

ZUR CHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE OPTISCHER AUFHELLER

H. THEIDEL UND G. SCHMITZ

Anwendungstechnische Abteilung/Gr. F., Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen-Bayerwerk (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Oktober 1966)

Die Besonderheiten der analytischen Prüfung von optischen Aufhellern werden schon beim Studium früherer Arbeiten deutlich. SCHLACHTER¹ konnte schon mit Hilfe der Tüpfelanalyse einige dieser Verbindungen identifizieren. KIGER UND BON², LATINÁK³, WANDEL UND TENGLER⁴, KURZ UND SCHUIERER⁵ und BROWN⁶ haben spezielle chromatographische Verfahren vorgeschlagen, um eine jeweils begrenzte Zahl von bestimmten Weisstönern* kennzeichnen zu können. Kürzlich veröffentlichte noch LANTER⁷ seine Vorschläge zur Chromatographie von Weisstönern, offenbar differenziert nach Stilben-, Oxazol-, Imidazol- und Cumarin-Typen.

In einem Vortrag⁸ vor dem VTCC im Jahre 1963 wiesen wir an einer Anzahl von typischen Beispielen nach, dass bei den Derivaten der 4,4'-Diaminostilbendisulfonsäure-(2,2') auch kleinere strukturelle Unterschiede an den chromatographischen Eigenschaften der *trans*- und *cis*-Isomeren dieser Verbindungen erkannt werden können. Inzwischen haben wir versucht, nicht nur die in der Praxis der Textil-, Papier- und Waschmittelindustrie vorkommenden Stilbenaufheller, sondern auch die Weisstöner anderer Konstitutionsklassen (vgl. Tabelle I) zu identifizieren.

Unserer Ansicht nach ist es dazu notwendig, die chromatographischen Eigenschaften unbekannter optischer Aufheller unter Zuhilfenahme mehrerer, möglichst unterschiedlich beschaffener Systeme (Träger/Fliessmittel) kennenzulernen. Durch ein solches "chromatographisches Programm" lassen sich u.E. noch am ehesten analytische Schwierigkeiten beheben, die sonst bei der heute grossen Zahl teilweise sehr ähnlicher Weisstöner zu erwarten sind.

Es ist unsere Gepflogenheit, die Prüfung durch ein orientierendes Chromatogramm z.B. nach dem weiter unten angeführten System A einzuleiten. Die Hinweise daraus ermöglichen es dem erfahrenen Prüfer, durch fortgesetztes, gezieltes Chromatographieren den oder die unbekanntenen Weisstöner näher zu charakterisieren.

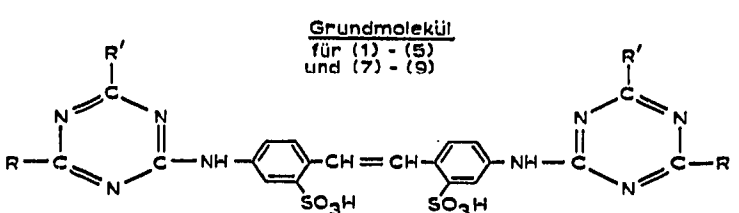
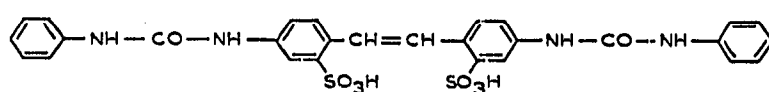
Für diese Vergleichsprüfungen haben wir Modellchromatogramme bekannter Weisstöner hergestellt, von denen einige (vgl. Tabelle I und Fig. 1-7) diskutiert werden. Eine grössere Anzahl ist in Form von Fotos (Aufnahmen im Licht von Osram HQV-500-Lampen, Film Agfa IFF, Filter GG 9 von Schott u.Gen. vor dem Objektiv) nach einem zweckmässigen Schlüssel in einer Kartei geordnet.

Der Praxisfall verlangt meistens eine Kennzeichnung optischer Aufheller auf Fasern, Papier oder anderen Substraten. Aus diesem Grunde haben wir uns auch im Hinblick auf Serienprüfungen bemüht, die Weisstöner unverändert und so rationell

* "Weisstöner" und "optische Aufheller" werden im Sinne ein und desselben Begriffes (optical brightening agent) verwendet.

