

## Dünnschichtchromatographie der phenolischen Komponente der Steinkohlenteerfraktionen

Bei der Untersuchung phenolischer und kresolischer Mischungen von Substanzen stoßen wir auf bestimmte Schwierigkeiten in der Erklärung des chromatographischen Verhaltens dieser Substanzen. Deshalb sind bereits interessante Arbeitsbedingungen zur chromatographischen Entwicklung der verschiedenen phenolischen Derivaten untersucht worden<sup>1, 2</sup>.

In der karbolischen Fraktion der Kohlendistillation fanden wir ungefähr 30 % karbolische Derivate vor. Diese Trennung, bei der die allgemeinen technischen Normen der Dünnschichtchromatographie angewandt wurden, ist komplizierter, da eine Ähnlichkeit im Verhalten einiger Derivate besteht.

Auf Grund der Notwendigkeit einer qualitativ vollkommenen Kenntnis der basischen Komponente dieser phenolischen Fraktion, haben wir eine indirekte Methode hinsichtlich des chromatographischen Studiums der Kieselgel G Schicht entwickelt, deren Ergebnisse wir in dieser Arbeit diskutieren.

### *Experimenteller Teil*

*Vorbereitung der Kieselgel G Schichten.* Diese Schichten wurden mit den gebräuchlichen Methoden vorbereitet und wiesen nach dem Trocknen eine Schichtdicke von 400  $\mu$  auf. Das Trocknen wurde bei normaler Temperatur — 24 Stn. lang — ohne Aktivierung unternommen.

*Bildung farbiger phenolischer Derivate.* Mit dem Farbstoff, den wir durch Kuppung des phenolischen Derivates mit Echtviolett<sup>3</sup> im alkalischen Medium erhielten, gelang es uns verschiedene der phenolischen Derivate, die sich in dieser Fraktion der Distillation des Steinkohlenteers befinden, zu identifizieren und zu trennen.

Ein Teil der phenolischen Fraktion, der die verschiedenen Typen phenolischer Derivate (Phenole, Kresole, usw.) in der Konzentration von 1:10 enthält, wird mit einer Mischung von Äthanol und Aceton (1:1) — woran 0.5 ml 10 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pro 1 ml zugefügt und damit gut durchgeschüttelt — aufgelöst. Bei einer Temperatur von 10–15° kühlen und stehen lassen.

Separat wird eine Lösung (10 %) von Echtviolett<sup>3</sup> B (C.I. 37165) in einer Mischung von Äthanol-Wasser (1:1) bereit und bis  $\pm 10^\circ$  abgekühlt; pro ml der Lösung des phenolischen Restes wird 1 ml der Lösung des Echtviolettsalzes B hinzugefügt und geschüttelt. Nach ungefähr 20 Min. periodischen Schüttelns filtriert man die Lösung, die dann für die Chromatographie verwendet wird.

*Entwicklung.* Trotz der Farbe des phenolischen Restes bleibt es notwendig die Flecken zu entwickeln um die Sensibilität ihrer Sichtbarkeit festzustellen, und sie in dieser Weise leichter charakterisieren und isolieren zu können.

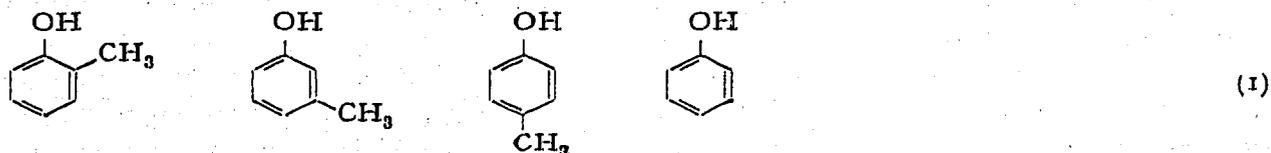
Nach der Entwicklung des Chromatogrammes, dessen Flecken zwischen gelb und braun variieren, wird dann das Chromatogramm mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besprüht, wodurch seine gelbliche Tonart sich in ein starkes Rot verändert. Mittels der Nuancen der roten Farbe ist es viel einfacher, die verschiedenen Phenole und Kresole zu unterscheiden.

