

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG ORGANISCHER SULFOXIDE UND DINITROTHIOÄTHER. EINIGE BEMERKUNGEN ZUR REPRODUZIERBARKEIT UND ZUM STRUKTUREINFLUSS

II. MITT. TRENNUNG VON SULFOXIDGEMISCHEN MITTELS EIN- UND ZWEIDIMENSIONALER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

H. W. PRINZLER, H. TAUCHMANN UND C. TZSCHARNKE

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer", Institut für Petrochemie, Leuna-Merseburg, 42 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 5. September 1966)

Sulfoxide sind von ihren korrespondierenden Sulfiden und Sulfonen von ERTEL UND HORNER¹ auf Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel, TEPPKE² in einem zweidimensionalen Verfahren und neuerdings von FISHBEIN UND FAWKES³ dünn-schichtchromatographisch mit Erfolg getrennt worden. Letztere Autoren geben Toluol-Äthylacetat sowie Benzol-Aceton als Elutionsmittel an.

Wir untersuchten das chromatographische Verhalten einiger repräsentativer Vertreter homologer Reihen der *n*-Alkyl- sowie *n*-Alkylarylsulfoxide an Aluminiumoxid.

ADSORPTIONSCHROMATOGRAPHIE SYMMETRISCHER UND ASYMMETRISCHER *n*-ALKYL-SOWIE DER PHENYL-*n*-ALKYLSULFOXIDE

Wie aus unserem 1. Beitrag⁴ hervorging, erwies sich für die Reproduzierbarkeit adsorptionschromatographisch erhaltener Retentionswerte von Sulfoxiden (Elutionsmittel Benzol-Methanol) eine Vorklimatisierung des Adsorbens bei 20–40 % relativer Feuchte (r.F.) als günstig. Wir führten daher alle unten beschriebenen adsorptionschromatographischen Trennungen mit bei ca. 40 % r. F. klimatisierten DC-Platten durch. — Die Schichtdicke betrug in allen Fällen ungefähr 0.4 mm, die Laufstrecke 10 cm. Entwickelt wurde aufsteigend bei einem Neigungswinkel von 65°; die Detektion erfolgte mit 0.5 %iger wässriger Permanganatlösung (helle Flecken durch Reduktion).

Obzwar eine Mehrfachentwicklung mit Benzol-Methanol als Laufmittel eine Verbesserung bringt⁵, erweisen sich Benzol-Pyridin (Vol.verh. 20:1) und Dioxan⁶ für die dünn-schichtchromatographische Trennung niedermolekularer Sulfoxide homologer Reihen als geeigneter.

Bei dem Fließmittelgemisch trat während der Elution eine sichtbare Entmischung ein. Da sämtliche Substanzen unterhalb der 2. Front wanderten, wurden die R_F -Werte auf diese β -Front bezogen. Die Substanzflecke sind ebenso wie mit Benzol-Methanol als Fließmittel durch die Gradientenwirkung des Gemisches recht klein und scharf begrenzt.

Tabelle I gibt die R_F -Werte mit dem jeweiligen Schwankungsbereich einiger

TABELLE I

 R_F -WERTE DER DIALKYLSULFOXIDE UND PHENYL-*n*-ALKYLSULFOXIDEStationäre Phase: Al₂O₃-D; mobile Phase: Benzol-Pyridin 20:1.

Sulfoxid	$\overline{R_F}(\beta)$	S_{R_F}
Dimethyl-	0.06	0.023
Di- <i>n</i> -butyl-	0.36	0.018
Di- <i>n</i> -hexyl-	0.48	0.015
Di- <i>n</i> -oktyl-	0.62	0.014
Di- <i>n</i> -dodecyl-	0.77	0.019
Phenylmethyl-	0.41	0.013
Phenyläthyl-	0.56	0.016
Phenyl- <i>n</i> -butyl-	0.79	0.014
Phenyl- <i>n</i> -hexyl-	0.88	0.019
Phenyl- <i>n</i> -decyl-	0.94	0.018

$$S_{R_F} = \sqrt{\frac{\sum (R_{F(k)} - \overline{R_{F(k)}})^2}{n - 1}}$$

 n = Anzahl der Messungen; $R_{F(k)}$ = R_F -Wert der Einzelmessung.