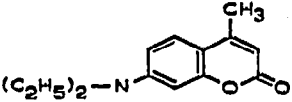
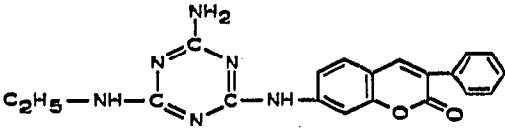
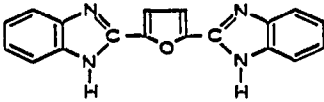
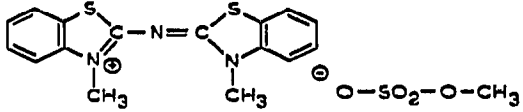
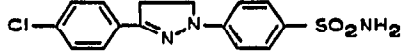
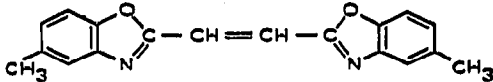
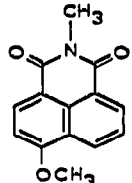
wie möglich vom Prüfgut zu extrahieren (vgl. S. 419). Bei der Chromatographie nach unserer Arbeitsweise zeigt sich dann, dass in der Regel die Chromatogramme dieser Extrakte mit denen übereinstimmen, die mit entsprechenden Weisstönersubstanzen hergestellt werden. Abweichungen hiervon erfordern verständlicherweise einiges analytisches Geschick. Im grossen und ganzen ist aber beim Chromatographieren nur selten mit Störungen z.B. durch mitextrahierte Farbstoffe, Textil- oder Papierhilfsmittel und Elektrolyte zu rechnen.

TABELLE I

 <p style="text-align: center;">Grundmolekül für (1) - (5) und (7) - (9)</p>	
(1)	$\text{R: } \begin{array}{l} \text{--- N ---} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \end{array}$ $\text{R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3\text{H}$
(2)	$\text{R: } \text{--- NH --- CH}_2\text{---CH}_2\text{--- OH}$ $\text{R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_5$
(3)	$\text{R: } \begin{array}{l} \text{--- N ---} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{--- OH} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{--- OH} \end{array}$ $\text{R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_5$
(4)	$\text{R: } \begin{array}{l} \text{--- N ---} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{--- OH} \end{array}$ $\text{R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_5$
(5)	$\text{R: } \text{--- OCH}_3$ $\text{R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_5$
(6)	
(7)	$\text{R und R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_5$
(8)	$\text{R: } \begin{array}{l} \text{--- N ---} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \end{array}$ $\text{R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3\text{H}$
(9)	$\text{R: } \begin{array}{l} \text{--- N ---} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O} \end{array}$ $\text{R': } \text{--- NH ---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3\text{H}$

(Fortsetzung S. 415)

TABELLE I (Fortsetzung)

(10)	
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

EXPERIMENTELLES

Als die von STAHL⁹ eingeführte Dünnschichttechnik noch nicht bekannt war, haben wir speziell für die substantiven Zelluloseaufheller eine Papierchromatographie entwickelt. Dieses System A (vgl. Fig. 1) besteht aus folgendem:

System A

Als Träger Papier 2045a von Schleicher & Schüll, von uns partiell silikonisiert. Dazu werden die Papierbogen in 0.5 %iger wässriger Verdünnung des Bayer-Siliconierungsmittels S^(R) getaucht, in senkrechter Lage aufgehängt (ohne Nachteil gegenüber der waagerechten), an der Luft trocknen gelassen und zum Glätten gegebenenfalls bei 100° kalandert.

Fliessmittel. Als Fliessmittel wurde gebraucht: Dimethylformamid-*n*-Butanol-Methylalkohol-Ammoniak-Wasser (35:50:10:5:20, Vol. Teile).

Aufsteigende Chromatographie, ca. 16 Std.

