

## Dünnschichtchromatographie von Chinonen, Hydroxychinonen und Phenolen an acetyliertem Polyamid

Polyamide vom Typ des Perlons (Polycaprolactam) und Nylons (Hexamethylen-diamin-adipat) eignen sich ausgezeichnet als Säulenmaterial für die Trennung von phenolischen Substanzgemischen (vgl. Literaturzusammenfassung von ENDRES UND HÖRMANN<sup>1</sup>). Der Trenneffekt beruht auf der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen der Phenole und den Amidbindungen des Polyamids. Die Affinität eines Phenols zum Polyamid ist umso grösser, je grösser die Anzahl der aromatischen Hydroxylgruppen ist, sofern sich die Hydroxylgruppen nicht durch intramolekulare Wasserstoffbrücken gegenseitig beeinträchtigen<sup>2</sup>.

Chinone, die über ein additionsfähiges Kohlenstoffatom verfügen, wie *p*-Benzochinon, Methylchinon, u.a., werden an die freien Aminogruppen des Polyamids irreversibel gebunden<sup>3,4</sup>. Durch Acetylierung dieser freien Aminogruppen<sup>5</sup> wird die Addition des Chinons an das Polyamid unterbunden. Das acetylierte Polyamidpulver stellt ein gutes Säulenfüllmaterial für die Auftrennung von Chinon-, Hydroxychinon- und Phenolgemischen dar<sup>4</sup>.

Die Anwendung von Polyamiden in der Dünnschichtchromatographie wurde von HÖRHAMMER und Mitarb.<sup>6</sup> zur Trennung von phenolischen Naturstoffgemischen beschrieben. Aber auch bei der Dünnschicht-Polyamidchromatographie stellten wir fest, dass verschiedene Chinone z.T. irreversibel gebunden werden und an der Auftragsstelle verbleiben. Die Reaktion zwischen Chinon und Polyamid tritt während des Auftrags und bei langsam wandernden Chinonen auch während des Entwickelns ein.

Aus diesem Grunde haben wir käufliches Polyamidpulver für die Dünnschichtchromatographie\* nach der Vorschrift von GRASSMANN und Mitarb.<sup>5</sup> acetyliert. An dem acetylierten Polyamidpulver zeigten die oben erwähnten Chinone auch bei längerem Liegen der noch nicht entwickelten Platten keine irreversibel gebundenen Anteile.

Für die Entwicklung des Polyamidplatten erwiesen sich Wasser-Methanol- und Wasser-Aceton-Gemische als gut geeignete Lösungsmittel. Die Tabelle I gibt die  $R_F$ -Werte verschiedener Phenole, Chinone und Hydroxychinone in den Lösungsmitteln Methanol-Wasser (1:1) und Aceton-Wasser (3:1) wieder. Es ist jedoch zu beachten, dass selbst unter Einhaltung konstanter Temperatur und bei Chromatographie mit der gleichen Charge von Polyamidpulver beträchtliche Abweichungen bei den einzelnen  $R_F$ -Werten auftreten. Dies könnte auf der ungleichmässigen Dicke der Polyamidsschichten beruhen. Die in Tabelle I angegebenen  $R_F$ -Werte sind Mittelwerte mehrerer Versuche, wobei jeweils sechs Substanzen auf einer Platte aufgetragen wurden.

Die in Tabelle I angegebenen  $R_F$ -Werte entsprechen nicht denen die bei entsprechenden Substanzen an der Polyamidsäule gefunden wurden. So ist nicht nur die hohe Affinität verschiedener Chinone (vgl. Naphtochinon-1,4) zum Polyamidpulver der Dünnschichtplatten überraschend, sondern besonders das Verhalten der drei Dihydroxybenzole, wie die Tabelle II veranschaulicht, in der die  $R_F$ -Werte von

\* Polyamidpulver für die Dünnschichtchromatographie der Firma Merck, Darmstadt und der Firma Woelm, Eschwege.

TABELLE I

$R_F$ -WERTE VERSCHIEDENER PHENOLE UND CHINONE AN ACETYLIERTEM POLYAMIDPULVER BEI DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

Substanz	$R_F$ -Werte	
	Methanol- Wasser (1:1)	Aceton- Wasser (3:1)
Brenzcatechin	0.36	0.59
Resorcin	0.33	0.76
Hydrochinon	0.46	0.65
Protocatechusäure	0.34	0.57
Gallussäure	0.30	0.66
Pyrogallol	0.54	0.66
<i>dl</i> -Catechin	0.31	0.64
Benzochinon-1,4	0.72	0.86
2-Methylchinon-1,4	0.39	0.74
2,5-Dimethylchinon-1,4	0.37	0.65
Naphtochinon-1,4	0.11	0.61
3-Hydroxynaphtochinon	0.10	0.44
Vitamin K <sub>3</sub>	0.05	0.49
Ubichinon	0.00	0.00

Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon an einer Polyamidsäule angegeben sind. Brenzcatechin hat an der Säule in allen untersuchten Lösungsmittelsystemen eine geringere Affinität zum Polyamid und damit einen höheren  $R_F$ -Wert als Resorcin und Hydrochinon. Bei der Dünnschichtchromatographie trifft dies aber nicht mehr zu (vgl. Tabelle I).

