

einer Polyamidsäule und an einer Säule mit acetyliertem Polyamid keine grossen Unterschiede zeigen⁴. 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-DÜNNESCHICHTPLATTEN

| 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.⁷), 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

Nachdem sich Polyamidpulver als Säulenfüllmaterial für die Auftrennung der Fichtenbast-Gerbstoffvorstufen¹ und später auch für weitere Gerbstoffe und viele andere phenolische Naturstoffgemische (vgl. zusammenfassende Arbeit von ENDRES UND HÖRMANN²) sehr gut bewährt hat, haben wir in der vorliegenden Arbeit verschiedene vegetabilische Gerbextrakte an Polyamid-Dünnschichtplatten untersucht.

Polyamidpulver als Trägersubstanz für Dünnschichtchromatographie, erstmals von HÖRHAMMER, WAGNER UND LEEB³ angewendet, hat hier gegenüber anderen, für die Dünnschichtchromatographie bekannten Trägersubstanzen den Vorteil, dass die kondensierten Gerbstoffe mit ihrer starken Affinität zum Polyamid praktisch an der Auftragsstelle sitzen bleiben. Wir haben aus diesem Grund handelsübliche Gerbstoffextrakte, die besonders reich an Kondensationsprodukten sind, verwendet. Weiter war uns daran gelegen, eine einfache und schnelle Methode zur Identifizierung solcher Extrakte zu finden.

Sehr viele Gerbextrakte, besonders die, die zur Klasse der kondensierten Gerbstoffe gehören, enthalten Verbindungen, die im U.V.-Licht eine intensive Fluoreszenz zeigen. Deshalb wurden die Platten nach der Entwicklung zuerst im U.V.-Licht betrachtet, die fluoreszierenden Flecken markiert und die Platten dann mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Eisen(III)chlorid besprüht.

Von den verschiedenen Lösungsmittelmischungen, die wir für die Entwicklung der Chromatogramme verwendet haben, erwiesen sich 50–75%iges Aceton und 50–75%iges Äthanol als gut geeignet. Ein geringerer Gehalt an organischem Lösungsmittel zeigte in beiden Fällen einen schlechteren Trenneffekt. Keine guten Ergebnisse erhielten wir mit Dioxan-, Tetrahydrofuran-, Äthylmethylketon- und Dimethylformamid-Wasser-Gemischen. Am besten erwiesen sich schliesslich die in Tabelle I angeführten Lösungsmittelgemische.

TABELLE I

LÖSUNGSMITTELGEMISCHTE, DIE SICH GUT FÜR DIE AUFTRENNUNG VON VEGETABILISCHEN GERBSTOFFEXTRAKTEN AN POLYAMID-DÜNNSCHICHTPLATTEN EIGNEN

| |
|---|
| Aceton-Methanol-Wasser (5:4:1) |
| Aceton-Methanol-1 M Essigsäure (2:7:1) und (5:4:1) |
| Aceton-Methanol-1 M Pyridin (2:7:1) und (5:4:1) |
| Aceton-Propanol-Wasser (5:4:1) |
| Tetrahydrofuran-Methanol-Wasser (3:5:2) |
| Tetrahydrofuran-Äthanol-Wasser (5:3:2) und (3:5:2) |
| Tetrahydrofuran-Dioxan-Wasser (3:5:2) |
| Aceton-Tetrahydrofuran-Methanol-Wasser (5:2:2:1) |
| Aceton-Dimethylformamid-Methanol-Wasser (4:2:3:1) und (2:3:4:1) |

Nachfolgende Tabelle II zeigt die R_F -Werte von sechs handelsüblichen Gerbextrakten in einigen der genannten Lösungsmittelgemische.

Eine wesentlich bessere Auftrennung kann dadurch erreicht werden, dass mit demselben Lösungsmittelgemisch mehrmals in der gleichen Richtung entwickelt wird, wobei es allerdings sehr wichtig ist, dass die Lösungsmittelgemische vor jeder Chromatographie neu angesetzt werden. Desgleichen müssen die Platten vor der zweiten und jeder weiteren Chromatographie an der Luft gut getrocknet werden. Wie die Tabelle III zeigt, wird z. B. bei dreimaliger Entwicklung ein Quebrachoextrakt in neun gut abgesetzte fluoreszierende Flecken aufgetrennt, gegenüber einer Auf-