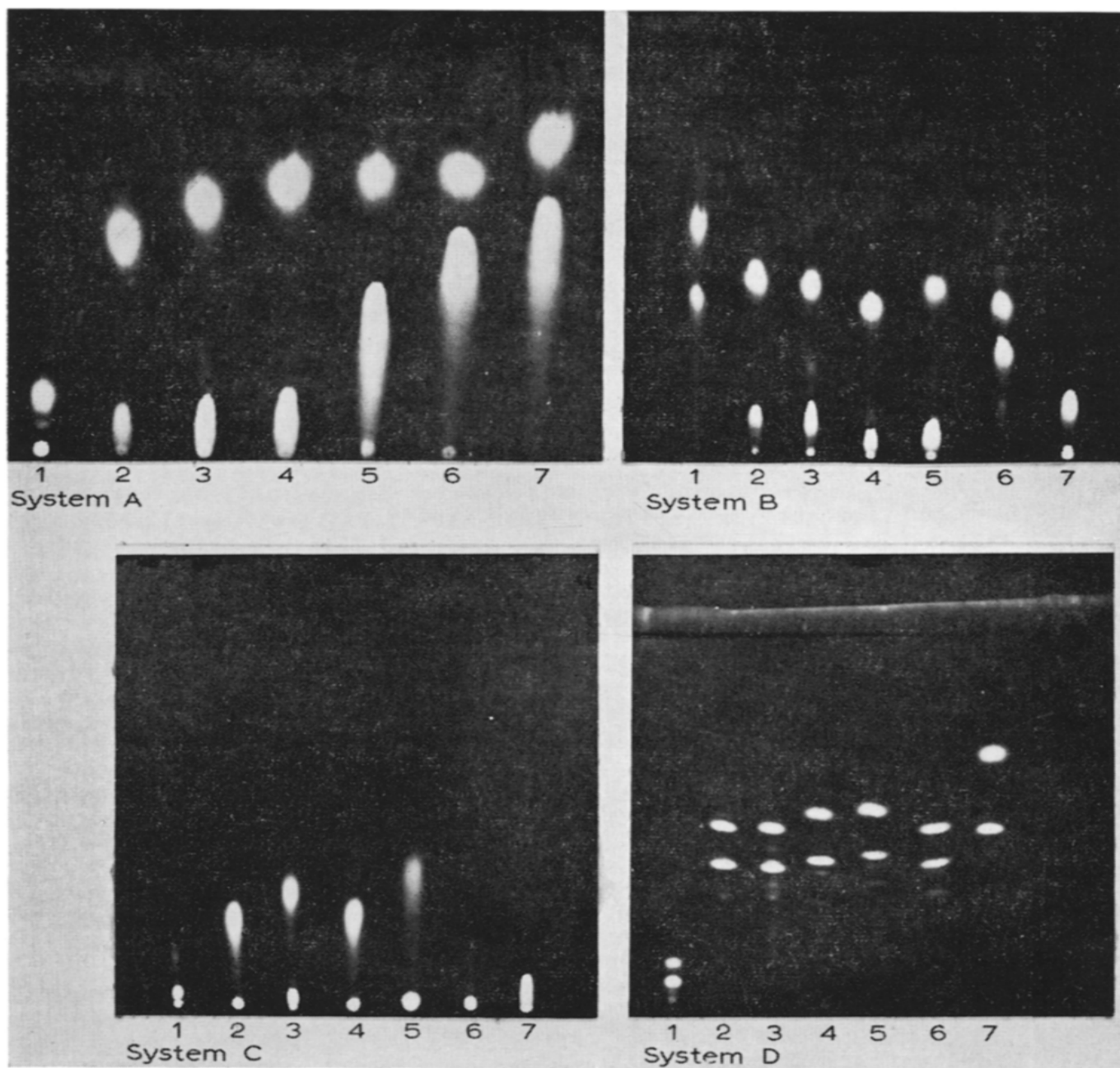


Fig. 1, 2, 3, 4.

Weiter gehören zu unserem Arbeitsprogramm u.a. folgende Dünnschichtverfahren:

System B (vgl. Fig. 2)

Träger: Polyamid "Woelm".

Einstellung des Desaga-Gerätes auf 250 μ .

Trocknung der Platten an der Luft (Abzug!).

Fliessmittel: Methanol-Wasser-Ammoniak (10:1:4, Vol. Teile).

System C (vgl. Fig. 3)

Träger: wie B.

Fliessmittel: Methanol-6 N Salzsäure (10:2, Vol. Teile).

System D (vgl. Fig. 4)

Träger: Kieselgel G nach STAHL.

Einstellung des Desaga-Gerätes auf 250 μ .

Trocknung der Platten an der Luft.

Fliessmittel: *n*-Hexanol-Pyridin-Essigsäureäthylester-Ammoniak-Methanol (5:5:5:5:3, Vol. Teile).

*System E** (vgl. Fig. 5)

Träger: wie D.

Fliessmittel: Benzol-Chloroform (4:6, Vol. Teile).

