

CHROM. 3777

## Dünnschichtchromatographie von *n*-Alkylzinn-Verbindungen auf silanisier-tem Kieselgel

Über die dünnschichtchromatographische Trennung der *n*-Alkylzinn-Verbindungen liegen verschiedene Arbeiten vor<sup>1-11</sup>. Jedoch ist die Trennschärfe dieser Verfahren für die Radiodünnschichtchromatographie nicht ausreichend. Es mussten daher für unsere radiochemischen Untersuchungen auf dem Gebiet der Organozinn-Verbindungen Chromatographie-Bedingungen ermittelt werden, bei denen Gemische aus *n*-Alkylzinn-Verbindungen, insbesondere aus *n*-Octylzinn-Verbindungen, zwischen den  $R_F$ -Werten 0.1 und 0.9 mit ausreichenden  $\Delta R_F$ -Werten getrennt werden können.

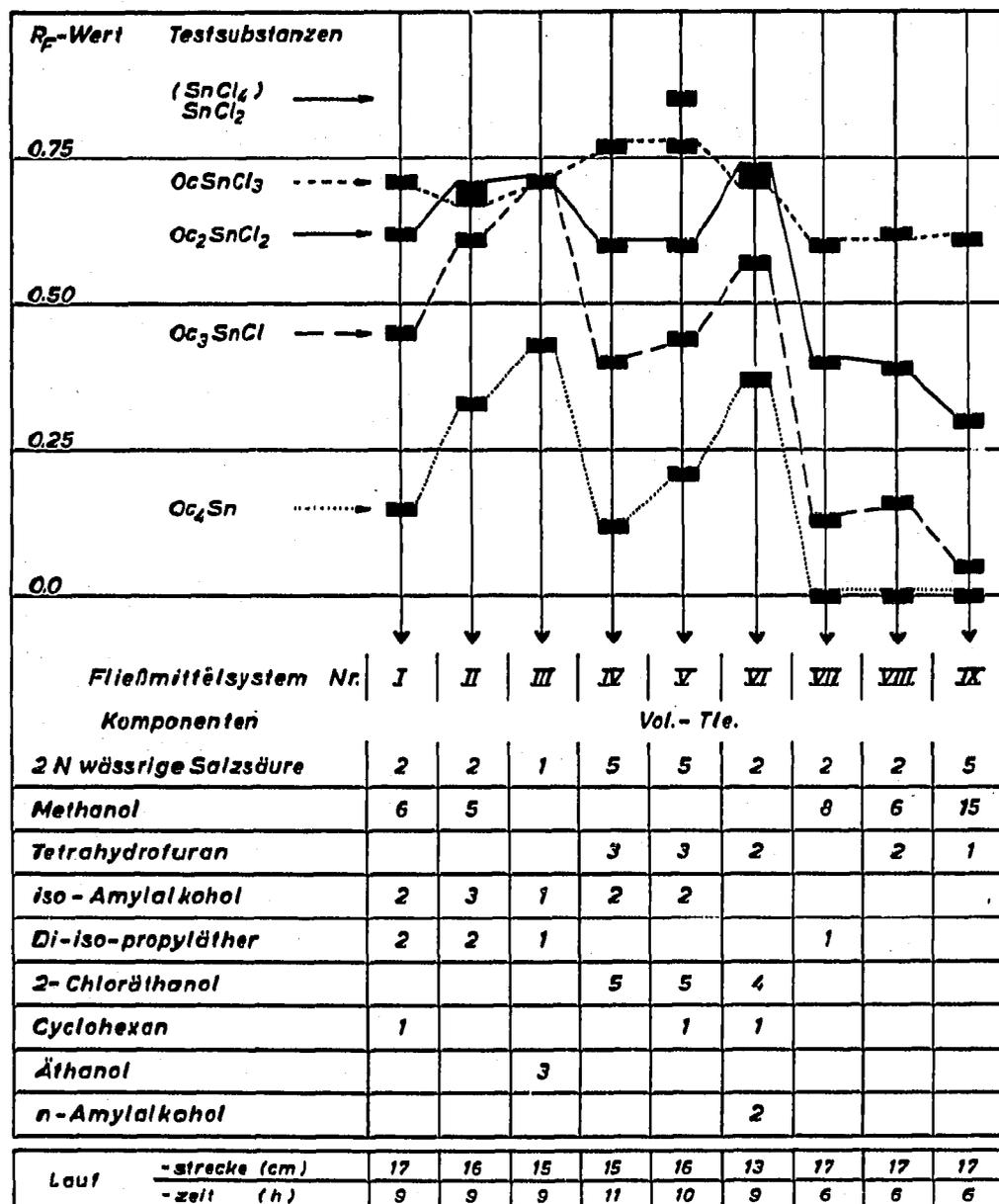


Fig. 1. Fließmittelsysteme und graphische Darstellung zugehöriger  $R_F$ -Werte einiger zinnhaltiger Verbindungen auf Dünnschichten aus silanisier-tem Kieselgel.

*Experimenteller Teil*

