

- 21 N. NIELSEN, *Acta Chem. Scand.*, 10 (1956) 332.
 22 R. AUGUSTIN AND D. A. NIXON, *Nature*, 179 (1957) 530.
 23 G. A. C. GOUGH, *Biochem. J.*, 26 (1932) 1291.
 24 E. STAHL AND U. KALTENBACH, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 351.
 25 V. PREY, H. BERBALK AND M. KAUSZ, *Mikrochim. Acta*, (1961) 968.
 26 E. W. TREVELYAN, D. P. PROCTER AND J. S. HARRISON, *Nature*, 166 (1950) 444.
 27 E. J. SHELLARD AND G. H. JOLLIFFE, *J. Chromatog.*, 24 (1966) 76.
 28 F. GRUNDSCHÖBER AND V. PREY, *Monatsschr. Chem.*, 92 (1961) 1290.

Received January 15th, 1969

J. Chromatog., 40 (1969) 458-464

CHROM. 3938

Über die Trennung stereoisomerer 2,4-Dinitrophenylhydrazone parasubstituierter Benzophenone

Unterschiedliche Schmelzpunkt-Angaben bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von Aldehyden und unsymmetrisch substituierten Ketonen veranlassten THEILACKER¹ zu Untersuchungen über mögliche Ursachen, da angenommen werden konnte, dass die Differenzen nicht immer durch unreine Substanzen hervorgerufen wurden. Es gelang ihm, die zwei stereoisomeren 2,4-Dinitrophenylhydrazone, im folgenden 2,4-DNPH, des *p*-Chlorbenzophenons zu isolieren, die deutliche Schmelzpunktunterschiede zeigten. In diesem Zusammenhang durchgeführte Versuche, das Isomeren-Gemisch durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxid zu trennen, blieben erfolglos. Nachdem EDWARDS² durch Mehrfach-Dünnschichtchromatographie mit Phasenumkehr bei 2,4-DNPH aliphatischer Aldehyde die isomeren syn- und anti-Formen trennen konnte und TSCHETTER³ und REIMANN⁴ die isomeren 2,4-DNPH unsymmetrisch substituierter Benzophenone an Kieselgel mit Chloroform bzw. Benzol trennten, gelang uns die Trennung stereoisomerer 2,4-DNPH einiger weiterer monosubstituierter Benzophenone in *para*-Stellung durch Mehrfach-Dünnschichtchromatographie.

Experimentelles

Für die Versuche standen Benzophenone zur Verfügung, die an einem Phenylkern in *para*-Stellung Fluor, Chlor bzw. Brom oder eine Hydroxyl-, Methyl- bzw. Äthyl-Gruppe als Substituenten enthielten. Durch Umsetzen von jeweils 0.5 g der Ketone mit 0.8 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ml siedendem Äthanol unter Zusatz von 4 ml konzentrierter Schwefelsäure sind die 2,4-DNPH-Derivate hergestellt worden.

Zur Sicherung der Ergebnisse sind als Modellsubstanzen die stereoisomeren 2,4-DNPH des *p*-Chlorbenzophenons nach der von THEILACKER¹ beschriebenen Arbeitsweise aus dem Reaktionsgemisch isoliert und als Vergleichssubstanzen einzeln und im Gemisch chromatographiert worden. Ausserdem sind durch präparative Dünnschichtchromatographie diese Stereoisomeren getrennt, aus der Schicht mit Chloroform eluiert und nach Umkristallisieren aus Chloroform durch Schmelzpunkt-Bestimmung charakterisiert worden.

J. Chromatog., 40 (1969) 462-464

Die dünn-schichtchromatographischen Trennungen der Reaktionsprodukte erfolgten an DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ (Merck), die mit einer Lösung von Dimethylformamid in Aceton imprägniert waren.

Bei einer Laufstrecke von 10 cm liessen sich die Halogen-Substitutionsprodukte mit Cyclohexan als Fließmittel nach sechsmaliger Mehrfach-Chromatographie an Schichten, imprägniert mit Dimethylformamid-Aceton (1:1), in die beiden isomeren Formen auftrennen. Die Isomeren-Trennung der Hydroxy-Verbindung gelang bereits nach dem 2. Lauf mit dem Fließmittel-Gemisch Cyclohexan-Benzol (2:1). In diesem Fall waren die Kieselgelplatten mit einem Dimethylformamid-Aceton-Gemisch im Verhältnis 1:3 imprägniert worden. Entsprechend vorbehandelte Platten dienten auch zur Chromatographie der Methyl- und Äthyl-Derivate. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen konnte keine deutliche Isomeren-Trennung beobachtet werden. Lediglich beim 4-Äthyl-benzophenon-2,4-DNPH war nach dem 4. Lauf mit Cyclohexan als Fließmittel eine Isomeren-Trennung schwach erkennbar, die aber durch weitere Mehrfach-Chromatographie nicht verbessert werden konnte.