Laufzeit der Dünnschichtchromatogramme: 1-2 Std.

Reinheitsgrad der verwendeten Lösungsmittel: Ammoniak p.a. D 0.91; Pyridin, wasserfrei, schwefelarm.

Alle übrigen Lösungsmittel in destillierter Form.

Auf den abgebildeten Chromatogrammen der optischen Aufheller vom Stilben- und Oxazolyl-Typ erscheinen jeweils beide isomeren Formen. Dies wurde durch kurzzeitiges Belichten der methanolischen Lösungen vor dem Chromatographieren im Tageslicht oder unter einer Xenonlampe erreicht. Die Kenntnis der Fleckenpositionen von "*trans*" und "*cis*" ist analytisch aufschlussreich und oft unentbehrlich. Lediglich bei der Klärung komplizierter Weisstönergemische wird die unbelichtete Lösung bzw. der im Dunkeln hergestellte Extrakt chromatographiert, die *trans*-Flecken vom Träger eluiert und diese Fraktionen belichtet. Die so entstandenen *cis-trans*-Gemische werden dann in üblicher Weise weiter untersucht. Die Chromatogramme der Weisstöner vom genannten Typ sind in lichtgeschützten Gefäßen hergestellt worden. Auf diese Weise wurde Streifenbildung vermieden, die sonst bei Lichteinfall durch unkontrollierbare gegenseitige Umwandlung der isomeren Formen während des Chromatographierens zustande gekommen wäre. Auch die anderen Chromatogramme sind unter Lichtausschluss entwickelt, um photochemische Zersetzung zu vermeiden.

Wir möchten nun dem Betrachter unserer fotografierten Chromatogramme empfehlen, sich selbst ein Urteil über die analytischen Möglichkeiten zu bilden.

* Dieses System ähnelt dem kürzlich von LANTER⁷ vorgeschlagenen.