TABELLE II

 R_F -WERTE ASYMMETRISCHER ALKYLSULFOXIDE AUF Al₂O₃-D

Mobile Phase	Dioxan		Essigester		Benzol-Pyridin (20:1)
	$\overline{R_F}$	S_{R_F}	R_F	S_{R_F}	
Sulfoxid					
Dimethyl-	0.29	0.0	0.17	0.008	0.06
Methyl-äthyl-	0.39	0.018	0.22	0.022	
Methyl- <i>n</i> -propyl-	0.51	0.023	0.29	0.002	
Methyl- <i>n</i> -butyl-	0.60	0.005	0.35	0.008	0.23
Methyl- <i>n</i> -hexyl-	0.69	0.015	0.40	0.010	0.25*
Methyl- <i>n</i> -dodecyl-	0.72	0.014	0.44	0.009	0.27
Diäthyl-	0.57	0.008	0.35	0.002	—
Äthyl- <i>n</i> -butyl-	0.75	0.016	0.50	0.027	—
Äthyl- <i>n</i> -hexyl-	0.82	0.013	0.59	0.025	0.54**

* Methyl-*n*-oktylsulfoxid.** Äthyl-*n*-oktylsulfoxid.

symmetrischer Dialkylsulfoxide und Phenyl-*n*-alkylsulfoxide mit Benzol-Pyridin als Laufmittel an. In Tabelle II sind die R_F -Werte von unsymmetrischen *n*-Alkylsulfoxiden mit Benzol-Pyridin (20:1), Essigester und Dioxan als mobiler Phase angeführt.

Aus den Tabellen I und II folgt, dass die Trennung der höhermolekularen Homologen adsorptiv nur unvollkommen gelingt. Hier führte die Verteilungschromatographie zum Erfolg.

VERTEILUNGS-DC (UMGEKEHRTE PHASE) IN HOMOLOGEN REIHEN DER *n*-ALKYL- SOWIE ARYL-*n*-ALKYLSULFOXIDE

Als Hydrophobiermittel wurden Cetan, Methylsilikonöl, Methylphenylsilikonöl, Trikresylphosphat, Phthalsäure-di-3,5,5-trimethylester, β,β' -Oxypropionitril und Dinonylphthalat (DNP) verwendet, wobei die Imprägnierung der Schicht mit letzterem in Form einer 5 %igen acetoneischen Lösung die besten Ergebnisse lieferte. Als mobile Phase erwies sich ein Methanol-Wasser-Pyridingemisch (Vol.Verh. 5:1:1) als geeignet.

In den Tabellen III und IV sind die erhaltenen R_F -Werte angeführt. Die Reproduzierbarkeit erwies sich als gut.

TABELLE III

R_F -WERTE SYMMETRISCHER *n*-ALKYLSULFOXIDE SOWIE DER PHENYL-*n*-ALKYLSULFOXIDE
Stationäre Phase: Al_2O_3 -D/DNP; mobile Phase: Methanol-Wasser-Pyridin (5:1:1).

Sulfoxid	$\overline{R_F}$	S_{R_F}
Dimethyl-	0.93	0.024
Di- <i>n</i> -butyl-	0.91	0.020
Di- <i>n</i> -hexyl-	0.82	0.015
Di- <i>n</i> -oktyl-	0.64	0.015
Di- <i>n</i> -dodecyl	0.24	0.017
Phenyl-methyl-	0.93	0.015
Phenyl-äthyl-	0.91	0.017
Phenyl- <i>n</i> -butyl-	0.88	0.011
Phenyl- <i>n</i> -hexyl-	0.82	0.020
Phenyl- <i>n</i> -decyl-	0.62	0.010

TABELLE IV

R_F -WERTE EINIGER ASYMMETRISCHER *n*-ALKYLSULFOXIDE
Stationäre Phase: Al_2O_3 -D/DNP; mobile Phase: Methanol-Wasser-Pyridin (5:1:1).