Nachdem die Schicht mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besprüht worden ist, lässt man sie ungefähr 15 Min. stehen und stellt sie dann in einen Trockenschrank bei einer Temperatur von 60–70°, für ungefähr 10 Min.

### Diskussion und Resultate

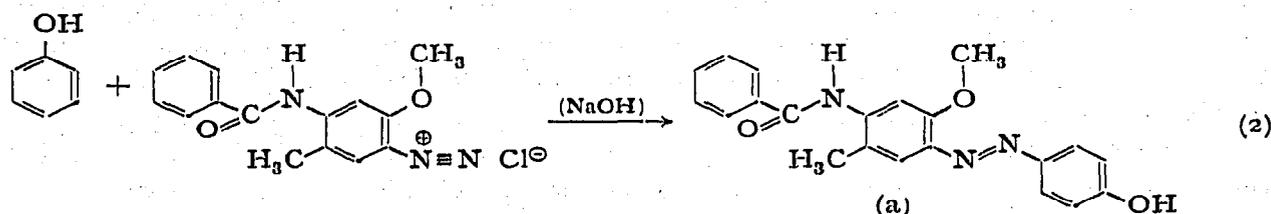
PETROWITZ, STAHL und andere<sup>1,2</sup> studierten das dünnschichtchromatographische Verhalten phenolischer Substanzen. Dabei wurden verschiedene Möglichkeiten angewandt, besonders um die gut sichtbare Unterscheidung der Phenole, *meta*- und *para*-Kresole zu bewerkstelligen.

Wir stellen die Strukturen der phenolischen Komponente hiermit vor:



Man bemerkte, dass die Effekte + I unter hyperkonjugativ, die die Gruppe R—CH<sub>3</sub> auf R—OH ausübt keinen Intensitätsunterschied (der sich im chromatographischen Betragen widerspiegeln könnte) hervorruft, so dass eine deutliche Scheidung der Phenole nicht ermöglicht wird.

Wenn man jedoch den Monoazofarbstoff, der mittels jener Reaktion (2) zustande gekommen ist, chromatographiert, ist es möglich, besagte Fraktion der Dis-

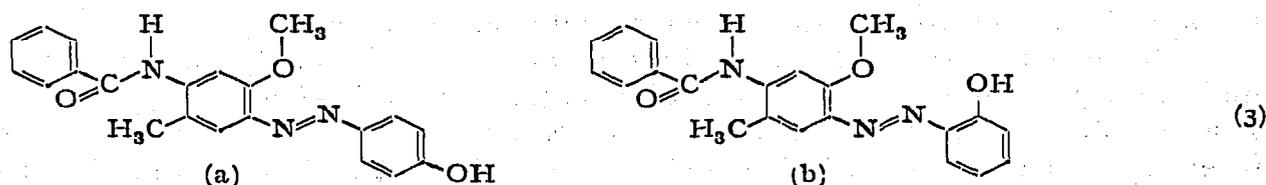


tillation des Steinkohlenteeres auch von anderen Mischungen phenolischer Derivatypen zu unterscheiden und mit Leichtigkeit zu identifizieren.

Die chromatographischen Untersuchungen verschiedener Distillationsteile der karbolischen Fraktion (Fig. 1) mit dem Objektiv die phenolischen Komponente zu trennen, zeigen uns nicht nur die Leichtigkeit mit der diese verschiedenen Komponente getrennt werden können, sondern haben uns ausserdem erlaubt das chromatographische Verhalten des so erlangten Farbstoffes zu studieren.

Die Lage des R—OH — die Hauptgruppe in der Bildung des Wasserstoffverbindung zwischen dem Farbstoff und den Gruppen Si—OH, welche sich an der Oberfläche des Kieselgels befinden — erklärt den Unterschied im Betragen dieser zwei Farbstofftypen (3 a und 3 b).