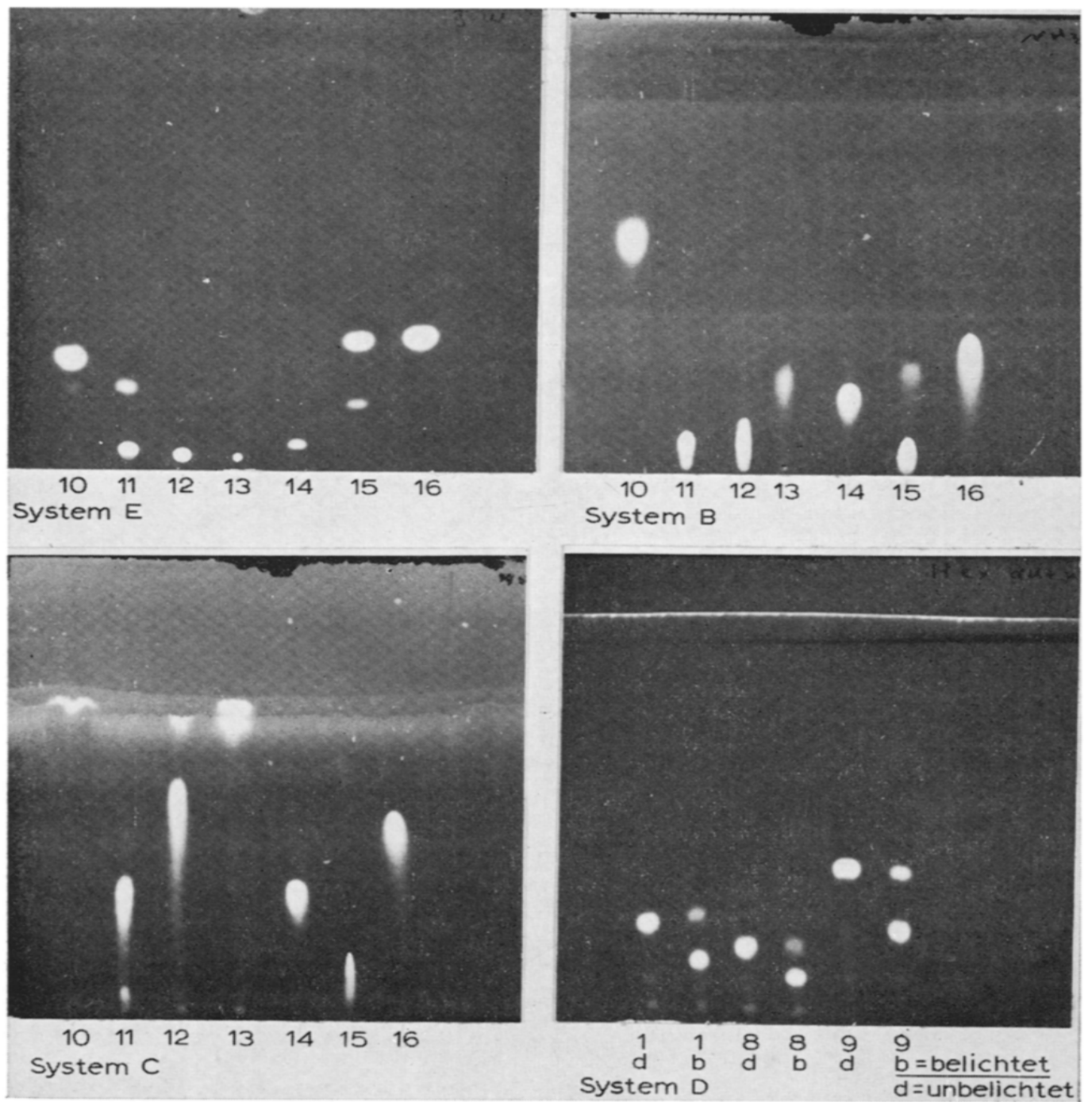


Fig. 5, 6, 7, 8.

Werden beispielsweise die ähnlichen Weisstöner Nr. 2-5 (Fig. 1-4) verglichen, so wird deutlich, dass erst die *Kombination* mehrerer Chromatogramme eine gute Charakterisierung der einzelnen optischen Aufheller erlaubt. Zweifellos sind die verschiedenen Systeme für sich auch recht trennwirksam, aber solche Einzelergebnisse reichen bei der Vielzahl der Weisstöner für eine Klärung nicht aus. Fig. 8 veranschaulicht ein solches Chromatogramm der Verbindungen Nr. 1, 8, 9. Dieses System weist übrigens noch eine Besonderheit auf. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren besitzen hier die *trans*-Formen eine relativ höhere Wanderungsgeschwindigkeit als die *cis*-Isomeren.

Offenbar hat in diesem Fall die Verteilung gegenüber der Adsorption den Vorrang. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass die *cis*-Isomeren nicht fluoreszieren und auf den Chromatogrammen erst sichtbar werden, nachdem sie sich im Licht des ultravioletten Bereichs in die entsprechenden *trans*-Form umgelagert haben⁸.

Wie es üblich ist, haben wir auch die R_F -Werte bestimmt (vgl. Tabelle II), wobei die Flecken jeweils an den Stellen stärkster Fluoreszenz gemessen wurden. Sicherlich können R_F -Werte Hinweise auf gesuchte Verbindungen zulassen. Dennoch halten wir für ausschlaggebend, wie der direkte Vergleich von unbekanntem Weisstöner mit Modellsubstanzen nebeneinander und evtl. in Mischung auf ein und demselben Chromatogramm ausfällt. Dazu ist es auch notwendig, etwa gleiche Mengen der optischen Aufheller zu chromatographieren.

Bei der Untersuchung eines Polyester-Baumwoll-Gewebes, das in unbekannter Weise optisch aufgehellt und zudem mit einem weisstönerhaltigen Waschmittel gewaschen war, fanden wir folgendes (vgl. Fig. 9-12): Neben dem Waschmittelaufheller Nr. 7 konnten der Weisstöner des Polyesteranteils Nr. 15 und der des Baumwollanteils Nr. 1 erkannt werden. Fig. 9 veranschaulicht noch, dass das System A für eine Vororientierung geeignet ist, da die Nichtstilben-Weisstöner hierbei ganz allgemein eine relativ hohe Wanderungsgeschwindigkeit besitzen und meist runde Fleckenformen aufweisen.

Wie anfangs gesagt, kam es bei der Untersuchung dieses Gewebes auch darauf an, die Weisstöner so einfach wie möglich zu extrahieren. In diesem wie in vielen anderen Fällen von Textil- und Papierproben gingen wir wie folgt vor: Die Materialprobe, etwa 500 mg notfalls noch 50 mg, wird in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben mit ca. 50 ml eines geeigneten Extraktionsmittels (vgl. unten) unter dem Abzug zum Sieden erhitzt, eine halbe Stunde stehengelassen, vom Fasermaterial dekantiert, das Lösungsmittel abdestilliert oder ohne Nachteil einfach über Flamme und Asbestdrahtnetz eingeengt, wobei die Dämpfe entzündet werden.