TABELLE II

R_F-WERTE VERSCHIEDENER HANDELSÜBLICHER GERBEXTRAKTE AN POLYAMID-DÜNNSCHICHTPLATTEN

Lösungsmittel: I = Aceton-Methanol-1 M Pyridin (5:4:1)

II = Aceton-Propanol-Wasser (5:4:1)

III = Aceton-Methanol-Wasser (5:4:1)

R_F-Werte und Farbe der U.V.-Fluoreszenz (in Klammern)*

| <i>Mimosa</i> | <i>Fichte</i> | | | <i>Quebracho</i> | | | <i>Myrobalanen</i> | | | <i>Eiche</i> | | | <i>Sumach</i> | | |
|---------------|---------------|--------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| 0.71 (ge) | 0.75 (gr) | 0.76 (bl) | 0.71 (ge) | 0.68 (ge) | 0.68 (ge) | 0.73 (bl) | 0.61 (ge) | 0.55 (br) | 0.73 (br) | 0.81 (ga) | 0.08 (gr) | 0.76 (br) | 0.49 (br) | 0.49 (br) | 0.05 (br) |
| 0.61 (ge) | 0.64 (gr) | 0.49 (bl) | 0.61 (ge) | 0.59 (ge) | 0.61 (ge) | 0.50 (bl) | 0.56 (ge) | 0.25 (ge-gr) | 0.37 (ge) | 0.65 (ga) | | 0.63 (br) | 0.25 (ge) | 0.25 (br) | 0.25 (ge) |
| 0.46 (ge) | 0.50 (ge) | 0.35 (ge) | 0.47 (ge) | 0.46 (ge) | 0.51 (ge) | 0.38 (ge) | 0.50 (ge) | 0.15 (ge-gr) | 0.29 (ge) | | | | | | |
| 0.29 (ge) | 0.28 (ge) | 0.25 (ge) | 0.32 (ge) | 0.34 (ge) | 0.41 (ge) | 0.28 (ge) | 0.43 (ge) | 0.10 (gr) | 0.07 (gr) | 0.43 (br) | | 0.08 (gr) | 0.08 (br) | | |
| 0.23 (ge) | | | 0.27 (ge) | 0.27 (ge) | 0.33 (ge) | | | | | 0.11 (gr) | | | | | |

* bl = blau; ga = grau; ge = gelb; br = braun; gr = grün.

trennung in nur fünf Flecken bei einmaliger Chromatographie. Ähnliches gilt auch für die anderen Gerbextrakte (Tabelle III).

Infolge der zum Beschicken der Glasplatten erforderlichen Dünnschichtdicke der Polyamidpulver-Aufschlammung ist es sehr schwer eine bestimmte gleichmässige Schichtdicke zu erreichen. Das führt trotz Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen gelegentlich zu unterschiedlichen R_F -Werten (vgl. hierzu GRAU UND ENDRES⁴).

TABELLE III

R_F -WERTE VERSCHIEDENER GERBEXTRAKTE AN POLYAMID-DÜNNSCHICHTPLATTEN

Lösungsmittel: Aceton-Methanol-1 M Pyridin (5:4:1).

a = einmalige, b = dreimalige Chromatographie.

R_F -Wert und Farbe der U.V.-Fluoreszenz (in Klammern)*

| Mimosa | | Fichte | | Quebracho | | Myrobalanen | | Eiche | | Sumach | |
|--------|--------------|--------|-----------------|-----------|--------------|-------------|--------------|-------|--------------|--------|-----------------|
| a | b | a | b | a | b | a | b | a | b | a | b |
| 0.71 | 0.81 (br) | 0.76 | 0.87 (bl) | 0.68 | 0.88 (br) | 0.55 | 0.65 (gr) | 0.81 | 0.80 (gr) | 0.49 | 0.69 (br) |
| 0.61 | 0.69 (ge) | 0.49 | 0.81 (bl) | 0.59 | 0.80 (ge) | 0.25 | 0.35 (gr) | 0.65 | 0.63 (ga) | 0.25 | 0.32 (ga-br) |
| 0.46 | 0.61 (ge) | 0.35 | 0.70 (gr) | 0.46 | 0.72 (ge) | 0.15 | 0.21 (gr) | 0.43 | 0.17 (ga) | 0.08 | 0.12 (ge) |
| 0.29 | 0.38 (ge) | 0.25 | 0.63 (gr) | 0.34 | 0.65 (ge) | 0.10 | 0.11 (gr) | 0.11 | 0.12 (gr) | | 0.06 (br) |
| 0.23 | 0.33 (ge) | | 0.53 (ge-br) | 0.27 | 0.48 (ge) | | 0.06 (gr) | | 0.05 (gr) | | |
| | 0.05 (ge) | | 0.39 (ge) | | 0.43 (ge) | | | | | | |
| | | | 0.32 (ge) | | 0.37 (ge) | | | | | | |
| | | | 0.12 (ge) | | 0.10 (ge) | | | | | | |
| | | | 0.05 (ge) | | 0.06 (ge) | | | | | | |

* bl = blau; br = braun; ga = grau; ge = gelb; gr = grün.