So rechtfertigt sich für Farbstoffe (3):



dass die Situation *p*-Hydroxyazo einen höheren  $hR_F$  Wert als die *o*-Hydroxyazo hat, was auch wirklich eintritt. Das zeigt uns auch, dass eine intermolekulare Wasserstoffverbindung der Typen (4) weit stärker ist als die, in der das Hydroxyl des Kieselgels

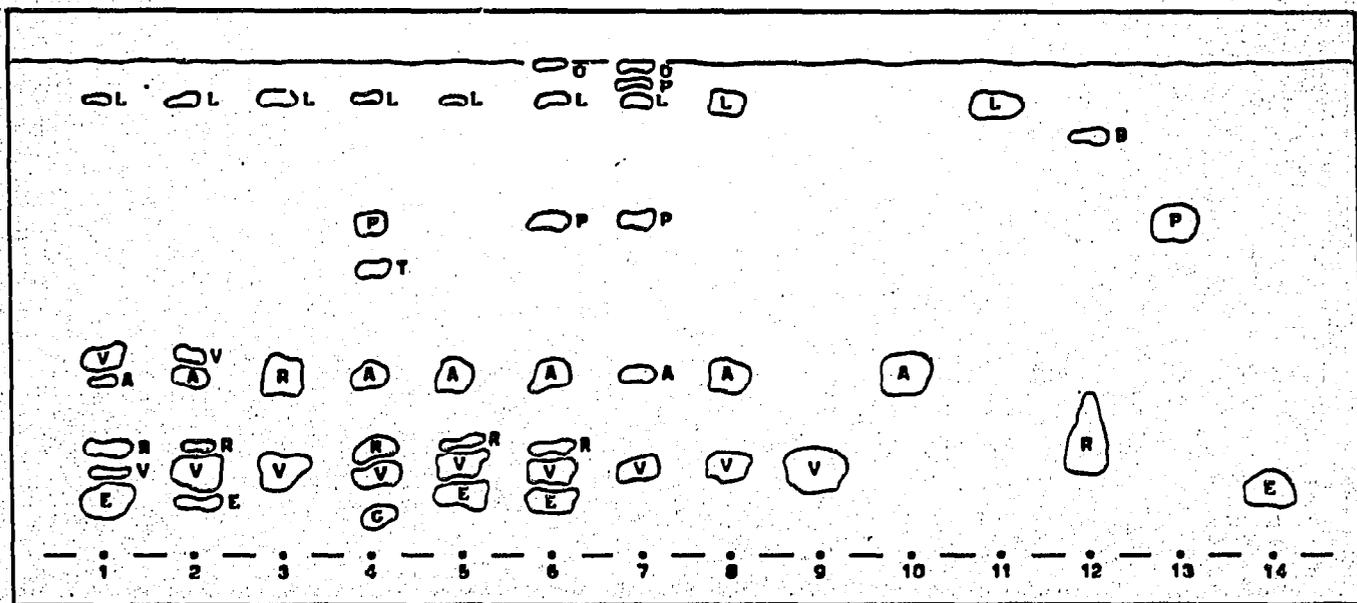
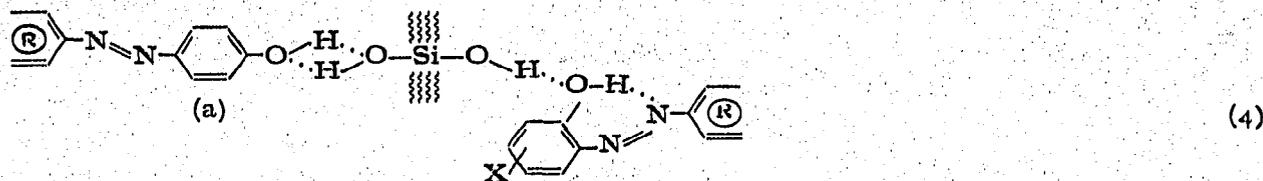


Fig. 1. Chromatogram auf einer 400  $\mu$  Kieselgel G Schicht (Merck) mit Benzin-Äthanol (10:1) als Lösungsmittel. Die Ordnung ist folgende: (1) Destillierte brutto Phenolfraction bei 180°; (2) destillierte brutto Phenolfraction bei 190-195°; (3) destillierte brutto Phenolfraction bei 200°; (4) Destillationsrest dieser phenolischen Fractionen; (5) brutto Phenol des Steinkohlenteers; (6) karbolisches Öl; (7) kreosotisches Öl; (8) Kresolmischung; (9) *m*-Kresol; (10) *o*-Kresol; (11) *p*-Kresol; (12)  $\alpha$ -Naphthol; (13)  $\beta$ -Naphthol; (14) Phenol. Nach der Entwicklung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erscheinen in den Flecken folgende Farben: E (scharlach), P (blau), B (rötlich), L (rot), R (violett), A (korinthe), V (bordo), C (braun), O (dunkelorange) und T (olive).

wie eine Wasserstoffspendergruppe zur Bildung der intermolekularen Verbindung eintritt. Eine (4a)-ähnliche Situation kann auch im *m*- und *o*-Kresol vorkommen, aber nur das *m*-Kresol ist fähig wirklich eine (4a)-ähnliche Situation herbeizuführen.