Eine Tüpfelprobe auf Filterpapier lässt im U.V.-Licht erkennen, ob die Konzentration an Weisstöner für die Chromatographie ausreicht. Bei gefärbten Lösungen ist gegebenenfalls ein chromatographischer Vorversuch notwendig.

Als Extraktionsmittel haben sich folgende Gemische bewährt: Monomethyläther des Äthylenglykols-Ammoniak (0,91) (70:30 Vol. Teile); Pyridin-Wasser (1:1 Vol. Teile). Letzteres ist zwar recht wirksam, aber nicht so universell verwendbar wie das zuerst genannte Gemisch.

Die Prüfung von optischen Aufhellern in Waschmitteln erfolgt entweder nach einer Kaltextraktion mit Methanol, oder es werden zunächst "Ausfärbungen" auf Baumwollnessel und Polyamidgewebe hergestellt und diese Muster dann in der angegebenen Weise extrahiert.

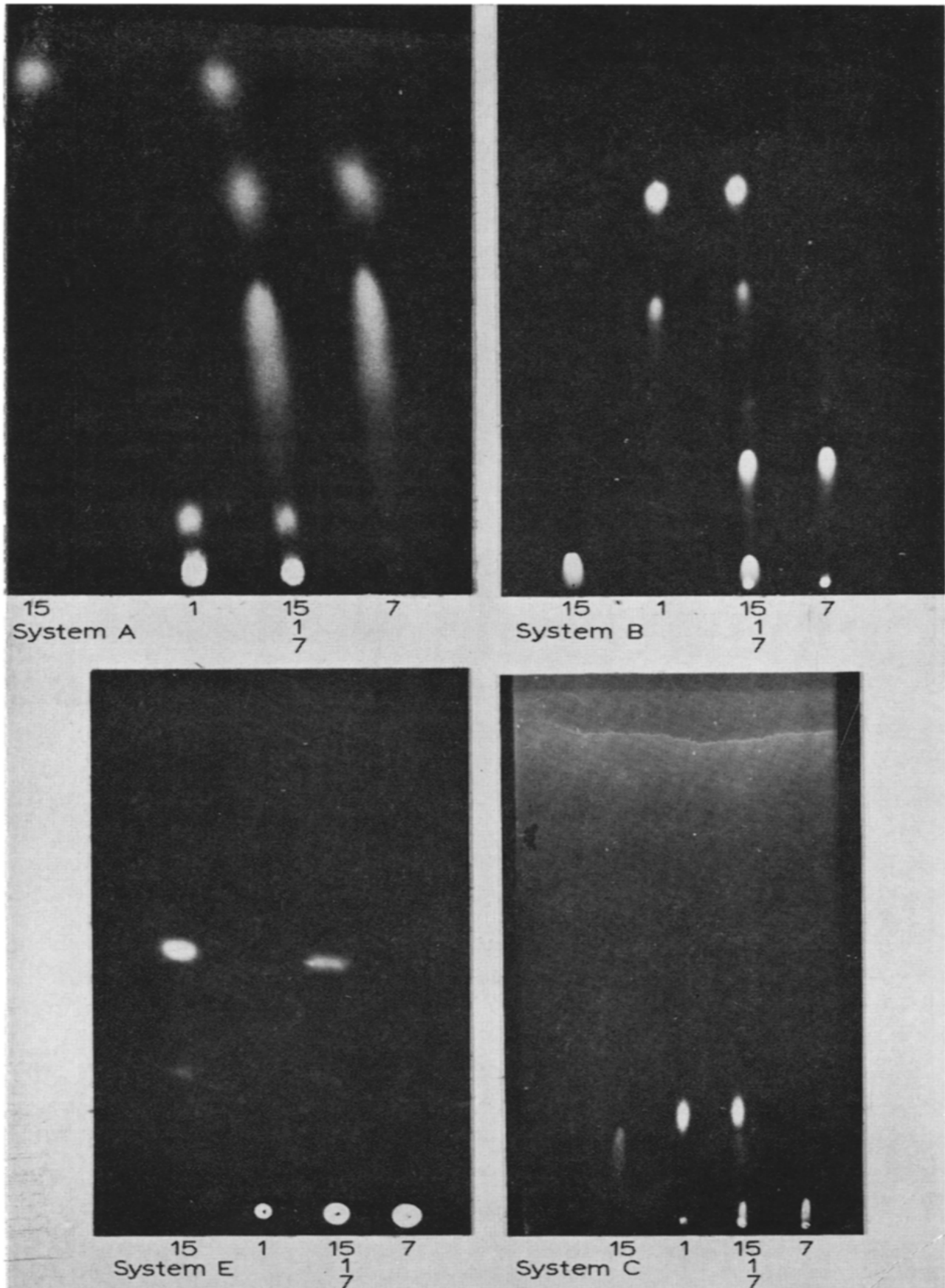


Fig. 9, 10, 11, 12. :

TABELLE II

Weisstöner	System				
	A	B	C	D	E
1 <i>trans</i>	0	0.47	0	0.05	—
<i>cis</i>	0.15	0.68	0.03	0.10	—
2 <i>trans</i>	0.09	0.12	0	0.35	—
<i>cis</i>	0.56	0.53	0.25	0.45	—
3 <i>trans</i>	0.07	0.11	0.03	0.35	—
<i>cis</i>	0.64	0.51	0.33	0.45	—
4 <i>trans</i>	0.10	0.04	0	0.36	—
<i>cis</i>	0.67	0.45	0.26	0.48	—
5 <i>trans</i>	0.34	0.07	0	0.38	—
<i>cis</i>	0.68	0.51	0.37	0.49	—
6 <i>trans</i>	0.48	0.31	0	0.35	—
<i>cis</i>	0.68	0.45	0	0.44	—
7 <i>trans</i>	0.54	0	0	0.44	—
<i>cis</i>	0.77	0.16	0.06	0.62	—
10	—	0.62	0.96	—	0.24
11	—	0.05	0.36	—	0.01 0.17
12	—	0.07	0.67 0.91	—	0
13	—	0.24	0.91 0.96	—	0
14	—	0.20	0.38	—	0.04
15 <i>trans</i>	—	0.05	0.14	—	0.14
<i>cis</i>	—	0.26	(0.79)	—	0.29
16	—	0.32	0.58	—	0.29

Bei relativ kleinem Zeit- und geringem Materialaufwand leistet unser einfaches Extraktionsverfahren für die Vorbereitung der qualitativen Analyse das gleiche wie eine Soxhlet-Extraktion, die wir erst für quantitative Bestimmungen verwenden.