Sulfoxid	R_F	S_{R_F}
Methyl- <i>n</i> -butyl-	0.90	0.023
Methyl- <i>n</i> -oktyl-	0.86	0.017
Methyl- <i>n</i> -dodecyl-	0.80	0.025
Oktyl- <i>n</i> -äthyl-	0.84	0.026
Oktyl- <i>n</i> -hexyl-	0.76	0.013
Oktyl- <i>n</i> -dodecyl-	0.38	0.018

ZWEIDIMENSIONALE DC

Wie oben beschrieben kann ein komplexes Sulfoxidgemisch weder adsorptions- noch verteilungschromatographisch restlos getrennt werden; kombiniert man jedoch beide Arbeitsweisen, so ist dies weitgehendst möglich.

Fig. 1 und 2 veranschaulichen dies an Hand der Trennung der Oktyl-*n*-alkyl- und Methyl-*n*-alkylsulfoxide sowie der Phenyl-*n*-alkyl-sulfoxide. In Fig. 2 kommt gleichzeitig die gute Trennmöglichkeit von den korrespondierenden Sulfiden zum Ausdruck.

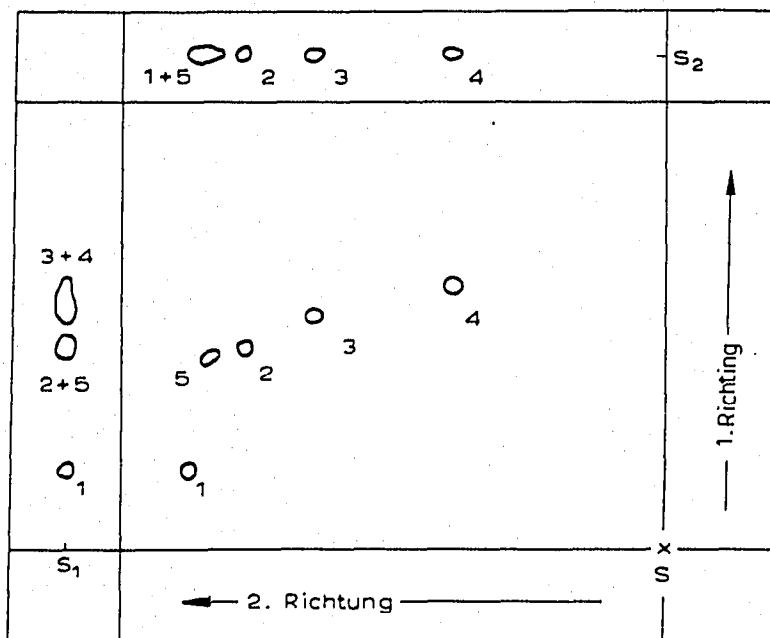


Fig. 1. Zweidimensionale Trennung in der Reihe der *n*-Oktyl-alkylsulfoxide. Stationäre Phase: Al_2O_3 -D/DNP; mobile Phase: 1. Richtung: Benzol-Pyridin (20:1); 2. Richtung: Methanol-Wasser-Pyridin (5:1:1). (1) Oktylmethylsulfoxid; (2) Oktyl-*n*-hexylsulfoxid; (3) Oktyl-*n*-oktylsulfoxid; (4) Oktyl-*n*-dodecylsulfoxid; (5) Oktyl-*n*-äthylsulfoxid.

