

CHROM. 3695

TAS, ein Thermomikro-Abtrenn- und Applikationsverfahren gekoppelt mit der Dünnschicht-Chromatographie

Viele organische und anorganische Substanzen sind bei höherer Temperatur flüchtig. Sie lassen sich auf diesem Wege einfach und schnell von nichtflüchtigen Stoffen abtrennen. Beim TAS-Verfahren bringt man die zu untersuchende Probe in eine Glaspatrone, deren eines Ende zu einer Kapillare verjüngt ist. Die gefüllte Patrone wird dann in den bereits auf eine bestimmte Temperatur erhitzten TAS-Ofen (Fig. 1 und 2) eingeschoben. Die flüchtigen Substanzen gelangen nun direkt auf die

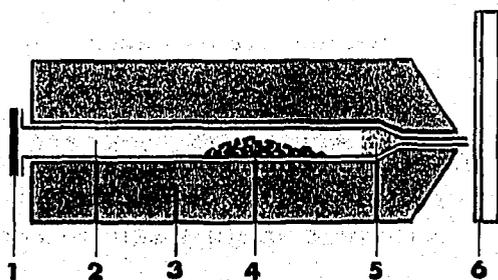


Fig. 1. Schemazeichnung des TAS-Ofens im Längsschnitt mit Patrone und DC-Platte. 1 = Abdichtung; 2 = Glaspatrone; 3 = Heizblock (Ofen); 4 = Probe; 5 = Glaswolle; 6 = DC-Schicht.

davor gehaltene DC-Platte. Der Aufdampfvorgang beträgt je nach Substanz nur 15–90 Sek. und die Startpunkte sind scharf ausgebildet.

Man umgeht auf diese Weise eine zeitraubende Herauslösung der Substanzen durch Extraktion mit Lösungsmitteln und anschließendem Einengen und Auftragen mit Pipette. Die Thermomikro-Abtrennung lässt sich auch stufenweise oder kontinuierlich bei verschiedenen hoher Temperatur durchführen. Die DC-Platte wird dabei schrittweise in einer Richtung verschoben. Man kann so eine weitere Vorfraktionierung erreichen.

Das TAS-Verfahren eröffnet zahlreiche weitere Möglichkeiten. Einige sind in der Fig. 3 schematisch zusammengestellt. So kann z.B. durch eine Zusatzfüllung der Patrone mit Kieselgel von bestimmtem Wassergehalt eine Art "Ultramikrodestillation" durchgeführt werden (Fig. 3a). Auch eine "Heissdampfextraktion" ist durch Injektion von einigen Mikrolitern Lösungsmittel möglich (Fig. 3b und 3c).

Ferner ist das Austreiben in Kombination mit einem Inertgasstrom möglich (Fig. 3d).

Die in den Fig. 3e–3h zusammengestellten Techniken sind für jeden, der sich mit Synthese oder Abbau chemischer Substanzen beschäftigt, von Interesse. Auf diesem Wege lassen sich thermische Umlagerungen, Dehydratisierungen, Dehydrierungen, Alkalischmelzen, Zinkstaubdestillationen usw. als Vorversuch durchführen, und das Ergebnis lässt sich direkt anschliessend mittels der DC erkennen. Beachtenswert ist auch die Möglichkeit des direkten Aufdampfens von Substanzen auf Quarzscheiben oder KBr-Presslinge mit dem Ziel der spektroanalytischen Unter-

