen diese Eigenschaft nicht erwartet wurde. Einige Autoren¹⁻³ waren bestrebt, die Bedingungen der Chromatographie dieser Farbstoffe derart zu modifizieren, dass ihre Ergebnisse wenigstens annehmbar sind. Sie wurden entweder von dem Bemühen geleitet das Zellulosepapier durch acetyliertes, Glasfaser- oder Aminoäthylzellulosepapier zu ersetzen, oder sie versuchten durch Änderung des Verfahrens oder Anwendung neuerer Lösungsmittelsysteme bessere Ergebnisse zu erzielen. Nachdem LATINÁK⁴ zur Auftrennung der substantiven optischen Aufhellmittel mit grossem Erfolg die Dünnschichtchromatographie an Kieselgel zur Anwendung brachte, versuchten auch wir in unserem Laboratorium diese Methode zur Auftrennung der substantiven Azofarbstoffe anzuwenden, indem wir mit denselben Lösungsmittelsystemen wie bei der Papierchromatographie, d.i. *n*-Propanol-Ammoniak (2:1), Pyridin-*n*-Amylalkohol-Ammoniak (1:1:1) u.ä., arbeiteten. In der Fig. 1 sind die Photographien sowie der Dünnschichtchromatogramme an Kieselgel, als auch der Papierchromatogramme einiger substantiver Farbstoffe unter Anwendung der gleichen mobilen Phasen wiedergegeben. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass durch die Anwendung der Kieselgelschichten mit Wasser als stationäre Phase alle die genannten Schwierigkeiten bei der Papierchromatographie, die durch die Substantivität oder durch die Bindung mit Zellulose im Falle der Reaktivfarbstoffe verursacht werden, beseitigt werden. Unsere bisherigen Erfahrungen zeigen, dass durch richtige Wahl geeigneter mobiler Phasen Fall von Fall die gewünschten Trennungen erzielt werden können. In unserem