DANK

Für eine anregende Diskussion danken wir den Herren Drs. GUND und SCHÖNBERGER. Die Mitarbeit leisteten Frau M. KÜHN und Herr U. KLUTH sowie Herr W. POHLE, der die fotografischen Arbeiten besorgte.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kombination von mehreren chromatographischen Systemen (Träger/Fliessmittel) gestattet eine weitgehende analytische Klärung opt. Aufheller in Substanz, auf Textilmaterial oder Papier.

Hierzu werden experimentelle Einzelheiten angegeben, eine Anzahl fotografierter Modellchromatogramme von sechzehn ausgewählten Weisstönern und ein Praxisbeispiel diskutiert.

SUMMARY

The combination of several different chromatography systems (supports/solvents) allows conclusive detection of optical brightening agents as such, on textile material or on paper. Experimental details are specified and a number of photographs of model chromatograms are discussed in which sixteen selected optical brightening agents and one practical demonstration are shown.

LITERATUR

- 1 A. SCHLACHTER, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 56 (1954) 9.
- 2 J. KIGER UND R. BON, *Ann. Pharm. Franc.*, 18 (1960) 853.
- 3 J. LANITÁK, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 482.
- 4 M. WANDEL UND H. TENGLER, *Färberkalender 1965*, S. 64.
- 5 J. KURZ UND M. SCHUIERER, Referat in *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 11 (1965) 891.
- 6 J. C. BROWN, *J. Soc. Dyers Colourists*, 80 (1964) 4 und 194.
- 7 J. LANTER, *J. Soc. Dyers Colourists*, 82 (1966) 125.
- 8 H. THEIDEL, *Melliand Textilber.*, 45 (1964) 514.
- 9 E. STAHL, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 646.

J. Chromatog., 27 (1967) 413-422