

## Zur Dünnschichtchromatographie von Chinonen

Die Oxydation mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe — z.B. mit Chromsäure in essigsaurer Lösung — führt zu den entsprechenden Chinonen. Die Verbindungen lassen sich im Reaktionsgemisch gut mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie nachweisen bzw. sich leicht auf chromatographischem Wege von Resten nicht umgesetzter Ausgangssubstanzen abtrennen.

Über chromatographische Analysen von Chinonen ist bereits mehrfach berichtet worden. So identifizierte PETERSSON<sup>1</sup> eine Reihe von Benzochinon-Derivaten auf dünnschichtchromatographischem und papierchromatographischem Wege und diskutierte die Abhängigkeit der  $R_F$ -Werte von der Natur des jeweils verwendeten Fließmittels. FRANK UND HÁJKOVÁ<sup>2</sup> trennten Mono- und Di-aminoanthrachinone an Aluminiumoxid-Schichten mit Cyclohexan-Äther (1:1) und wiesen den Einfluss von Wasserstoffbrücken-Bindungen auf das dünnschichtchromatographische Verhalten nach. Ebenfalls an Aluminiumoxid, aber mit dem Fließmittel Hexan-Aceton (3:1) trennten OBRUBA, ŠLOSAR UND ARIENT<sup>3</sup> eine Reihe von Aminoanthrachinonen und betrachteten den Verlauf der  $R_F$ -Werte in Abhängigkeit von der chemischen Struktur. Die Dünnschichtchromatographie von Chinonen, die bei der Oxydation von Benzopyren mit Chromschwefelsäure entstehen, führte WETTIG<sup>4</sup> an Kieselgelschichten mit Benzol-Aceton und Benzol-Methyläthylketon (jeweils 9:1) durch.

### *Beschreibung der Versuche*

Die von uns durchgeführten Trennungen von chinoiden Verbindungen erfolgten an selbst bereiteten Schichten aus Kieselgel G (Merck AG). Ausserdem benutzten wir für die Versuche DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub> (Merck AG) und "Gelman DC-Schichten SG"\*. Die unterschiedliche Adsorptionsaffinität der Chinone von den jeweils entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen ermöglicht gute Trennungen. So wandern beispielsweise die Chinone im Gegensatz zu den Aromaten mit Hexan oder Heptan als Fließmittel an Kieselgel-Schichten praktisch gar nicht und mit Tetrachlorkohlenstoff nur wenig über die Startlinie hinaus. Gut geeignet zur dünnschichtchromatographischen Trennung von chinoiden Verbindungen sind Fließmittel, die innerhalb der eluotropen Reihe im Polaritäts-Bereich des Chloroforms liegen. (Die mehrkernigen Aromaten wandern mit Chloroform nahe der Fließmittelfront.) Ein Fließmittel-Gemisch aus gleichen Teilen Cyclohexan und Essigsäureäthylester ist schon zu polar, um noch gute Trennungen zu ermöglichen. Bewährt haben sich Chloroform (A), Benzol-Methanol (95 + 5) (B) und Cyclohexan-Essigsäureäthylester (75 + 25) (C) als Fließmittel beim Chromatographieren an selbst bereiteten Kieselgel-Schichten. Die Trennungen an den "DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub>" sind mit Chloroform durchgeführt worden (Fig. 1). Die Laufzeit beim Chromatographieren verlängert sich im Vergleich zu selbst hergestellten DC-Platten um das Dreifache, wobei sich die  $R_F$ -Werte grössenordnungsmässig verdoppeln, wie aus Tabelle I ersehen werden kann. Der Einsatz von "Gelman DC-Schichten SG" erfordert andere Fließmittel. Wie wir bereits beim Chromatographieren von Phenolen und Kontaktinsektiziden<sup>5</sup> feststellen konnten, werden brauchbare Ergebnisse bei den aus Kieselgel und Glasfasern bestehenden Schichten mit unpolaren oder schwach polaren

\* Bezugsquelle in Europa: Fa. Camag, Müttenz, Schweiz.

Fliessmitteln erzielt. Auffallend sind die kurzen Laufzeiten, die z.B. bei der Dünnschichtchromatographie mit Benzol 10 Min. und mit Tetrachlorkohlenstoff 15 Min. betragen.

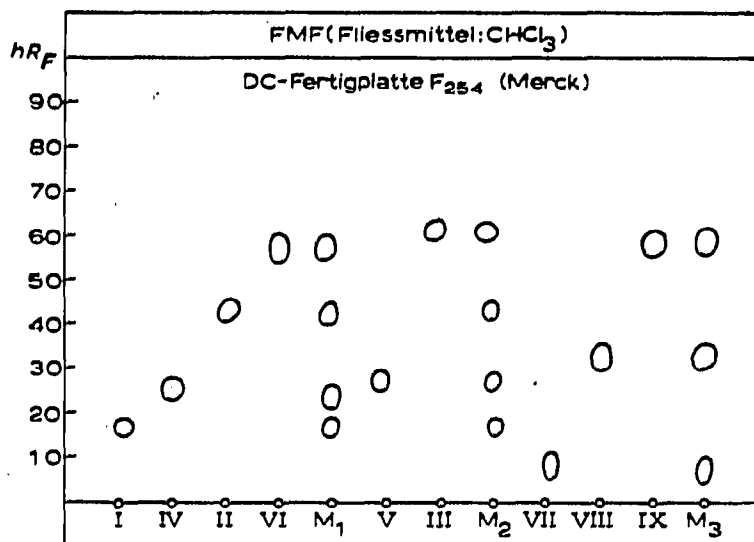


Fig. 1. Trennung von Chinon-Gemischen an Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub> (Merck AG) ( $M_1 = I, IV, II, VI$ ;  $M_2 = I, II, V, III$ ;  $M_3 = VII, VIII, IX$ ).

