

Über das chromatographische Verhalten einiger diastereomerer Diole

Für die Produktanalyse geplanter kinetischer Untersuchungen über die Hydrolyse aromatisch substituierter Epoxide musste ein Verfahren gefunden werden, diastereomere Diole zu trennen. Es handelt sich dabei um die Substanzpaare *threo*- und *erythro*-1-Phenyl-2-methylglykol, *meso*- und *racem.*-Diphenylglykol und *threo*- und *erythro*-1,2-Diphenylpropandiol-1,2.

Über die Trennung von Diolen an Al_2O_3 und das Wesen des Trenneffektes liegen Angaben in der Literatur vor^{1,2}. Wir fanden bei der Dünnschichtchromatographie an Fasertonerde³, dass diese Methode für quantitative Zwecke wenig brauchbar ist, da die Diole zur Schwanzbildung neigen.

Die Verwendung von Cellulose (Papier), an der der Trenneffekt durch einen Verteilungsvorgang hervorgerufen wird⁴, brachte gute Ergebnisse. Dabei ist zu beachten, dass die Reihenfolge der Isomeren umgekehrt ist wie bei der Adsorptionschromatographie⁵ (siehe Tabelle I).

Über die Trennung zyklischer *cis-trans*-isomerer Diole liegen Angaben in der Literatur vor⁶. Hier sind die Voraussetzungen für eine Trennung allerdings wesentlich günstiger, da die Konformationen durch die Struktur mindestens teilweise festgelegt sind.

Mit den in der Papierchromatographie üblichen Lösungsmitteln (Alkohol, Säuren, Amine) gelingt es nicht, die hier behandelten diastereomeren Diole zu trennen. Der Grund dafür ist, dass diese Lösungsmittel selbst als Donator oder Acceptor bei der Bildung von Wasserstoffbrücken fungieren können. Entstehen intermolekulare Lösungsmittel-Diol-Brücken, so kann sich die intramolekulare Brückenbindung der Diole infolge der Konkurrenz nur noch schwach ausbilden. Da der Trenneffekt gerade auf dem Vorliegen der intramolekularen Brücke beruht, kann er durch die genannten Lösungsmittel verkleinert oder aufgehoben werden. Der Trenneffekt ist bei den hier untersuchten Diolen recht empfindlich gegen solche Einflüsse. Schon in Chloroform und Benzol, die nur relativ schwache Wasserstoffbrücken bilden, ist die Trennung schlecht. Im Gegensatz dazu setzt sich in anderen Fällen (z.B. *o*- und *m*-Oxybenzoesäure) der Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrücken durch. Diese sind aber bei den hier untersuchten offenkettigen Diolen zu schwach⁷, um gegen die Konkurrenz der intermolekularen Brücken bestehen zu können.

Aus den Ergebnissen chromatographischer Versuche kann man bei isomeren Verbindungen durchaus auf die Konformation rückschließen. Z.B. gelang es im Gegensatz zu den Hydrobenzoinen nicht, die α -Methylhydrobenzoine an Papier zu trennen. Offensichtlich liegt das daran, dass die Energieniveaus der Konformerer durch den Methylsubstituenten nivelliert worden sind.

Aus den Gruppenwechselwirkungen (Fig. 1) kann man ablesen, dass die α -methylierte Verbindung in der *threo*-Reihe schwerer, in der *erythro*-Reihe leichter in die Nahestellung der OH-Gruppen einschwenken sollte als das unmethylierte Diol. Damit muss der Trenneffekt an Papier verschlechtert werden, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Experimentelles

Dünnschichtchromatographie. Es wurde mit Fasertonerde als Adsorbens gearbeitet. Die Schichten wurden aufgegossen, da reproduzierbare Schichtdicken nicht erforder-

TABELLE I
 ERGEBNISSE DER CHROMATOGRAPHISCHEN VERSUCHE

Substanz*	Adsorbens	Lösungsmittel	R_F	Schwanz- bildung bis R_F	R_F threo
					R_F erythro
<i>threo</i> -Phmg	Fte	Me	0.55	0.0	0.81
<i>erythro</i> -Phmg			0.68		
<i>threo</i> -Phmg	Fte	Me-Ac (1:1)	0.47	0.0	0.73
<i>erythro</i> -Phmg			0.64		
<i>threo</i> -Phmg	Papier	Tetra, W ges.	0.18		1.28
<i>erythro</i> -Phmg			0.14		
<i>threo</i> -Phmg	Papier	Bzl, W ges.	0.48		1.10
<i>erythro</i> -Phmg			0.43		
<i>threo</i> -Phmg	Papier	Chl, W ges.	0.80		1.00
<i>erythro</i> -Phmg			0.85		
<i>threo</i> -Phmg	Papier	Bzl-A (9:1)	0.85		1.00
<i>erythro</i> -Phmg			0.85		
<i>racem.</i> -Dphg	Fte	Me-Ac (1:1)	0.70	0.4	0.91
<i>meso</i> -Dphg			0.77		
<i>racem.</i> -Dphg	Papier	Pä-Bzl-Me-W (3:1:2:2)	0.56		1.31
<i>meso</i> -Dphg			0.43		
<i>racem.</i> -Dphg	Papier	Tetra, W ges.	0.96		1.02
<i>meso</i> -Dphg			0.94		
<i>racem.</i> -Dphg	Papier	Bzl, W ges.	0.85		1.10
<i>meso</i> -Dphg			0.77		
<i>racem.</i> -Dphg	Papier	Chl, W ges.	0.93		1.00
<i>meso</i> -Dphg			0.93		
<i>threo</i> -MDphg	Fte	Me-Ac (1:1)	0.69	0.5	0.93
<i>erythro</i> -MDphg			0.75		
<i>cis</i> -Cpd	Fte	Me-Ac (1:1)	0.49	0.13	0.72
<i>trans</i> -Cpd			0.68		
<i>cis</i> -Cpd	Gips	Tetra	0.14	0.0	
<i>trans</i> -Cpd			0.25		