40.0 g Kieselgel PF<sub>254</sub>, silanisiert (Merck 7751), bzw. Kieselgel HF<sub>254</sub>, silanisiert (Merck 7750), werden 15 Min. mit 60 bis 80 ml entmineralisiertem Wasser geschüttelt und in 250  $\mu$  Dicke auf fünf sandgestrahlten\* 20  $\times$  20 cm Glasplatten verteilt\*\*. Nach 1 Std. Abbinden bei Raumbedingungen werden die Sorptionsschichten 1 Std. bei 120° aktiviert und sofort danach bis zur Benutzung, mindestens aber 16 Std., im Exsikkator über Calciumchlorid gelagert. Die verwendeten Fließmittelsysteme sind in Fig. 1

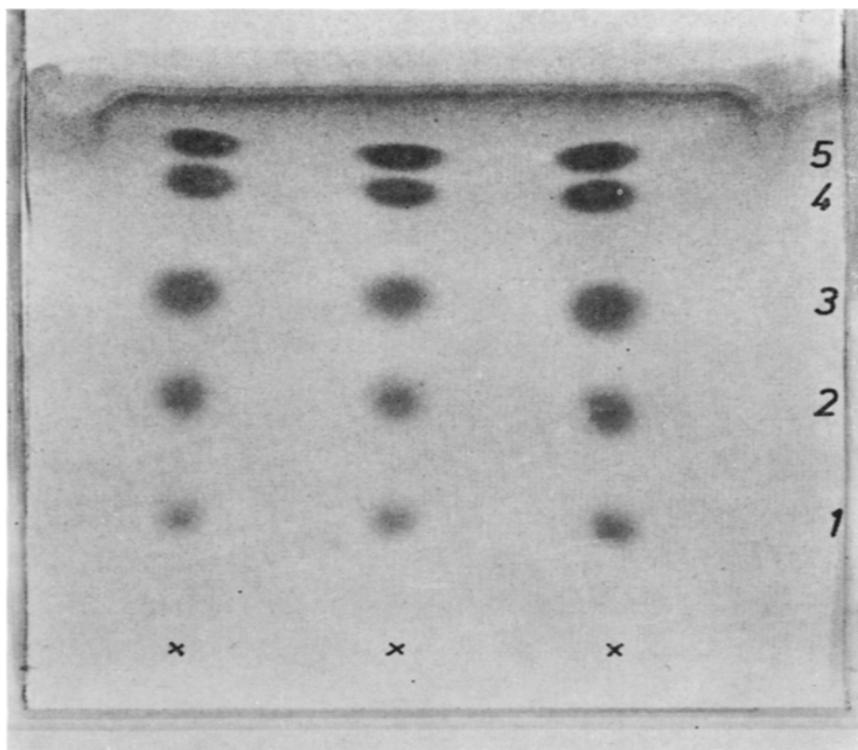


Fig. 2. Dünnschichtchromatographie von (1) Tetra-*n*-octyl-zinn, (2) Tri-*n*-octylzinn-monochlorid, (3) Di-*n*-octylzinn-dichlorid, (4) Mono-*n*-octylzinn-trichlorid und (5) anorganischen Zinnverbindungen. Sorptions-Schicht: Kieselgel HF<sub>254</sub>, silanisiert (Merck 7750). Fließmittel V: 2-Chlor-äthanol-2 *N* wässrige HCl-Tetrahydrofuran-Isoamylalkohol-Cyclohexan (5:5:3:2:1). Sprühreagens: Brenzcatechinviolett nach Bromdampf-Behandlung.

