

TABLE I
TRIGLYCERIDE COMPOSITION OF INTERESTERIFIED SSS, EEE AND OOO

Fraction No.	Content	Amount (%)		Distance from start (cm)	
		Found	Calc.	to lower side of fraction band	to upper side of fraction band
1	OOO	5.6	3.7	2.2	4.5
2	EOO	9.7	11.1	5.1	7.0
3	SOO + EEO	20.7	22.2	7.9	11.5
4	EEE + SEO	25.6	25.9	13.0	18.5
5	SSO + SEE	21.4	22.2	19.7	24.6
6	SSE	11.8	11.1	25.6	30.0
7	SSS	5.1	3.7	33.0	36.0

important results the correctness of VANDER WAL's distribution theory⁸ was ascertained.

Other synthetic mixtures as well as natural and hardened fats are currently being analysed. Details of the results and of the experimental conditions will be published in due course.

Unilever Research Laboratory,
Vlaardingen (The Netherlands)

B. DE VRIES*
G. JURRIENS

¹ E. STAHL (Editor), *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1962.

² M. BRENNER AND A. NIEDERWIESER, *Experientia*, 17 (1961) 237, cf. Ref. 1, p. 24.

³ B. DE VRIES AND G. JURRIENS, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 65 (1963) 725.

⁴ P. M. REISTERT AND D. M. SCHUMACHER, *Experientia*, 19 (1963) 84.

⁵ G. JURRIENS, B. DE VRIES AND L. SCHOUTEN, *J. Lipid Res.*, in press.

⁶ B. DE VRIES, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, in press.

⁷ G. JURRIENS, B. DE VRIES AND L. SCHOUTEN, *J. Lipid Res.*, in press.

⁸ R. J. VANDER WAL, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37 (1960) 18.

Received September 24th, 1963

* Present address: Unilever Research Laboratory, Duiven (The Netherlands).

J. Chromatog., 14 (1964) 525-526

Beitrag zur Dünnschichtchromatographie von Barbituraten*

In einer früheren Arbeit beschäftigten wir uns mit der adsorptionschromatographischen Trennung von Barbituraten unter Verwendung von Aluminiumoxyd-Säulen¹. Inzwischen hat die Dünnschichtchromatographie vor allem durch die Untersuchungen von STAHL² eine starke Verbreitung erfahren. So wurde diese elegante Schnellmethode schon verschiedentlich für die Identifizierung von Barbituraten herangezogen³⁻⁸.

* Herrn Prof. Dr. ADOLF BÜRGIN (Bern) zum 60. Geburtstag gewidmet.

J. Chromatog., 14 (1964) 526-529

Wir stellten uns nun die Aufgabe, zu untersuchen, inwieweit sich die wichtigsten in pharmazeutischen Zubereitungen anzutreffenden Barbituratkombinationen dünn-schichtchromatographisch auftrennen lassen. Es ging uns also nicht darum, ein Laufmittel zu finden, welches eine vollständige Trennung sämtlicher Barbiturate erlauben würde. Dieses Ziel dürfte nach unserer Auffassung kaum zu erreichen sein. Um möglichst kurze Trennzeiten erzielen zu können, wurden für unsere Untersuchungen drei *wasserfreie* Fließmittel mit folgender Zusammensetzung ausgewählt.

I. Benzin-Dioxan (5:2) von KLÖCKING⁹ für die papierchromatographische Trennung von Barbituraten mit Dimethylformamid als stationäre Phase benutzt.

II. Chloroform-Aceton (9:1) nach BÄUMLER UND RIPPSTEIN⁴.

III. Benzol-Äther (1:1).

Methodisches

Fließmittel. Für die Herstellung der Fließmittel wurden folgende Lösungsmittel-Qualitäten verwendet:

Aceton rein, Siegfried AG.

Äther für Narkose, Siegfried AG.

Benzol PhHV

Benzin PhHV

Chloroform PhHV

Dioxan für Chromatographie, Merck AG.

Das Fließmittel wurde für jede Platte frisch angesetzt.

