

and glass-stoppered weighing bottles were found very convenient for the microscope slides. Plates took 30–50 min for development while slides required only one-tenth as long.

Plates were sprayed with concentrated sulphuric acid and heated at 150°. Tosylates were identified by spraying with 1% diphenylamine in ethanol and viewing in the ultraviolet¹² before overspraying with sulphuric acid.

R_F values should be treated only as a guide and when possible standard samples should be run concurrently. Standards must be applied in the same solvent as that in which the reaction is being carried out. Traces of reaction solvent may greatly influence the rate of movement of compounds especially in the low polarity solvent (E-T).

Acknowledgement

We gratefully acknowledge the financial support of the National Research Council of Canada, the Dean's Committee on Research and the award to K.N.S. of a Studentship.

Department of Chemistry, University of British Columbia,
Vancouver, B.C. (Canada)

G. G. S. DUTTON
K. B. GIBNEY
P. E. REID
K. N. SLESSOR

- 1 E. STAHL AND U. KATTENBACK, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 351.
- 2 M. E. TATE AND C. T. BISHOP, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 1043.
- 3 M. E. TATE AND C. T. BISHOP, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1801.
- 4 M. GEE, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 350.
- 5 G. W. HAY, B. A. LEWIS AND F. SMITH, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 479.
- 6 K. WALLENFELS, G. BECHTLER, R. KUHN, H. TRISCHMANN AND H. EGGE, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, 2 (1963) 515.
- 7 D. A. APPELGARTH, G. G. S. DUTTON AND Y. TANAKA, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 2177.
- 8 B. R. BAKER, R. HARRISON AND A. H. HAINES, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1068.
- 9 G. G. S. DUTTON AND K. N. SLESSOR, *Can. J. Chem.*, in press.
- 10 G. G. S. DUTTON AND K. N. SLESSOR, unpublished results.
- 11 M. B. NAFF AND A. S. NAFF, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 534.
- 12 M. JACKSON AND L. D. HAYWARD, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 166.

Received April 5th, 1965

J. Chromatog., 20 (1965) 163–165

Dünnschicht-Chromatographie von Aminen

Die bifunktionellen Verbindungen der Tabelle I zeigen dünnschicht-chromatographisch an den 3 geprüften Adsorptionsmitteln* ein unterschiedliches Verhalten.

Kieselgel

Bei Kieselgel bleiben die 3 Aminoalkohole in der Nähe des Startpunkts, was mit einer salzartigen Bindung an den sauren Si-OH-Gruppen¹ zusammenhängt. Der höhere R_F -Wert von Äthylenglykol entspricht der schwächeren Wasserstoffbrückenbindung².

* Kieselgel Woelm DC, Magnesiumsilikat Woelm DC, Aluminiumoxid Woelm neutral DC.

J. Chromatog., 20 (1965) 165–167

TABELLE I

R_F-WERTE

Laufmittel: *n*-Propanol-Wasser-Chloroform (6:2:1); Sprühmittel: 1%ige wässrige Kaliumpermanganat-Lösung; aufgetragene Mengen 1.5 µg in absolutem Alkohol; keine Kammer-sättigung.

	<i>Kieselgel</i>	<i>Magnesiumsilikat</i>	<i>Aluminiumoxid neutral</i>
Äthanolamin	0.08	0.16	0.06
Methyläthanolamin	0.07	0.10	0.11
Dimethyläthanolamin	0.07	0.32	0.45
Äthylenglykol	0.49	0.65	0.47

Mit der salzartigen Bindung der Aminogruppe steht die Beobachtung³ in Einklang, dass durch Zusatz von steigenden Mengen Wasser zum Kieselgel das Adsorptionsvermögen gegenüber *n*-Octadecan und Stearinsäure verschwindet, nicht dagegen gegenüber *n*-Octadecylamin und dass man durch Zusatz von Ammoniak zum Laufmittel eine Abwanderung von Aminen vom Startpunkt erreicht⁴.

Magnesiumsilikat

Auf einen weniger sauren Charakter der Si-OH-Gruppen im (basischen) Magnesiumsilikat als im Kieselgel lassen die durchweg höheren *R_F*-Werte schliessen. Solche für praktische Zwecke verwendbaren *R_F*-Werte werden auch bei Aminen gefunden, wie sich aus der Tabelle II ergibt. Mit den allgemeinen Erfahrungen über eluotrope Reihen stimmt der Befund nicht überein, dass sich die *R_F*-Werte bei den Laufmitteln Methanol und Methanol-Chloroform kaum unterscheiden. Offenbar werden die *R_F*-Werte ausser durch die eluotrope Wirkung des Lösungsmittels auch

TABELLE II

R_F-WERTE

Sprühmittel: 1 g Ninhydrin in 95 ml Alkohol + 5 ml Eisessig, bei sekundären Aminen auf Aluminiumoxid 3 g Ninhydrin; anschliessend 20 Min bei 105°; aufgetragene Mengen 1.5 µg in absolutem Alkohol (Diisopropylamin und Diisobutylamin 3µg); keine Kammer-sättigung.