zusammengestellt. Zur Herstellung der Testlösungen werden je 60.0 mg der unter den Fig. 1-4 aufgeführten zinnhaltigen Verbindungen mit Chloroform auf 10.0 ml aufgefüllt. Auftragsmenge: 2.0  $\mu$ l Lösung = 12.0  $\mu$ g Testsubstanz. Die Dünnschichtchromatographie (DC) wird ohne Kammersättigung bei Raumtemperatur durchgeführt. Laufzeiten und -strecken enthält Fig. 1.

*Nachweis.* (a) Die lufttrockenen Schichten werden – beim Nachweis von Tri- und Tetraalkylzinn-Verbindungen nach 10 Min. Bromdampf-Behandlung – mit Brenzcatechinviolett-Reagens (100 mg/100 ml äthanolischer Lösung) besprüht. Die schnelle Verfärbung des Untergrundes kann durch Nachsprühen mit Wasser beseitigt werden.

(b) Die weitgehend von der mobilen Phase befreite Schicht wird mit Phosphor-

\* Feinstrahlung mit Elektrokorund 80 SB (1 m<sup>2</sup> in 10 Min.).

\*\* Diese Sorptionsschichten besaßen im Gegensatz zu denen nach Vorschrift der E. Merck A.G., Darmstadt, hergestellten eine einheitlichere Oberfläche.

molybdänsäure-Reagens (10 g/100 ml äthanolischer Lösung) besprüht und 5–15 Min. auf 140° erhitzt.

### Ergebnisse

Sie sind in Fig. 1 graphisch dargestellt bzw. durch die Dokumentation der DC (Fig. 2–4) veranschaulicht.

### Diskussion

Die quantitative Auswertung von Radiodünnschichtchromatogrammen ist nur dann möglich, wenn: (a) die  $R_F$ -Werte der zu untersuchenden Substanzflecke bei einer Gesamtlaufstrecke der mobilen Phase von 15–18 cm zwischen 0.1 und 0.9 liegen, und (b) die Entfernung zwischen den äusseren Rändern benachbart liegender Substanzflecke auf dem Chromatogramm  $\geq 0.5$  cm ist.

Diese Bedingungen wurden durch bekannte dünnschichtchromatographische Verfahren<sup>1–11</sup> zur Trennung von *n*-Alkylzinn-Verbindungen nicht erfüllt.

Benutzt man aber als mobile Phase auf silanisiertem Kieselgel das Fließmittelsystem V (Fig. 1), so werden z.B. die *n*-Octylzinn-Verbindungen mit ausreichender Trennschärfe aufgetrennt. Zusätzlich gelingt dabei eine gute Abtrennung von anorg. Zinnverbindungen, z.B. Zinnbutter ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) und Zinndichlorid (s. Fig. 2). Ähnlich günstige Chromatogramme werden mit den Fließmittelsystemen I und IV erhalten, während II, III und IV zur Trennung von Tetra- und Tri- und VII, VIII und