Ein Sichtbarmachen der auf den Chromatogrammen getrennten Stoffe war in den meisten Fällen wegen der Eigenfarbe der Verbindungen nicht erforderlich. Nur zum Nachweis des Anthrachinons mussten die Chromatogramme mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin besprüht werden, wobei schwach gelbe Flecken entstanden. Eine weitere Möglichkeit, das Anthrachinon zu identifizieren, fanden wir, indem zunächst der Schicht Zinkpulver (100 mg pro 1.5 g Kieselgel) zugesetzt wurde. Nach dem Chromatographieren reduzierten wir durch mehrmaliges Besprühen mit 2 N Natronlauge und kurzzeitigem Behandeln mit Wasserdampf das Anthrachinon zu Anthrahydrochinon, das nach einiger Zeit als roter Fleck sichtbar wird.

### Ergebnisse und Diskussion

Die bei den Versuchen ermittelten  $hR_F$ -Richtwerte mit 7 verschiedenen Fliessmitteln an unterschiedlichen Schichten sind in Tabelle I zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass *ortho*-chinoide Systeme stärker als *para*-chinoide Systeme adsorbiert werden. So besitzt das 1,2-Naphthochinon einen deutlich kleineren  $hR_F$ -Wert als das entsprechende 1,4-Isomere. In Analogie dazu kann gefolgert werden, dass die näher beieinanderliegenden chinoiden C = O-Gruppierungen beispielsweise im 3,10-Pyrenchinon die im Vergleich zum 3,8-Pyrenchinon stärkere Adsorptionsaffinität hervorrufen<sup>4</sup>. Der Übergang von 1,4-Naphthochinon zum Anthrachinon, den man sich durch *ortho*-Kondensation eines Benzolkernes entstanden denken kann, führt zu Ansteigen der  $R_F$ -Werte. Die Einführung funktioneller Gruppen erhöht erwartungsgemäss die Adsorptionsaffinität. Der Effekt ist allerdings bei einer in 1-Position des Anthrachinons befindlichen OH-Gruppe infolge der sich ausbildenden inneren Wasserstoffbrückenbindung gering, tritt dagegen bei einer in gleicher Position befindlichen NH<sub>2</sub>-Gruppe deutlich hervor. In Übereinstimmung damit ermittelten

TABELLE I

*hR<sub>F</sub>*-RICHTWERTE DER UNTERSUCHTEN CHINONE

Fliessmittel: A = Chloroform; B = Benzol-Methanol (95 + 5); C = Cyclohexan-Essigsäureäthylester (75 + 25); D = Cyclohexan-Essigsäureäthylester (50 + 50); E = Cyclohexan-Essigsäureäthylester (25 + 75); F = Tetrachlorkohlenstoff; G = Benzol.

Nr.	Verbindung	<i>hR<sub>F</sub></i> -Richtwerte								
		Kieselgel G					Kieselgel- Fertig- platte F <sub>254</sub>			Gelman- DC-Schicht SG
		A	B	C	D	E	A	F	G	
I	1,2-Naphthochinon	9	17	26*	52	76	17	12	59	
II	1,4-Naphthochinon	25	24	61	78	91	44	57	—	
III	Anthrachinon	39	33	69	—	—	61	—	—	
IV	Phenanthrenchinon	11	17	36	64	88	24	12	62	
V	Acenaphthenchinon	15	19	—	—	78	28	16	70	
VI	Fluorenon	37	40	66	82	98	58	76	—	
VII	1-Aminoanthrachinon	17	20	43*	69	89	31	30	94	
VIII	2-Aminoanthrachinon	3	16	22	50	87*	6	—	59	
IX	1-Hydroxyanthrachinon	36	41	65	80	94	57	78	—	

\* Schwanzbildung.

wir im Rahmen anderer Versuche für 1,4-Naphthochinon und 5-Hydroxy-1,4-Naphthochinon (Juglon) praktisch gleiche *R<sub>F</sub>*-Werte. Ähnlich wie bei der Chromatographie an Aluminiumoxid<sup>2</sup> zeigen die isomeren Mono-aminoanthrachinone auch an Kieselgel-Schichten stark unterschiedliche *R<sub>F</sub>*-Werte, was auf das Fehlen der Wasserstoffbrückenbindung im 2-Aminoanthrachinon zurückzuführen ist.

Bundesanstalt für Materialprüfung, Fachgruppe  
"Biologische Materialprüfung,  
Holzschutz und Holztechnologie", Berlin (Deutschland)

HANS-JOACHIM PETROWITZ

- 1 G. PETTERSSON, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 352.
- 2 J. FRANK UND M. HÁJKOVÁ, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 345.
- 3 K. OBRUBA, J. ŠLOSAR UND J. ARIENT, *Mikrochim. Acta*, (1966) 257.
- 4 K. WETTIG, *Gigiena i Sanit.*, 29 (1964) 56; *Z. Anal. Chem.*, 214 (1965) 121.
- 5 H.-J. PETROWITZ, unveröffentlichte Versuche.

Eingegangen den 11. Juli 1966

*J. Chromatog.*, 26 (1967) 515-517