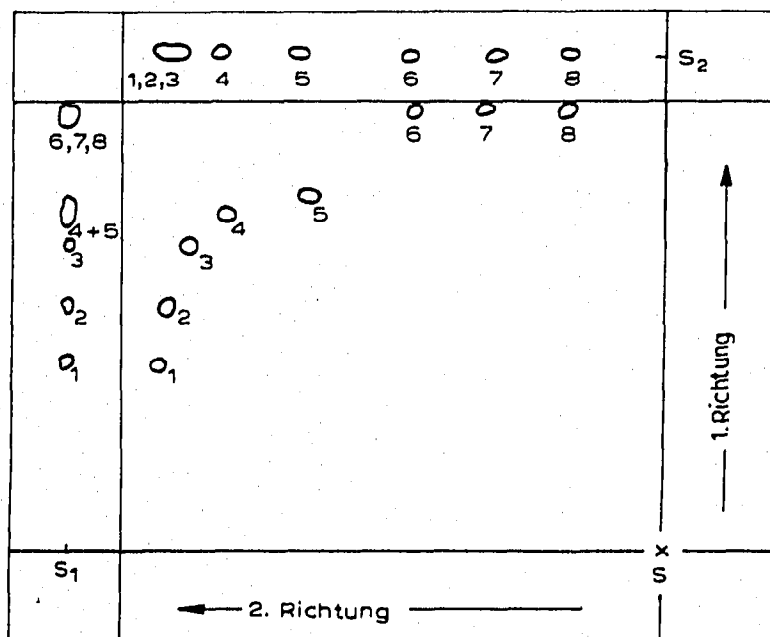


Fig. 2. Zweidimensionale Trennung der Phenyl-*n*-alkylsulfoxide und ihrer Sulfide. Bedingungen wie Fig. 1. (1) Phenylmethylsulfoxid; (2) Phenyläthylsulfoxid; (3) Phenylbutylsulfoxid; (4) Phenylhexylsulfoxid; (5) Phenyldecylsulfoxid; (6) Phenylbutylsulfid; (7) Phenylhexylsulfid; (8) Phenyldecylsulfid.

Das Gemisch wurde im Punkt S aufgetragen; S_1 und S_2 sind die Vergleichs-Starts für die jeweilige Richtung. Zunächst wurde adsorptiv mit Benzol-Pyridin (20:1) eluiert. Nach einer kurzen Zwischentrocknung wurde die Schicht mit DNP imprägniert und im Winkel von 90° zur ersten Richtung mit Methanol-Wasser-Pyridin erneut eluiert.

DISKUSSION

Obzwar sich die permanenten Dipolmomente der symmetrischen Dialkylsulfoxide nur unwesentlich unterscheiden (alternierend in der "homologen" Reihe!)⁷, ist adsorptiv — natürlich abhängig von der jeweiligen mobilen Phase — eine dünn-schichtchromatographische Trennung der niederen Homologen möglich. So gelingt mit Benzol-Methanol als Laufmittel eine Trennung der symmetrischen Dialkylsulfoxide nur bis zum Di-*n*-pentylsulfoxid⁴, während mit Benzol-Pyridin dieselbe noch bis zum Di-*n*-nonylsulfoxid möglich ist. Die Phenyl-*n*-alkylsulfoxide lassen sich mit Benzol-Methanol nicht ($R_F > 0.60$), wohl aber mit einem Benzol-Pyridingemisch bis zum Phenylhexylsulfid trennen (Fig. 2). Dioxan erweist sich vor allem für die asymmetrischen *n*-Alkylsulfoxide als recht brauchbares Elutionsmittel, jedoch ist ab Hexylmethyl(äthyl)sulfoxid eine Trennung nicht mehr möglich.

Auch in anderen homologen Reihen (z.B. der Dinitrophenylthioäther) gelingt adsorptiv nur eine Trennung der kurzkettigen Verbindungen. Diese Feststellung traf schon MANGOLD⁸ für die Dinitrophenylderivate primärer Amine.

Hier wird die polarisierende Wirkung der stationären Phase deutlich, denn mit wachsender Kettenlänge dürften die Unterschiede in der Polarisierbarkeit zwischen den aufeinanderfolgenden Homologen abnehmen und folglich nur die ersten Glieder der homologen Reihen adsorptiv mit Erfolg getrennt werden können.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die Sulfone, die gegenüber den Sulfoxiden ein weit höheres Dipolmoment aufweisen, schwächer als ihre korrespondierenden Sulfoxide adsorbiert werden⁵. Auch hier möchten wir die unterschiedliche Polarisierbarkeit für den offensichtlich verschiedenen Mechanismus der Adsorption verantwortlich machen.

Verteilungschromatographisch gelingt an DNP eine Trennung der Sulfoxide mit einer Gesamt-Kohlenstoffzahl > 12 innerhalb der homologen Reihen mit Methanol-Wasser-Pyridin als Laufmittel, ausgenommen sind hiervon die Methyl- und die Äthyl-*n*-alkylsulfoxide. Ferner dürften die R_F -Werte der langkettigen *n*-Alkylsulfoxide im wesentlichen nur von der C-Zahl und nicht oder nur wenig von der unterschiedlichen Grösse der Alkylreste abhängen. (So haben z.B. Oktyl-*n*-hexyl- (0.76) und Di-*n*-heptylsulfoxid (interpol. 0.74) fast gleiche R_F -Werte.)