TABELLE II

$R_F$ -WERTE VERSCHIEDENER DIHYDROXYBENZOLE AN EINER POLYAMIDSÄULE<sup>1</sup>

Substanz	$R_F$ -Werte	
	Aceton- Wasser (1:4)	Äthanol- Wasser (1:1)
Brenzcatechin	0.46	0.62
Resorcin	0.40	0.51
Hydrochinon	0.39	0.55

Wir haben die stärkere Affinität des Resorcins und Hydrochinons zum Polyamid damit erklärt, dass bei diesen Phenolen beide Hydroxylgruppen mit verschiedenen Peptidbindungen des Polyamids in Wechselwirkung treten können. Die Hydroxylgruppen des Brenzcatechins müssen dagegen um die gleiche Peptidgruppe konkurrieren. Zudem muss beim Brenzcatechin eine teilweise Absättigung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken in Betracht gezogen werden, die ebenfalls die Affinität zum Polyamid herabsetzen<sup>1,2</sup>.

Dieses unterschiedliche Verhalten bei Säulen- und Dünnschichtchromatographie kann nicht an der Acetylierung des Polyamids liegen, da die  $R_F$ -Werte an

einer Polyamidsäule und an einer Säule mit acetyliertem Polyamid keine grossen Unterschiede zeigen<sup>4</sup>. Auch auf Polyamidplatten, also auf Material, welches nicht acetyliert wurde, zeigt Brenzcatechin einen geringeren, oder nahezu den gleichen  $R_F$ -Wert wie Resorcin und Hydrochinon, wie Tabelle III veranschaulicht.

TABELLE III

$R_F$ -WERTE VERSCHIEDENER DIHYDROXYBENZOLE AN POLYAMID-DÜNNSCHICHTPLATTEN

Substanz	$R_F$ -Werte		
	Methanol- Wasser (1:1)	Aceton- Wasser (3:1)	Aceton- Wasser (1:4)
Brenzcatechin	0.25	0.65	0.23
Resorcin	0.33	0.67	0.18
Hydrochinon	0.39	0.70	0.24

Ein möglicher Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der einfachen Phenole und der Chinone in der Polyamid-Dünnschicht- und Polyamid-Säulenchromatographie könnte darin zu sehen sein, dass es sich bei der Säulenchromatographie um in Wasser gequollenes Polyamid (vgl. hierzu GRASSMAN und Mitarb.<sup>7</sup>), bei der Dünnschichtchromatographie jedoch um ungequollenes Polyamid handelt.

Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung,  
München (Deutschland)

WERNER GRAU  
HORST ENDRES

1 H. ENDRES UND H. HÖRMANN, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 288.

2 W. GRASSMANN, H. ENDRES, M. OPPELT UND H. EL SISSI, *Leder*, 10 (1959) 149.

3 H. ENDRES, W. GRASSMANN UND M. OPPELT, *Z. Physiol. Chem.*, 317 (1959) 216.

4 H. ENDRES, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 331.

5 W. GRASSMANN, H. HÖRMANN UND H. VON PORTATIUS, *Z. Physiol. Chem.*, 321 (1960) 120.

6 H. HÖRHAMMER, H. WAGNER UND W. LEEB, in W. LEEB, *Dissertation*, Universität München, 1959;

K. EGGER, *Z. Anal. Chem.*, 182 (1961) 161.

7 W. GRASSMANN, H. HÖRMANN UND A. HARTL, *Makromol. Chem.*, 21 (1956) 37.

Eingegangen den 25. Juni 1964

*J. Chromatog.*, 17 (1965) 585-587

### Polyamid-Dünnschichtchromatographie vegetabilischer Gerbstoffextrakte

Die Papierchromatographie handelsüblicher vegetabilischer Gerbstoffextrakte, die komplizierte Mischungen sehr ähnlich aufgebauter Polyhydroxyphenole verschiedener Molekulargrössen darstellen, ergibt keine befriedigende Auftrennung. Besonders störend machen sich dabei die braunen Kondensationsprodukte der Gerbstoffe bemerkbar, die in verschiedenen Lösungsmitteln über die gesamte Lauffläche verschmiert werden.

*J. Chromatog.*, 17 (1965) 587-591