Herstellung der Platten. Es wurde die Grundausrüstung nach STAHL (Fa. Desaga, Heidelberg) benützt. 30 g Kieselgel G (Merck) wurden mit 60 ml Wasser während 1 Min. in einem Erlenmeyerkolben mit Schliff kräftig geschüttelt und das Gemisch auf 20 × 20 cm Glasplatten aufgetragen (Schichtdicke 275 μ). Die Platten wurden anschliessend 15 Min. an der Luft bei Zimmertemperatur, dann während 30 Min. in einem auf 110° eingestellten Trockenschrank mit Luftumwälzung getrocknet und vor der Benützung 16–20 Std. in einem Exsiccator über Blaugel aufbewahrt.

Auftragen der Substanzen. Je 10 mg Substanz wurden in 2 ml Aceton gelöst und 4 μl dieser Lösung, entsprechend 20 γ, auf die Startpunkte aufgebracht.

Chromatographie. Gearbeitet wurde mit Kammersättigung. Zu diesem Zweck kleidete man die Trennkammern mit Filtrierpapier aus, welches in das Fließmittel cintauchte. Letzteres wurde 15–20 Min. vor der Chromatographie eingefüllt.

Temperatur: 20°.

Laufstrecke: 10 cm (Frontlinie durchgehend markiert).

Zeit: Fließmittel I und II, 20–25 Min.

Fließmittel III, 15–20 Min.

Sichtbarmachung. Nach der Chromatographie wurden die Platten ca. 10 Min. an der Luft trocknen gelassen und mit einer 1%igen wässrigen Hg(I)-nitratlösung vorsichtig besprüht, bis zum Erscheinen der weissen bzw. grauen oder schwarzen Flecke.

Ergebnisse

In Tabelle I sind die durchschnittlichen R_F -Werte der einzeln untersuchten Barbiturate und Hydantoine zusammengestellt. Die Abweichungen der Einzelwerte vom

TABELLE I

 R_F -WERTE DER EINZELN UNTERSUCHTEN BARBITURATE UND HYDANTOINE

Nr.	Substanz	Mittlere R_F -Werte in Fließmittel			Farbe nach Besprühen mit Hg(I)-nitrat	Nachweisgrenze (γ)
		I	II	III		
1	Allobarbital	0.33	0.32	0.54	schwarz	1
2	Amobarbital	0.40	0.38	0.55	grau	2.5
3	Aprobarbital	0.38	0.31	0.55	schwarz	2.5
4	Barbital	0.34	0.24	0.45	schwarz	1
5	Butabarbital	0.37	0.32	0.50	grau	2.5
6	Cyclobarbital	0.36	0.32	0.50	grau	2.5
7	Cyclopal®	0.34	0.36	0.55	weiss	2.5
8	Dipropylbarbitursäure	0.41	0.36	0.55	grau	1
9	Hexobarbital	0.41	0.46	0.54	grau-schwarz	2.5
10	Methylphenobarbital	0.38	0.53	0.56	weiss	2.5
11	Pentobarbital	0.40	0.36	0.55	grau	2.5
12	Phenobarbital	0.27	0.25	0.49	weiss	5
13	Sandoptal®	0.39	0.38	0.57	grau-schwarz	1
14	Secobarbital	0.39	0.41	0.59	grau	2.5
15	Thiopental	0.52	0.68	0.69	schwarz	2.5
16	Diphenylhydantoin	0.16	0.19	0.33	weiss	10
17	Methylphenyläthylhydantoin	0.29	0.43	0.35	weiss	10
18	Phenyldibromäthylmethylhydantoin*	0.15	0.16	0.21	weiss	10

* 5-Methyl-5-(1,2-dibrom-2-phenyl-äthyl)-hydantoin.

Mittelwert betragen im allgemeinen ± 0.02 , in Ausnahmefällen ± 0.05 . Es ist ersichtlich, dass das Fließmittel III die schlechteste Differenzierung ergibt. Die Nachweisgrenzen liegen bei den Barbituraten (mit Ausnahme des Phenobarbitals) bei 1 bzw. 2.5 γ , bei den untersuchten Hydantoinen bei 10 γ .