Deshalb befindet sich sein  $hR_F$  Wert = 17.2, bei dem Phenol ( $hR_F$  = 13.0). Hier übt die CH<sub>3</sub>-Gruppe in *ortho*-Stellung zur Azogruppe einen sterischen Einfluss aus, der eine Erhöhung seines  $hR_F$  Wertes hervorruft. In dieser Weise wird die Wechselwirkung abgesetzt, was sich beim *o*-Kresol-AMB-Farbstoff bemerkbar macht (5).

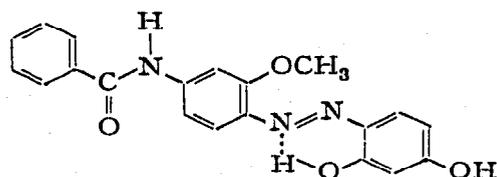


Die Lage der CH<sub>3</sub>-Gruppe erschwert die Bildung einer zweiten Wasserstoffverbindung wie in (4).

Indem wir die  $hR_F$  Werte der Phenole und der verschiedenen Kresole (Isomere *o*, *m*, *p*-Kresol) vergleichen, bemerken wir, dass auch ein Unterschied zwischen dem

$hR_F$  Wert im Benzol<sup>3</sup> des *o*-Kresols und den übrigen Kresolen und Phenolen besteht, was auch durch das gleiche Prinzip erklärt werden kann.

Andrerseits hat der Farbstoff (6):



eine doppelte Form, denn wir finden in ihm nicht nur die *o*-Hydroxyazo, sondern auch die *p*-Hydroxyazo Form.

Das führt zu einer (4a)-ähnliche Lage, die durch die molekularen charakteristischen Effekte der ersetzten Dihydroxyazoderivate verstärkt ist.

Dieses Vorkommen finden wir nicht nur in den phenolischen Derivaten, sondern auch in den von Naphtholen abgeleiteten Farbstoffen. So zeigt der AMB- $\beta$ -Naphthol Farbstoff, der auch eine *o*-Hydroxyazo Struktur aufweist, einen  $hR_F$  Wert = 68.0, während sein Isomer — der AMB- $\alpha$ -Naphthol Farbstoff — einen erwarteten  $hR_F$  Wert = 23.5 hat.

Die Funktion der Amidgruppe (R—NH—CO—R'), die in Kupplungskomponenten gegenwärtig ist (Echtviolettsalz B), ist anscheinend in der Wechselwirkung des *Kieselgel-Farbstoffes* nicht sehr wichtig. Man bemerkt dies leichter, wenn man die respektiven molekularen Modelle studiert, bei denen, obgleich es sich um planare Moleküle handelt, das H-Atom und O-Atom der Amidgruppe sich sichtbar nach oben und unten in Richtung des Planes bewegen.

Diese Lage der senkrechten Richtung hinsichtlich des Planes macht die Bildung der Wasserstoffverbindung der Typen nicht einfach, und diese Gruppe wird durch die sterische Hinderung der Nachbargruppe R—CH<sub>3</sub> stark eingeschränkt.

Wissenschaftliche Abteilung von Naegeli S/A, Industrias  
Químicas, Rio de Janeiro (Brasilien)

ARNALDO N. ROSEIRA  
LUIZ C. GUEDES

1 E. STAHL (Herausgeber), *Thin-layer Chromatography — A Laboratory Handbook*, Academic Press, New York, 1965.

2 W. WILDENHAIN UND G. HENSEKE, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 438.

3 *The Colour Index*, Vol. 3, The Society of Dyers and Colourists and AATCC, Great Britain-U.S.A., 1956, p. 3323.

Eingegangen den 17. Dezember 1965

*J. Chromatog.*, 23 (1966) 483–486