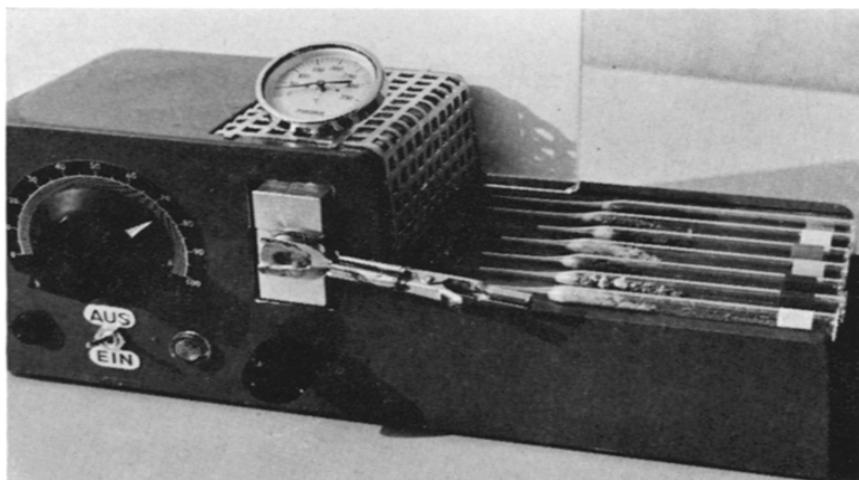


Fig. 2. Komplette TAS-Apparatur, Modell 68 mit eingeschobener Patrone; rechts daneben die nachfolgenden bereits gefüllten Patronen (Fa. Desaga, Heidelberg, D.B.R.).

suchung. Auf normalen Glasplatten im Objektträgerformat lassen sich kristalloptische Identifizierungen ebenso durchführen wie Tüpfelreaktionen usw. Der TAS-Ofen ermöglicht ausserdem die Mikrokugelrohrdestillation bzw. Sublimation im Vakuum zur Schnellreinigung kleiner Substanzproben (Fig. 3i).

Eine weitere Anwendung des TAS-Verfahrens ist die gezielte Niedertemperatur-Pyrolyse ($150-450^{\circ}$) im Mikromassstab in direkter Kopplung mit der DC. Sie kann ebenfalls zur Substanzidentifizierung herangezogen werden. So erhält man z.B. beim TAS-Verfahren von Zuckern und Polysacchariden bei 275° und Erhitzungszeiten

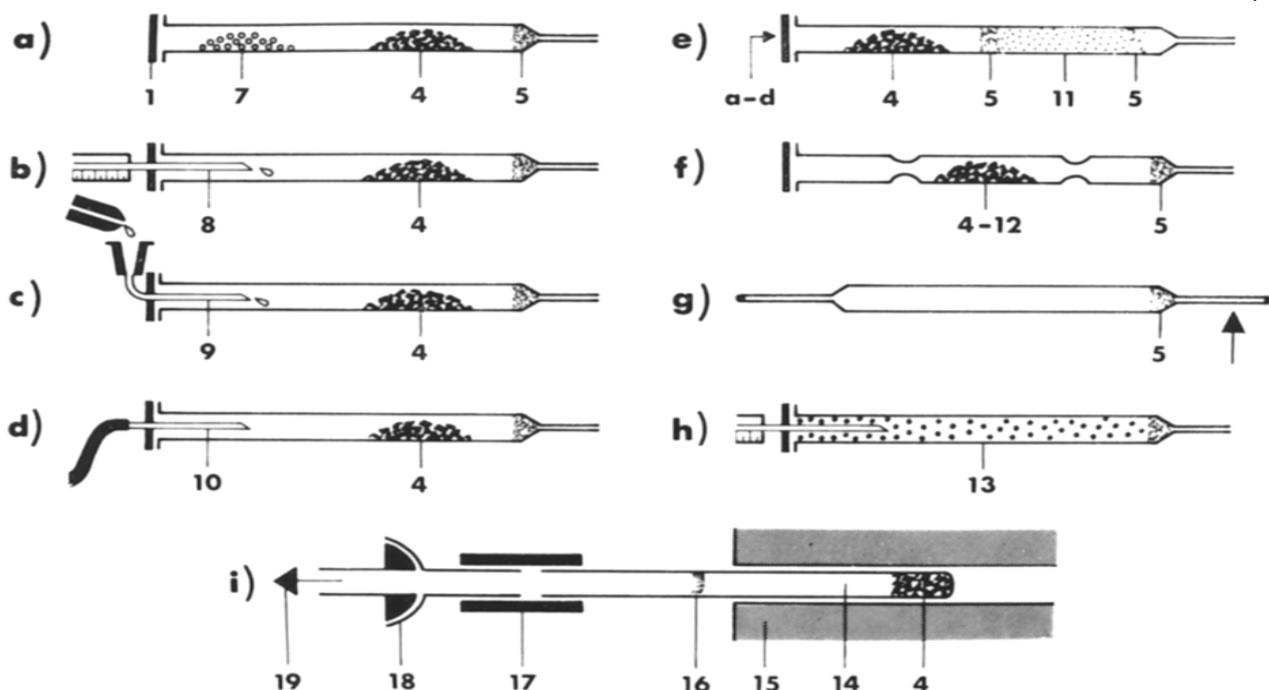


Fig. 3. Die verschiedenen Möglichkeiten der Beschickung und Ausführung der Patronen sowie einige weitere Techniken (Einzelheiten s. Text und ref. 3; Ziffern 1-6 s. Fig. 1).

