

Dünnschicht-Chromatographie von Nitroguanylhydrazonen

Die Abscheidung und Charakterisierung von Carbonylverbindungen erfolgt im allgemeinen in Form schwerlöslicher 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Als Reagens wird eine Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Perchlorsäure benutzt. Es gibt jedoch zahlreiche carbonylhaltige Substanzen, die von den stark sauren Lösungsmitteln angegriffen werden. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde Diäthylenglykoldimethyläther in Gegenwart katalytischer Mengen Säure als Reaktionsmedium empfohlen¹. Ein ebenfalls schonendes Verfahren zur Isolierung von Carbonylverbindungen besteht in der Umsetzung mit N,N'-Nitroaminoguanidin in schwach essigsaurer Lösung²⁻⁴. Dieses Reagens wurde von uns mit Erfolg zur Analytik von Fulvosäurefraktionen benutzt⁵. Für Strukturuntersuchungen komplexer Naturstoffgemische ist vor allem eine vollständige Trennung der gebildeten Nitroguanylhydrazone entscheidend. Es war daher naheliegend, verschiedene Lösungsmittelsysteme und Adsorbentien auf ihre Verwendungsmöglichkeit für die Dünnschicht-Chromatographie zu überprüfen (Tabelle I).

Die Adsorptionsaffinität aromatischer Nitroguanylhydrazone wird unabhängig

TABELLE I

R_F-WERTE DER NITROGUANYLHYDRAZONE

	<i>R_F</i> -Werte × 100						
	Adsorbens* / Laufmittel**						
	<i>M</i> 1	<i>A</i> 2	<i>M</i> 3	<i>M</i> 4	<i>A</i> 5	<i>A</i> 6	<i>A</i> 7
Benzaldehyd	27	56	44	64	46	61	57
Salicylaldehyd	15	25	13	43	13	24	32
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	17	19	12	40	18	27	25
Protocatechualdehyd	0	7	0	5	0	0	0
Anisaldehyd	35	68	26	60	62	65	61
Veratrumaldehyd	30	64	21	56	65	65	59
Vanillin	10	35	9	31	18	27	18
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	39	59	33	67	44	48	46
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd	22	59	6	58	38	57	59
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	23	66	10	63	59	69	65
Zimtaldehyd	35	65	57	69	54	70	63
Acetophenon	45	84	60	73	60	71	56
3,4-Dihydroxyacetophenon	4	12	0	8	0	0	0
<i>p</i> -Methoxyacetophenon	37	76	37	67	68	67	67
2-Hydroxy-4-methoxyacetophenon	19	62	16	52	77	78	68
4-Hydroxy-2-methoxyacetophenon	44	52	69	83	61	67	53
Acetovanillon	15	43	14	38	29	47	28
<i>p</i> -Methylacetophenon	42	80	61	73	37	71	50
3,4-Dihydroxypropiophenon	4	15	0	8	0	0	0
Benzophenon	50	87	63	70	36	54	48
Cyclohexanon	57	71	67	76	50	40	30

* Adsorbens: A = Aluminiumoxid D; M = Magnesiumsilikat.

** Laufmittel: 1 = Essigester-Aceton (5:1); 2 = Benzol-Dioxan-Eisessig (90:25:4); 3 = Chloroform-Isoamylalkohol-Eisessig (70:30:3); 4 = Aceton-*n*-Propanol (1:1); 5 = Chloroform-Diäthylamin (9:1); 6 = Chloroform-Aceton-Diäthylamin (5:4:1); 7 = Essigester-Diäthylamin (9:1).

vom Adsorbens und Laufmittel durch die zunehmende Zahl an Hydroxylgruppen erheblich vergrößert. Methoxygruppen können die R_F -Werte sowohl verringern als auch erhöhen, führen jedoch bei hydroxylhaltigen Verbindungen in *o*- und *p*-Stellung zur Ketonhydrazongruppierung stets zu einer Abnahme der Adsorption. C-Methylgruppen sind ohne wesentlichen Einfluss auf das chromatographische Verhalten. Nitroguanylhydrazone von Aldehyden zeigen gegenüber denen von Ketonen eine grössere Adsorptionsaffinität. Der Austausch der am Benzolkern substituierten Aldehydfunktion gegen die $O=CH-CH=CH-$ Gruppierung führt zu grösseren R_F -Werten.

Methodik

Für die Herstellung der Dünnschichtplatten (20 × 20 cm) werden Aluminiumoxid D (Chemiewerk Greiz-Döhlau) bzw. Magnesiumsilikat "Woelm" benutzt. Bei Verwendung von Kieselgel als Adsorbens sind die Trenneffekte gering. Die Platten beschichtet man manuell mit 12 g Aluminiumoxid in 14 ml Wasser oder 5 g Magnesiumsilikat in 15 ml Wasser nach der von LEES UND DE MURIA⁶ angegebenen Methode und aktiviert anschliessend 30 Min. bei 120°. Die Nitroguanylhydrazone werden in 0.1-proz. dimethylformamidhaltiger Lösung aufgetragen und bei Kammer-sättigung bis zu einer Laufhöhe von 13 cm chromatographiert. Zur Detektion verwendet man Rhodamin B⁷ im U.V.-Licht. Falls die ursprünglichen Carbonylverbindungen säurestabil sind, können die Platten mit 20-proz. HCl intensiv besprüht und anschliessend 20 Min. auf 120° erhitzt werden. Dabei erfolgt hydrolytische Spaltung unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen, die sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin anfärben lassen.

Institut für Organische Chemie an der
Bergakademie Freiberg/Sa. (Deutschland)

WOLFGANG WILDENHAIN
GÜNTER HENSEKE

- 1 H. J. SHINE, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 252, 1790.
- 2 W. F. WHITMORE, A. J. REVUKAS UND G. B. L. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 706.
- 3 G. B. L. SMITH UND E. P. SHOUB, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2077.
- 4 R. A. HENRY UND G. B. L. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 278.
- 5 W. WILDENHAIN UND G. HENSEKE, *Z. Chem.*, 5 (1965) 457.
- 6 T. M. LEES UND P. J. DE MURIA, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 108.
- 7 E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.

Eingegangen den 3. November 1966

J. Chromatog., 28 (1967) 468-469

The detection of thiram by thin layer chromatography

During work involving the wheat coleoptile straight growth bioassay, it was found necessary to test the wheat seed for the presence of the fungicide Thiram, bis(dimethylthiocarbamoyl) disulphide. Chloroform washings of the seed and Thiram standards in chloroform were spotted on to thin layers of Silica Gel G, developed in methanol-water (1:1) in an S chamber¹ and sprayed with a sodium azide and iodine solution (3 g sodium azide in 100 ml 0.1 N iodine)². The decolorization of the spray by spots containing Thiram was temporary but clear enough to warrant further investigations of sensitivity.

J. Chromatog., 28 (1967) 469-470