

Dünnschichtchromatographie von Sulfidiminen

LEAVER UND CHALLENGER¹ trennten erstmals die aus organischen Sulfiden mit Chloramin-T gebildeten Sulfidimine papierchromatographisch mit den Laufmittelsystemen Cyclohexanol-Wasser und Butanol-Diisopropyläther-Wasser. Weitere papierchromatographische Systeme wurden von PETRANEK UND VECERA² sowie von FOLKARD UND JOYCE³ angegeben.

Wir erhielten dünnschichtchromatographisch sehr gute Trennungen mit Äther-Äthanolgemischen. Für die Derivate niederer Sulfide eignet sich das System Äther-Äthanol = 4:1, für höhere Äther-Äthanol = 20:1 (Fig. 1 und 2).

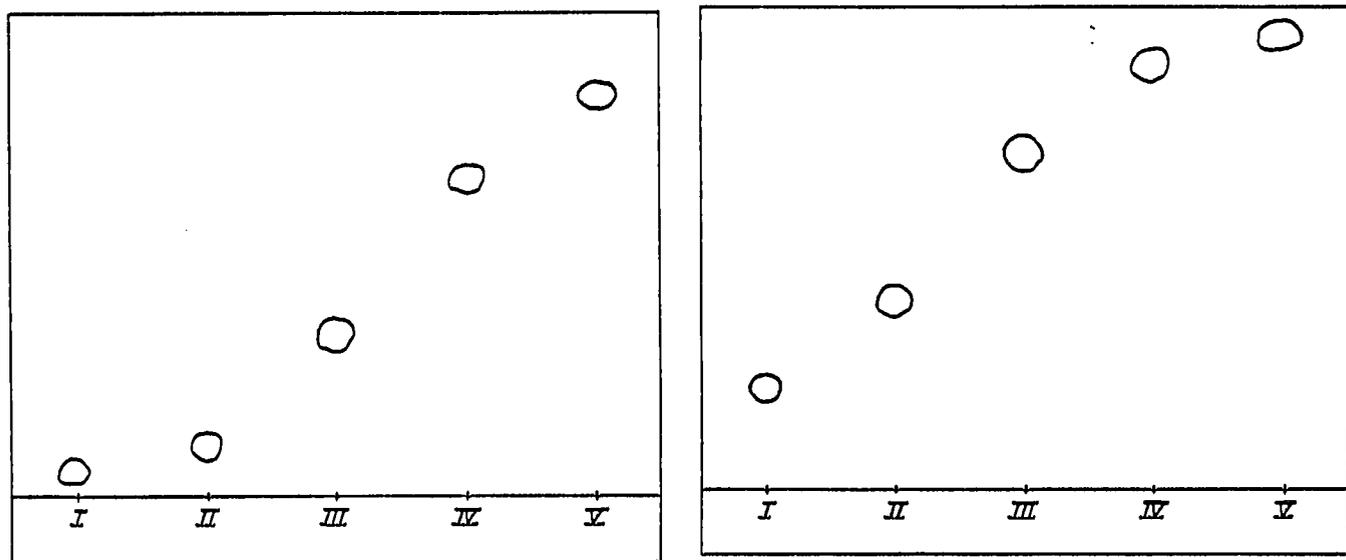


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramm von S,S-Dialkyl-(*p*-tolylsulfonyl)-sulfidiminen. Träger: Kieselgel G; Laufmittel: Äther-Äthanol = 20:1. I = Dimethyl-; II = Diäthyl-; III = Di-*n*-propyl-; IV = Di-*n*-butyl-; V = Di-*n*-amyl-(*p*-tolylsulfonyl)-sulfidimin.

Fig. 2. Dünnschichtchromatogramm von S,S-Dialkyl-(*p*-tolylsulfonyl)-sulfidiminen. Träger: Kieselgel G; Laufmittel: Äther-Äthanol = 4:1. I = Dimethyl-; II = Diäthyl-; III = Di-*n*-propyl-; IV = Di-*n*-butyl-; V = Di-*n*-amyl-(*p*-tolylsulfonyl)-sulfidimin.