Nach einem leichten Besprühen mit Fixierlack (Fa. C. Roth, Karlsruhe) lässt sich die Polyamidschicht mittels einer (Mipo)folie ablösen und nach ebenfalls leichtem Besprühen auf der Rückseite und Verwendung einer zweiten Folie als Original gut aufbewahren*.

Durchführung der Arbeit

Zum Auftragen des Polyamids auf die Glasplatten wird dieses nur in Methanol aufgeschlammmt und die Platten mit den üblichen Auftraggeräten beschickt. Es wurden Polyamidpräparate für Dünnschichtchromatographie der Firmen Merck, Darmstadt und Woelm, Eschwege verwendet. Vergleichsversuche zeigten, dass beide Präparate zu ähnlichen Ergebnissen führen, doch liessen sich einige unserer Substanzgemische mit dem Polyamidpulver von Woelm etwas besser auftrennen.

Der Laufweg der verwendeten Lösungsmittelgemische betrug durchwegs

* FRAU CH. SCHIPPEL danken wir für die Durchführung der Versuche.

15 cm von der Auftragsstelle. Bei mehrmaligem Entwickeln der gleichen Platte in gleicher Richtung stieg das Lösungsmittel im ersten Lauf 5 cm, im zweiten 10 cm und erst im dritten 15 cm. Bei diesen Versuchen wurden die Lösungsmittel jedesmal neu angesetzt.

Die zu untersuchenden Gerbstoffextrakte wurden entweder in 50%igem Aceton oder in Methanol gelöst und vom Rückstand abdekantiert. Die Methanol-lösung unterschied sich im chromatographischen Bild nicht von der Acetonlösung.

Die Dünnschichtplatten wurden im langwelligen U.V.-Licht (365 m μ) ausgewertet, die Ergebnisse durch Farbaufnahmen festgehalten. Dafür wurde der Agfa C 18 Film verwendet mit einer Sperrfilterkombination 2 mm GG4 und 2 mm GG13 von Schott. Bei Blende 8 bringt eine Belichtungszeit von 15 Sek. bei Verwendung von zwei Hanau-U.V.-Lampen (PL 327) in einem Abstand von etwa 40 cm die beste Wiedergabe.

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

PAUL STADLER
HORST ENDRES

1 W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER UND H. MATHES, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1125.

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

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

4 W. GRAU UND H. ENDRES, *J. Chromatog.*, 17 (1965) 585.

Eingegangen den 25. Juni 1964

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

Thin-layer chromatography of tetracyclic triterpenes on silica impregnated with silver nitrate

The rapid, reversible coordination of silver ions with unsaturated compounds, studied extensively by LUCAS and coworkers^{1,2}, can be expected (NICHOLS³) to be useful in the separation of saturated and unsaturated compounds, such as fatty acid esters. Indeed, this principle has been applied by DUTTON, SCHOLFIELD AND JONES⁴ to mixtures of isomeric fatty acid esters, by DE VRIES⁵ to lipids, by BARRETT, DALLAS AND PADLEY⁶ to glycerides, by MORRIS⁷ to cholesteryl esters (see also AVIGAN, DE

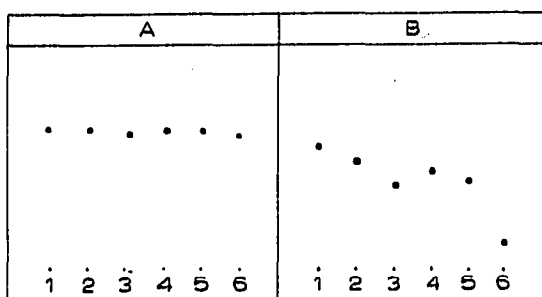


Fig. 1. (A) Silica gel G. (B) Silica gel G, impregnated with silver nitrate (5% w/w).

J. Chromatog., 17 (1965) 591-593