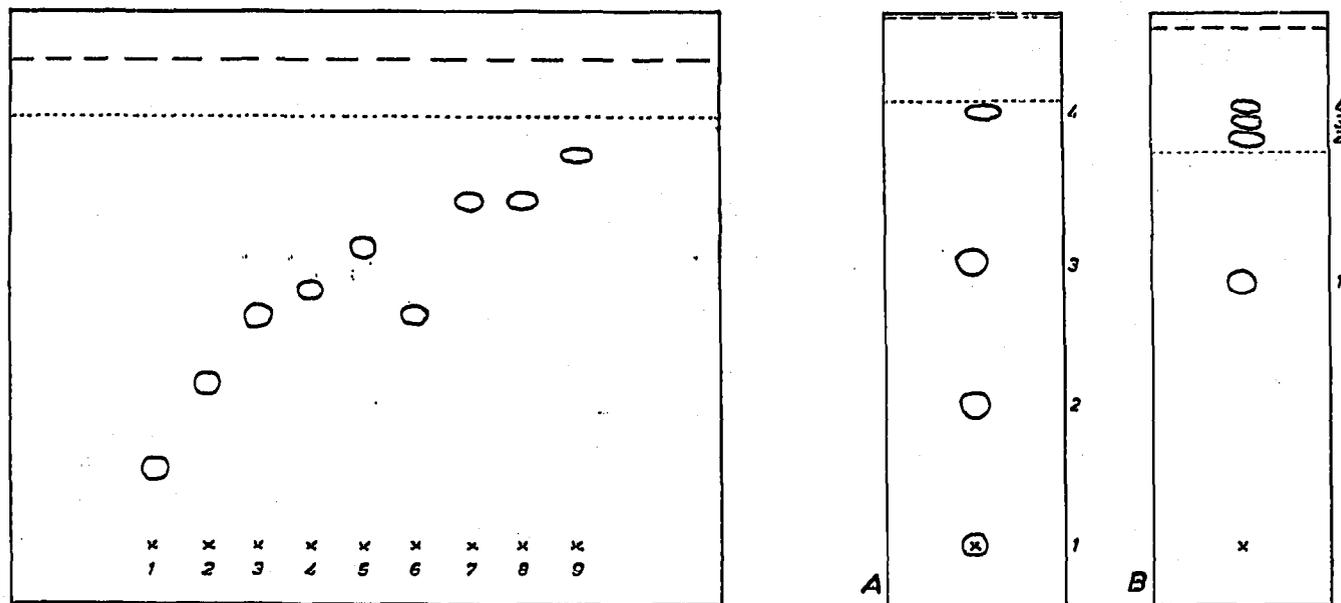


Fig. 3. Dünnschichtchromatographie von (1) Tetra-*n*-octyl-zinn, (2) Tri-*n*-octylzinn-monochlorid, (3) Di-*n*-octylzinn-dichlorid und (4) Mono-*n*-octylzinn-trichlorid. Sorptions-Schicht: Kieselgel  $\text{HF}_{254}$ , silanisiert (Merck 7750). Fließmittel: (A) Methanol-2 *N* wässrige HCl-Tetrahydrofuran, 3:1:1 (VIII), (B) Äthanol-2 *N* wässrige HCl-Isoamylalkohol-Diisopropyläther, 3:1:1:1 (III). Sprühreagens: Brenzcatechinviolett nach Bromdampf-Behandlung.

Fig. 4. Dünnschichtchromatographie von (1) Tetra-*n*-octyl-zinn, (2) Tri-*n*-octylzinn-monochlorid, (3) Di-*n*-octylzinn-dichlorid, (4) Di-*n*-heptylzinn-dichlorid, (5) Di-*n*-butylzinn-di-thioglykolsäure-2-äthyl-*n*-hexylester, (6) Di-(2-äthyl-hexyl)-zinn-dichlorid, (7) Mono-*n*-octylzinn-trichlorid, (8) Mono-(2-äthyl-hexyl)-zinn-trichlorid und (9) Zinntetrachlorid. Sorptions-Schicht: Kieselgel  $\text{HF}_{254}$ , silanisiert (Merck 7750). Fließmittel V: 2-Chloräthanol-2 *N* wässrige HCl-Tetrahydrofuran-Isoamylalkohol-Cyclohexan (5:5:3:2:1). Sprühreagens: Brenzcatechinviolett nach Bromdampf-Behandlung.

IX von Mono-, Di- und Tri-*n*-octylzinn-Verbindungen geeignet sind (s. Fig. 1 und 3).

Wie die Chromatographie von Vergleichssubstanzen zeigte, wandern in diesen Fließmittelsystemen die *n*-Octylzinn-Halogenide, -Carboxylate und analoge schwefelhaltige Verbindungen wie die entsprechenden *n*-Octylzinn-chloride, da in den beiden letzteren Verbindungstypen die über O und S gebundenen Substituenten durch die Cl-Ionen der Fließmittelsysteme ersetzt werden. Ihre  $R_F$ -Werte hängen daher nur von der Alkylzinngruppe ab. So können durch die entsprechende präparative Dickschichtchromatographie die einzelnen reinen *n*-Alkylzinn-chloride isoliert werden.