	<i>Magnesiumsilikat</i>		<i>Aluminiumoxid neutral</i>
	<i>Methanol-Chloroform (1:1)</i>	<i>Methanol</i>	<i>Methanol-Chloroform (1:1)</i>
<i>n</i> -Propylamin	0.15	0.12	0.03
Isobutylamin	0.27	0.26	0.05
<i>n</i> -Butylamin	0.20	0.20	0.04
<i>sec.</i> -Butylamin	0.25		0.14
Isoamylamin	0.25	0.27	0.04
<i>n</i> -Amylamin	0.23	0.24	0.03
<i>n</i> -Hexylamin	0.28	0.27	0.05
Diäthylamin	0.15		0.51
Diisopropylamin	0.33		0.72
Dipropylamin	0.40		0.68
Diisobutylamin	0.66		0.82
Dibutylamin	0.48		0.73

durch die Basizität der Amine in demselben⁵ und damit durch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst.

Aluminiumoxid

Während das niedriger als *n*-Propylamin siedende Isopropylamin und das etwas höher siedende Allylamin auf Magnesiumsilikat nicht mehr haften, vielmehr verdampfen und so nicht nachweisbar sind, ist das Adsorptionsvermögen von Aluminiumoxid gegenüber primären Aminen so stark, dass sie kaum auf der Platte wandern und dass sogar Methylamin festgehalten wird. Der Adsorptionsmechanismus muss hierbei ein anderer als der bei den sekundären Aminen sein, deren schwache Adsorption an Aluminiumoxid sich durch relativ hohe R_F -Werte zu erkennen gibt. Anders als bei Magnesiumsilikat liegt auch der R_F -Wert von Methyläthanolamin höher als der von Äthanolamin.

Die Al-OH-Gruppen⁶ im neutralen Aluminiumoxid erscheinen durch den fehlenden Kationenaustausch bei Farbstoffen⁷, z.B. Methylenblau, der jedoch bei Kieselgel⁸ und Magnesiumsilikat vorhanden ist, kaum sauer. Daher ist bei den sekundären Aminen weniger eine Salzbildung, sondern eher eine Wasserstoffbrückenbindung wie beim Äthylenglykol oder bei Alkoholen anzunehmen. Zur Erklärung des wesentlich stärkeren Haftvermögens der primären Amine an Aluminiumoxid könnte man das nachgewiesene Vorkommen verschieden saurer Al-OH-Gruppen^{9,10} in Betracht ziehen, von denen möglicherweise die stark sauren bei den primären Aminen, jedoch nicht bei den sekundären Aminen und bei Farbstoffen zur Wirkung kommen. Der R_F -Wert des *sec.*-Butylamins (2-Aminobutan), der bei Magnesiumsilikat nicht aus dem Rahmen fällt, zeigt bei Aluminiumoxid gegenüber den anderen primären Aminen einen deutlich erhöhten Wert.

Aktivität der Schichten

Die bei den Versuchen verwendeten, mit einem Streichgerät hergestellten und über Nacht luftgetrockneten Platten entsprechen bei Kieselgel und Magnesiumsilikat den Stufen II-III, bei Aluminiumoxid den Stufen IV-V nach BROCKMANN.

*Chemisches Laboratorium der Fa. M. Woelm,
Eschwege (Deutschland)*

HERBERT GRASSHOF

- 1 H. P. BOEHM UND M. SCHNEIDER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 301 (1959) 326.
- 2 M. R. BASILA, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 1151.
- 3 C. S. BROOKS, *J. Colloid Sci.*, 13 (1958) 522.
- 4 H. FELTKAMP UND F. KOCH, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 314.
- 5 R. G. PEARSON UND D. C. VOGELSONG, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1038.
- 6 O. GLEMSE, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 785.
- 7 H. GRASSHOF, *Angew. Chem.*, 63 (1951) 96.
- 8 H. KAUTSKY UND H. SAUKEL, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 355.
- 9 G. W. A. RIJNDERS UND G. C. A. SCHUIT, *Rec. Trav. Chim.*, 69 (1950) 668.
- 10 J. B. PERI UND R. B. HANNAN, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1526.

Eingegangen den 1. März 1965