Ergebnisse und Diskussion

Wie sich bei zahlreichen Versuchen zur dünn-schichtchromatographischen Trennung *cis-trans*-isomerer Verbindungen herausgestellt hat, wandert jeweils die *trans*-Form vor der *cis*-Form. Ein solches Verhalten zeigen *cis-trans*-isomere Carbonsäuren⁵, langkettige aliphatische Fettsäure-Derivate⁶, Cyclopentandiole⁷, 1-Amino-2-hydroxy-indan⁸ und die Azobenzole⁹, um nur einige Beispiele zu nennen.

Entsprechend verhalten sich auch die im Rahmen dieser Arbeit chromatographierten Benzophenon-Derivate. Wie bei den von EDWARDS² untersuchten aliphatischen Aldehyd-2,4-DNPH wandert auch bei den unsymmetrisch substituierten Keton-2,4-DNPH die *syn*-Form hinter der *anti*-Form auf dem Chromatogramm. Aus der Fig. 1 lässt sich ausserdem die Tendenz erkennen, dass sich mit zunehmendem Atomgewicht der Halogen-Substituenten die Wanderungstrecken verlängern. Dieses

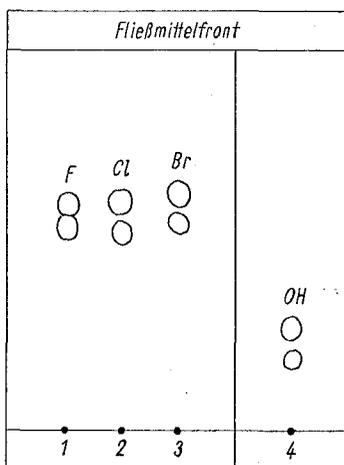


Fig. 1. Trennung der stereoisomeren 2,4-Dinitrophenylhydrazone von *p*-Fluor-, *p*-Chlor- und *p*-Brombenzophenon (1,2,3) nach sechs Läufen (Fließmittel: Cyclohexan) und von *p*-Hydroxybenzophenon (4) nach zwei Läufen (Fließmittel: Cyclohexan-Benzol, 2:1).

Ergebnis stimmt mit früheren Beobachtungen¹⁰ ebenso überein wie das Verhalten der Alkyl-Substitutionsprodukte, indem das 4-Äthyl-benzophenon-2,4-DNPH vor dem entsprechenden 4-Methyl-Derivat wandert. Verglichen mit den anderen Verbindungen konnten bei den Alkyl-Substitutions-Produkten keine befriedigenden Isomeren-Trennungen erzielt werden. Es kann aber angenommen werden, dass von einer bestimmten Kettenlänge der Substituenten an auch hier *syn*- und *anti*-Form dünn-schichtchromatographisch zu trennen sind.

Auffallend schnell erfolgte die Auftrennung der Isomeren beim 4-Hydroxy-benzophenon-2,4-DNPH. Bereits nach zwei Läufen mit dem Fließmittel-System Cyclohexan-Benzol (2:1) hat sich die *anti*-Form klar von der *syn*-Form abgesetzt (Fig. 1). Der Trenn-Effekt lässt sich sogar noch vergrößern, wenn die Fließmittel-Zusammensetzung zu gleichen Teilen aus Cyclohexan-Benzol besteht. Allerdings beobachten wir dabei eine schlechtere Reproduzierbarkeit.

Abschliessend sei erwähnt, dass der Anteil an Dimethylformamid in der Schicht von Einfluss auf die Isomeren-Trennungen ist.

Dank

Herrn U. GERMER danke ich für die wertvolle Mitarbeit bei den chromatographischen Trennungen.

Bundesanstalt für Materialprüfung,
Berlin-Dahlem (Deutschland)

H.-J. PETROWITZ

- 1 W. THEILACKER, *Chem. Ber.*, 82 (1949) 190.
- 2 H. M. EDWARDS, JR., *J. Chromatog.*, 22 (1966) 29.
- 3 L. TSCHETTER, *Proc. S. Dakota Acad. Sci.*, 43 (1964) 165; *C.A.*, 63 (1965) 8165b.
- 4 E. M. REIMANN, *Proc. S. Dakota Acad. Sci.*, 43 (1964) 170; *C.A.* 63 (1965) 8165b.
- 5 G. PASTUSKA UND H.-J. PETROWITZ, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 517.
- 6 L. J. MORRIS UND D. M. WHARRY, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 27.
- 7 F. FISCHER UND H. KOCH, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 246.
- 8 G. DREFAHL, G. HEUBLEIN UND K. SILBERMANN, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 460.
- 9 G. PASTUSKA UND H.-J. PETROWITZ, *Chemiker-Zig.*, 88 (1964) 311.
- 10 H.-J. PETROWITZ, *IV. Intern. Symp. Chromatog.*, Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1968, S. 187.

Eingegangen am 9. Dezember 1968; geänderte Fassung am 10. Januar 1969

J. Chromatog., 40 (1969) 462-464