Der Trenneffekt dieser Fließmittelsysteme beschränkt sich nicht auf Organozinn-Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl Alkylreste am Zinn; die Verbindungen einer homologen Reihe, wie z.B. Di-*n*-butyl-, Di-*n*-heptyl- und Di-*n*-octylzinn-dichlorid, werden nach Länge der Alkylreste aufgetrennt (s. Fig. 4). Isomere, wie z.B. Di-*n*-octyl- und Di-(2-äthyl-hexyl)-zinn-dichlorid oder Mono-*n*-octyl- und Mono-(2-äthyl-hexyl)-zinn-tri-chlorid (Fig. 4) zeigen dagegen keine unterschiedlichen  $R_F$ -Werte, auch nicht bei Anwendung zweidimensionaler, circularer oder auch durchlaufender Dünnschichtchromatographie mit den in Fig. 1 aufgeführten Fließmitteln.

Die in Fig. 1 graphisch dargestellten  $R_F$ -Werte sind auf Schichten aus einer Charge gut reproduzierbar. Jedoch können sie durch wechselnde Qualität des silanisierten Kieselgels beeinflusst werden, so dass für die Analyse unbekannter Organozinn-Verbindungen der Einsatz von Vergleichssubstanzen empfehlenswert ist. Darüber hinaus wurden im Verlauf dieser Untersuchungen unter zehn eingesetzten Chargen an silanisierendem Kieselgel zwei entdeckt, deren Eigenschaften als stationäre Phase so stark vom Normalfall abweichen, dass eine Chromatographie mit den in Fig. 1 aufgeführten Fließmittelsystemen unmöglich war. Da die Herstellung der Schichten stets unter streng standardisierten Bedingungen vorgenommen wurde, muss die Ursache für dieses Verhalten beim silanisierten Kieselgel selbst liegen.\*

Die trockenen Schichten aus silanisierendem Kieselgel blättern sehr leicht von den üblichen Trägerglasplatten ab. Wir benutzten deshalb sandgestrahlte Glasplatten als Träger, auf denen die hydrophobe stationäre Phase ohne Ausnahme stets fest haftete.

Unilever Forschungslaboratorium, Hamburg (Deutschland)

KARL FIGGE

- 1 M. TÜRLER UND O. HÖGL, *Mitt. Lebensm. Hyg. (Bern)*, 52 (1961) 123; *Z. Anal. Chem.*, 191 (1962) 239.
- 2 K. BÜRGER, *Z. Anal. Chem.*, 192 (1962) 280.
- 3 R. F. VAN DER HEIDE, *Z. Lebensm.-Untersuch. -Forsch.*, 124 (1964) 198, 348.
- 4 G. NEUBERT, *Z. Anal. Chem.*, 203 (1964) 265.
- 5 V. FRANZEN UND G. NEUBERT, *Chemiker-Ztg.*, 89 (1965) 1.
- 6 V. FRANZEN, *Ernährungsforschung*, 9 (1966) 368.
- 7 D. HELBERG, *Deut. Lebensm.-Rundschau*, 62 (1966) 178.
- 8 B. BRAUN UND H. J. KUMMEL, *Deut. Apotheker-Ztg.*, 103 (1963) 467.
- 9 M. MAZUR, *Roczniki Panstwowego Zakladu Hig.*, 16 (1965) 275.
- 10 P. PH. H. L. OTTO, H. M. J. C. CREEMERS UND J. G. A. LUIJTEN, *J. Labelled Compds.*, 2 (1966) 339.
- 11 D. HELBERG, *Deut. Lebensm.-Rundschau*, 63 (1967) 69.

Eingegangen am 9. September 1968

\* Privatmitteilung der E. Merck AG: "Es empfiehlt sich die Verwendung eines silanisierten Kieselgels, welches keinen Fluoreszenzindikator enthält. Die Anwesenheit dieses Fluoreszenzindikators bedingt offenbar die beobachteten Störungen. Ein entsprechendes indikatorfreies Produkt ist unter der Bezeichnung "Kieselgel H silanisiert für die Dünnschicht-Chromatographie" in Kürze von Merck erhältlich."