* Phmg = Phenylmethylglykol
 Dphg = Diphenylglykol
 MDphg = Methyldiphenylglykol
 Cpd = Cyclopentandiol
 Fte = Fasertonerde
 Me = Methanol

Ac = Aceton
 W = Wasser
 Bzl = Benzol
 Chl = Chloroform
 A = Alkohol
 Pä = Petroläther (30-50°)

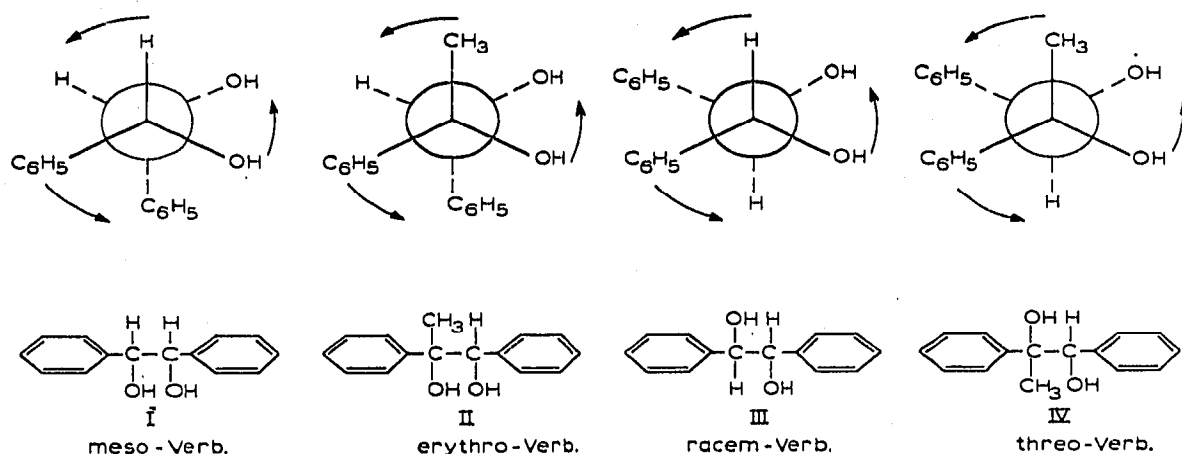


Fig. 1. Vergleich der Gruppenwechselwirkung von diastereomeren Hydrobenzoinen und α -Methylhydrobenzoinen.

lich waren und zu dicke Schichten bröckeln. Nachweis der Diole: Ammoniakalische AgNO_3 -Lösung.

Papierchromatographie. Schleicher & Schüll-Papier 2043b wurde benutzt. Nur die absteigende Methode gab brauchbare Ergebnisse (Kammersättigung!). Detektion: Perjodat-Benzidin.

*Institut für Pflanzenchemie der
Technischen Universität Dresden, Tharandt (D.D.R.)*

FRIEDRICH FISCHER
HELMUT KOCH

¹ M. SVOBODA UND J. SICHER, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 20 (1955) 1452.

² L. F. FIESER, *J. Chem. Educ.*, 31 (1954) 291.

³ S. HUNECK, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 561.

⁴ I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 71.

⁵ E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, London, 1962, S. 132.

⁶ C. W. J. BROOKS UND L. YOUNG, *Biochem. J.*, 63 (1956) 264.

⁷ L. P. KUHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4323.

Eingegangen den 8. April 1964

J. Chromatog., 16 (1964) 246-248

Paper chromatography of oligogalacturonides*

Partial hydrolysis of polygalacturonic acid yields galacturonic acid and a homologous series of oligogalacturonides. The smaller oligogalacturonides have been separated by both paper¹⁻⁴ and anion-exchange^{5,6} chromatography. This paper describes the separation of oligogalacturonides, with the degree of polymerization as high as 12. The relationship between chromatogram mobility and molecular size for this group of oligosaccharides is discussed.

* Journal paper No. J. 4822 of the Iowa Agricultural and Home Economics Experiment Station, Ames, Iowa, Project No. 1267. Supported in part by funds provided by Regional Project NC-27.

J. Chromatog., 16 (1964) 248-251