Überall dort, wo eine destillative oder extraktive grobe Fraktionierung schwierig ist (Arbeiten mit geringen Substanzmengen), gewinnt die dünn-schichtchromatographische Trennmöglichkeit von Gemischen, die kurz- und langkettige Verbindungstypen enthalten, an Bedeutung. — Die Kombination der Adsorptions- mit der Verteilungschromatographie im zweidimensionalen Trennverfahren, deren Vorteile schon KAUFMANN und Mitarbeiter⁹ erkannten, ermöglicht die Analyse solcher Gemische.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, gelingt adsorptiv in der Reihe der Oktyl-*n*-alkylsulfoxide mit Benzol-Pyridin die Trennung der Methyl- und Äthylverbindung (verteilungschromatographisch nicht möglich), während in der 2. Richtung durch

Verteilung die Verbindungen ab Pentyl-oktylsulfoxid getrennt werden können. Die Phenylalkylsulfoxide lassen sich adsorptiv bis zum Phenylhexylsulfoxid (1. Richtung) und von hier ab verteilungschromatographisch (2. Richtung) trennen (Fig. 2).

Oft genügt jedoch ein Laufmittel zur Charakterisierung einer Verbindung nicht. Ebenso sind Kombinationen verschiedener Laufmittel im zweidimensionalen Verfahren angebracht.

Liegen z.B. Dialkylsulfoxide, Methyl-*n*-alkyl- und Äthyl-*n*-alkylsulfoxide sowie Phenyl-*n*-alkylsulfoxide nebeneinander vor, so könnte man mit Benzol-Methanol zunächst letztere abtrennen. In der zweiten Dimension kann man adsorptiv die kurz-kettigen und zum anderen verteilungschromatographisch die langkettigen Verbindungen trennen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die R_F -Werte repräsentativer Vertreter der Dialkyl-, Methylalkyl-, Äthylalkyl- sowie der Phenylalkylsulfoxide auf Aluminiumoxid wurden für verschiedene Laufmittel bestimmt. Benzol-Pyridin (20:1) und Dioxan erwiesen sich für adsorptive Trennungen, Methanol-Wasser-Pyridin (5:1:1) zur Trennung langkettiger Verbindungen mittels Verteilungschromatographie (stationäre Phase Dinonylphthalat) am geeignetsten. Durch Anwendung zweidimensionaler Verfahren ist eine Identifizierung der Verbindungen eines komplexen Sulfoxidgemisches weitgehendst möglich.

SUMMARY

The R_F values of representative dialkyl, methyl alkyl, ethyl alkyl, and phenyl alkyl sulphoxides were determined on aluminium oxide for various eluants. It was found that benzene-pyridine (20:1) and dioxane were most suitable for adsorption chromatography, while for the separation of long-chain compounds by partition chromatography (stationary phase dinonyl phthalate) a mixture of methanol-water-pyridine (5:1:1) could best be used. By using a two-dimensional procedure, the identification of the components of a complex mixture of sulphoxides is largely possible.

LITERATUR

- 1 H. ERTEL UND L. HORNER, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 268.
- 2 M. TEPPKE, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Merseburg, 1964.
- 3 L. FISHBEIN UND J. FAWKES, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 323.
- 4 H. W. PRINZLER UND H. TAUCHMANN, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 142.
- 5 H. W. PRINZLER, D. PAPE, H. TAUCHMANN, M. TEPPKE UND C. TZSCHARNKE, *Ropa a Uhlie*, 8 (16) (1966) 13.
- 6 H. BURAU, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Merseburg, 1966.
- 7 C. W. N. CUMPER, J. F. READ UND A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5323.
- 8 K. MANGOLD in E. STAHL *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, 1962, S. 108.
- 9 H. P. KAUFMANN UND Z. MAKUS, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 62 (1960) 1014.