zwischen 30 und 120 Sek., sowie Einwaagen von 10 mg auf dem Chromatogramm Zonen von Furfural, Hydroximethylfurfural und Furfurylalkohol. Sind Lignine zugegen, wie z. B. bei Holz, Kleie oder Zeitungspapier, so treten nach der Sichtbarmachung zusätzliche Farbzonen beispielsweise vom Coniferylalkohol hervor. Auch bei anderen natürlichen und synthetischen Polymeren ist dieses Verfahren nützlich.

Gerätebeschreibung

Das Kernstück ist der elektrisch aufheizbare Aluminiumblockofen (Fig. 1 und 2) mit einer zentralen Bohrung zur Aufnahme der Patrone und einem Metallrundthermometer. Mittels eines Energiereglers lässt sich die gewünschte Ofentemperatur einstellen. Der Ofen ist in seiner Längsachse über einen Spindeltrieb (Drehknopf unter dem Ofen) um einige Millimeter beweglich. Auf diese Weise lässt sich der Abstand zwischen der Patronenspitze und der Oberfläche der DC-Platte auf den günstigen

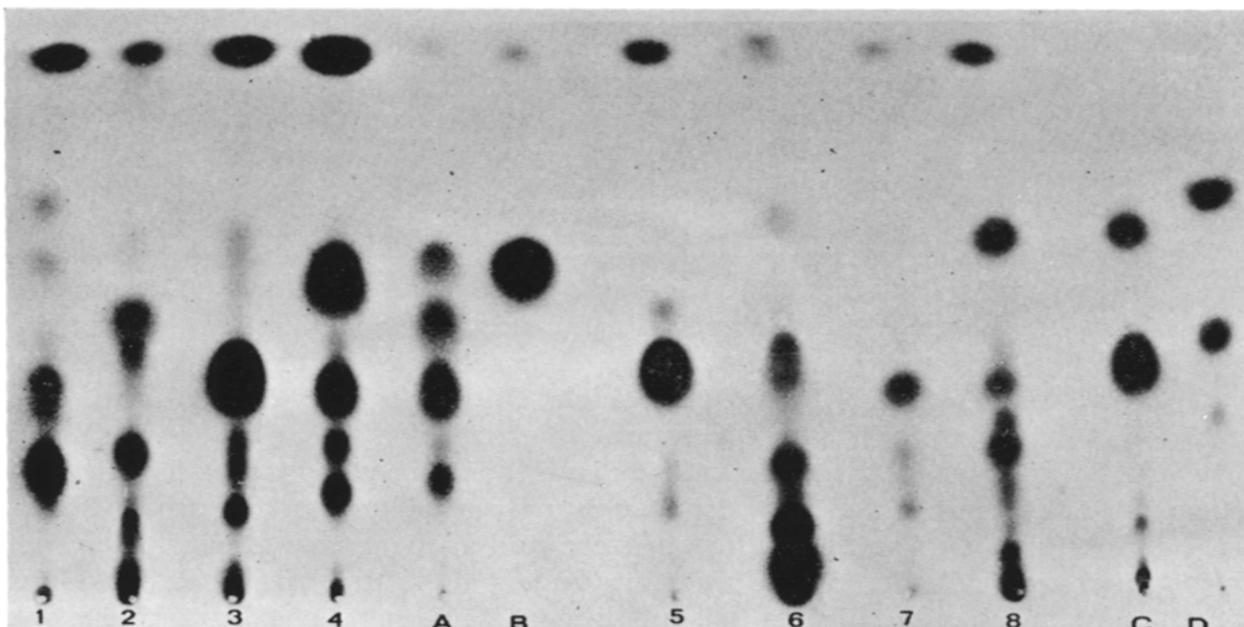


Fig. 4. Dünnschicht-Chromatogramm der flüchtigen Inhaltsstoffe von Labiatenblättern und -blüten nach Direktauftragung mit dem TAS-Verfahren. 1 = Folia Menthae; 2 = Herba Thymi; 3 = Folia Salviae, spanisch; 4 = Folia Salviae, dalmatinisch; 5 = Folia Menthae crispae; 6 = Folia Melissa; 7 = Folia Rosmarini; 8 = Flores Lavandulae. Testlösungen: A = Menthon (hR_F 60), Thymol (hR_F 50), Cineol (hR_F 35), Menthol + Campher (hR_F 20) B = Thujon; C = Linalylacetat (hR_F 60-65), Cineol (hR_F 35-40), Citral (hR_F 35-40); D = Buttergelb (hR_F 65-70), Sudanrot G (hR_F 40-45), Indophenol (hR_F 30).