Die Anfärbung erfolgte nach LEAVER UND CHALLENGER¹ mit angesäuerter Kaliumjodidlösung. Die Substanzen trennen sich als gut ausgeprägte Flecke ohne jede Streifenbildung. Durch zusätzliches Besprühen mit Stärkelösungen konnte die Nachweisgrenze um etwa eine Zehnerpotenz, nämlich auf 0.2 γ Dimethylsulfid- und 0.9 γ Di-*n*-amylsulfid-Derivat, entspr. ca. $1-2 \cdot 10^9$ Mol., herabgesetzt werden.

Experimentelles

Glasplatten 20 \times 20 cm wurden mit Hilfe des Desaga-Streichgerätes mit Kieselgel G nach Stahl (Merck) in einer Dicke von 0.25 mm beschichtet. Durch einstündiges Erhitzen auf 120° wurde die Schicht aktiviert. Als Laufmittel diente abs. Äthanol (Merck) und wasserfreier Äther. Die Substanzen wurden in Methanol gelöst aufgetragen. Die Laufzeit betrug ca. 1 h. Zur Anfärbung wurden die Platten mit einer 1 %igen Kaliumjodidlösung in 0.2 N Salzsäure besprüht, 8 min auf 120° erhitzt und anschliessend mit 1 %iger Stärkelösung behandelt. Die Sulfidimine erscheinen als

violette bis braun-violette Flecke. Die erste Lösung muss kräftig aufgetragen werden, da sonst eine Anfärbung des Untergrundes erfolgen kann.

Unilever Forschungslaboratorium Hamburg (Deutschland)

W. FREYTAG
K. H. NEY

- 1 D. LEAVER UND F. CHALLENGER, *J. Chem. Soc.*, (1957) 39.
- 2 J. PETRANEK UND M. VECERA, *Chem. Listy*, 52 (1958) 1279.
- 3 A. R. FOLKARD UND A. E. JOYCE, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 415.

Eingegangen den 5. September 1966

J. Chromatog., 27 (1967) 289-290

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Carbonylverbindungen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone

Bei der Untersuchung von Aromastoffen und Aromaverlusten in lagernden Broten wurde besonderer Augenmerk auf Carbonylverbindungen gerichtet. Um die Nachweismethodik mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) führen zu können, waren systematische Untersuchungen besonders über die Reproduzierbarkeit notwendig geworden. Damit verbunden waren die Untersuchung von etwa 250 Aldehyden und Ketonen. Es erwies sich als günstig, folgenden Weg einzuschlagen:

30 g Kieselgel G werden mit 60 ml dest. Wasser 60 Sek. kräftig geschüttelt und die Platten mit dem Desaga-Streichgerät* 250 μ dick beschichtet.

Zum Vertrocknen verblieben die frisch beschichteten Platten 15 Min. bei Raumtemperatur offen liegen. Danach wurden sie in senkrechter Lage 30 Min. bei 130° aktiviert. (Es empfiehlt sich, die Trockenschranktür in den Anfangsminuten wiederholt zu öffnen). Nach einer Abkühlzeit von 5 Min. bewahrten wir die Platten dann bis zum Gebrauch in einem trocknen Exsikkator auf.

Von den zu untersuchenden Substanzen wurden die Testlösungen wie folgt hergestellt: Von den Ausgangsstoffen wurden je nach Löslichkeit wässrige oder alkoholische Lösungen bereitet und darin die Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung gefällt. Diese erhält man durch Lösen von 2.5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in etwa 160 ml rauchender reiner Salzsäure und Auffüllen mit Wasser auf einen Liter. Zu je 20 ml Untersuchungslösung wurden 5 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung und 50 ml 2 N Salzsäure zugegeben und nach 1 Std. Rühren und 15 Std. Kühlstellen der Niederschlag abfiltriert. Nach zweimaliger Umfällung wurden 0.1 g Hydrazon in 10 ml Chloroform gelöst und davon 2 μ l auf die Platten aufgetragen.

Untersuchungen über den Einfluss der Sättigungszeit der Trennkammern auf die R_F -Werte der Substanzen ergaben (Raumtemp. 21° \pm 1.5°), dass die gleichmässigsten Trennungen nach 15 Min. Kammersättigung zu erzielen waren. Die Kammern waren wie allgemein bekannt mit Fließpapier einseitig ausgeschlagen worden. Nach diesen 20 Min. konnten zwei Platten ohne Beeinträchtigung, eine