Tabelle II enthält die Resultate der Trennungen in der Praxis vorkommender Barbiturat-Gemische. Sämtliche Kombinationen liessen sich in befriedigender Weise

TABELLE II

TRENnung VON BARBITURAT-GEMISCHEN

Gemisch Nr.	Substanzen Nr. aus Tabelle I	Fließmittel	Trennung
1	16-12-10	I	vollständig
2	2-14	III	vollständig
3	12-5-14	II	vollständig
4	4-3	II	vollständig
5	12-7-11	I	vollständig
6	12-4-13	I	vollständig
7	4-1-8	II	1-8 unvollständig
8	12-6-3	I	3-6 unvollständig
9	12-1-3-8	I	1-3 unvollständig
10	12-1	I	vollständig
11	12-15	I	vollständig
12	12-17	II	vollständig
13	18-12	I	vollständig
14	6-9	I	vollständig

aufteilen. Einzig bei den Gemischen 7, 8 und 9 überlappten sich einzelne Zonen teilweise. Die übrigen Trennungen verliefen vollständig.

*Laboratorium der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel,
Bern (Schweiz)*

M. SAHLI
M. OESCH

¹ M. SAHLI UND M. HUBER, *Sci. Pharm.*, 27 (1959) 271.

² E. STAHL, *Pharmazie*, 11 (1956) 633; *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323; *Pharm. Rundschau*, 2 (1959) 1.

³ G. MACHATA, *Mikrochim. Acta*, (1960) 79.

⁴ J. BÄUMLER UND S. RIPPSTEIN, *Pharm. Acta Helv.*, 36 (1961) 382.

⁵ M. FRAHM, A. GOTTESLEBEN UND K. SOEHRING, *Arzneimittel-Forsch.*, 11 (1961) 1008.

⁶ H. EBERHARDT, K. J. FREUNDT UND J. W. LANGBEIN, *Arzneimittel-Forsch.*, 12 (1962) 1087.

⁸ G. MACHATA UND W. KISSER, *Arch. Toxikol.*, 19 (1962) 327.

⁷ J. REISCH, H. BORNFLETH UND J. RHEINBAY, *Pharm. Ztg., Ver. Apotheker-Ztg.*, (1963) 1182.

⁹ H. P. KLÖCKING, *Arch. Toxikol.*, 19 (1961) 79.

Eingegangen den 21. November 1963

J. Chromatog., 14 (1964) 526-529

A method for the isolation of mono- and di-hydric alcohols from complex mixtures

In natural and synthetic mixtures, long chain saturated mono- and di-hydric alcohols are usually found associated with other classes of compounds of comparable polarity. Consequently, methods for the isolation of gram-amounts of these substances by column chromatography are time consuming and often require the use of elaborate equipment. In contrast, fatty alcohols are more conveniently separated from complex mixtures as their nitrate derivatives.

Nitrate derivatives of saturated alcohols may be rapidly prepared at room temperature by reaction of the hydroxyl group with acetyl nitrate¹. These derivatives are quantitatively denitrated to the parent hydroxy compounds by hydrogenation or by reduction with lithium aluminum hydride².

The nitrates, which are slightly more polar than the corresponding hydrocarbons, have little affinity for polar adsorbents (*e.g.*, silicic acid). They are, therefore, more readily separable from complex mixtures than are the alcohols. Acetyl nitrate also reacts with olefinic compounds to form relatively polar products that do not interfere with the chromatography of fatty nitrates³. Consequently, saturated alcohols are readily fractionated as their nitrates from all olefinic compounds.

In the present work, a simple and rapid method is reported for the isolation of gram-amounts of saturated mono- and di-hydric alcohols by chromatography of their nitrate derivatives. Mixtures containing the alcohols are dissolved in a solution of acetyl nitrate in acetic anhydride-acetic acid. The crude products of the reaction are then placed on a column of silicic acid, and the nitrates are eluted with petroleum hydrocarbons. After removal of the solvent, the nitrates are converted to the parent hydroxy compounds.

J. Chromatog., 14 (1964) 529-531