Abstand von ca. 1 mm einstellen. Ein Projektionsscheinwerfer erleichtert diesen Einstellvorgang wesentlich. An der Rückseite des Gerätes ist eine Führungsschiene und ein Haltearm mit verstellbarer U-Schiene für verschieden grosse Glasplatten vorgesehen. Bei den TAS-Patronen handelt es sich um eine genau dimensionierte Spezialanfertigung aus Geräteglas 50. Der HD-Clip ermöglicht es, die TAS-Patrone mit einer Hand zu verschliessen und auch einen Wechsel bei heisser Patrone. Er garantiert einen dichten Verschluss und ermöglicht das Einstecken von Metallkapillaren, um Gase oder Lösungsmittel in die heisse Patrone einzuführen.

Die Zubehörteile, wie TAS-Patrone, HD-Clip (= Halte- und Dichtungsklammer) und Silikon-Dichtungsscheibchen sind in der Geräteschublade untergebracht. Eine gerillte Ablagefläche macht einen schnellen Wechsel der u.U. heißen Patronen möglich.

Handhabungsbeispiele

(a) *Vorversuch.* Einige Milligramm des unbekanntes Gemisches in ein im Durchmesser genau in die Bohrung des TAS-Ofens passendes Reagenzglaschen füllen und einige Zentimeter tief einstecken. Heizung einschalten und feststellen, in welchem Temperaturbereich sich im kalten Teil des Reagenzglaschens ein Kondensat- oder Sublimatring bildet.

(b) *Hauptversuch.* Substanz in die TAS-Patrone füllen, verschliessen und in den aufgeheizten TAS-Ofen (Temperatur siehe Vorversuch) stecken. Abstand zur DC-Platte auf 1 mm regulieren. Nach der ebenfalls in einem Vorversuch ermittelten Aufdampfzeit (ca. 1 Min.) Patrone herausnehmen und DC-Platte um 1-2 cm verschieben.

(c) *Reihenversuch.* Zunächst alle zu untersuchenden Proben in verschieden markierte Patronen füllen und dann nacheinander die Direktaufgabe nach dem TAS-Verfahren durchführen. Auf eine 20 × 20 cm DC-Platte bringt man etwa acht bis zehn Proben und zwei Vergleichsgemische auf.

Anwendungsmöglichkeiten

Im Bereich der Analytischen Phytochemie wurden an nahezu 30 Drogen mit ätherischen Ölen die Vorteile dieses neuen Verfahrens demonstriert^{1,2}. Aber auch manche Alkaloide, Amine, viele Cumarine, Anthrachinone, Purine, Rauschgifte lassen sich auf diesem Weg direkt der Dünnschicht-Chromatographie zuführen². Das TAS-Verfahren wird, wie orientierende Versuche zeigten, auch auf folgenden Gebieten eine wertvolle Hilfe bringen: Rückstandsanalyse von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, ferner bei der Untersuchung von Kunststoffen und Weichmachern, beim Abtrennen von Holzschutzmitteln und Isolierungsmaterial. Auch die Abtrennung flüchtiger Elemente und Verbindungen aus Mineralproben und aus künstlichen anorganischen Gemischen ist auf diesem Wege möglich. Wertvoll ist das TAS-Verfahren ausserdem zur Reinigung kleiner Substanzmengen und für gezielte Umsetzungen im Mikromassstab.³

*Institut für Pharmakognosie und Analytische Phytochemie
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)*

EGON STAHL

1 E. STAHL UND J. FUCHS, *Deut. Apotheker-Ztg.*, 108 (1968) 1227.

2 E. STAHL, *Vortrag Schweiz. Chem. Ges., Basel, ILMAC, 12. Sept. 1968.*

3 E. STAHL und Mitarbeiter, *Veröffentl. a.a.O.*, im Druck.

Eingegangen den 15. Juli 1968

J. Chromatog., 37 (1968) 99-102