

CHROM. 4437

## DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE VON FETTSÄUREN ALS 2,4-DINITROBENZYLESTER UND N,N-DIMETHYL-*p*-AMINOBENZOLAZOPHENACYLESTER

J. CHURÁČEK UND H. PECHOVÁ

*Institut für Analytische Chemie, Chemische Hochschule, Pardubice (Tschechoslowakei)*

---

### SUMMARY

*Thin-layer chromatography of fatty acids in the form of their 2,4-dinitrobenzyl- and N,N-dimethyl-*p*-aminobenzeneazophenacyl esters*

The separation and identification of derivatives of C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> fatty acids by thin-layer chromatography is described. The acids were subjected to chromatography in the form of their 2,4-dinitrobenzyl- and N,N-dimethyl-*p*-aminobenzeneazophenacyl esters.

The layer was composed of MN-Kieselgel G (Macherey, Nagel & Co.) containing 15% gypsum as binder. Precoated Silufol UV<sub>254</sub> layers (Kavalier, Czechoslovakia) were also applied. For the separation of the acids use was made of non-impregnated layers as well as of layers with a polar or non-polar impregnation.

The detection of the 2,4-dinitrobenzyl esters was carried out using an acetone solution of sodium ethanolate. No detection reaction was necessary for the N,N-dimethyl-*p*-aminobenzeneazophenacyl esters, which can be identified by their own colours.

---

### EINLEITUNG

Im Gegensatz zu höheren Fettsäuren, die durch Papier- oder Dünnschichtchromatographie als frei trennbar sind, werden die niedrigeren und mittleren Säuren oft in Form von Derivaten chromatographiert. Es werden in der Papierchromatographie die Hydroxamsäuren<sup>1,2</sup> und 2,4-Dinitrobenzylester<sup>3,4</sup> angewendet. Die übrigen Methoden, die die Derivate zur chromatographischen Trennung von Fettsäuren anwenden, wie beispielsweise *p*-Nitrobenzylester und *m*-Nitrophenacylester<sup>5</sup>, Anilide<sup>6</sup> und nichtsubstituierte Hydrazide<sup>7</sup> sind nicht so geeignet, auch die Detektionsempfindlichkeit ist nicht ausreichend. Die Anwendung von Acetolestern<sup>8</sup> und 2,4-Dinitrophenylhydraziden<sup>9</sup> ist verhältnismässig schwierig und langsam. Bei Darstellung von Hydrazonen der Acetolester<sup>8</sup> ist die eventuelle Bildung von *cis*-Isomeren, die die Orientierung auf Chromatogrammen verschlimmern würde, aufs Minimum zu unterdrücken. Die gleiche Gefahr ist auch bei Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen der *p*-Bromphenacylestern<sup>10</sup>. Von den farbigen Derivaten wurden ausser

den letztgenannten substituierten Hydrazonen auch die *p*-Phenylazophenacylester<sup>11</sup> und *N,N*-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacylester<sup>12</sup> angewendet. Bei kleineren Mengen von chromatographierten Estern wird jedoch keine ausreichend empfindliche Detektion von dem ersten der kleinen Färbungsintensität wegen dargeboten.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### *Darstellung von Schichten*

Die Schichten wurden vom kommerziellen Präparat MN Kieselgel G (Macherey, Nagel & Co.) dargestellt. Auf die 12 cm × 22 cm Platte wurden 7 g Silikagel in Suspension mit 12 ml Wasser aufgetragen. Die Schichten wurden in Trockenanlage bei 120° 60 Min. lang aktiviert.

Ferner wurden die kommerziell hergestellten 14 cm × 14 cm Reflexsilikagelfolie-Schichten mit der Bezeichnung Silufol UV<sub>254</sub> (Kavalier, Tschechoslowakei) verwendet. Als Sorbens diente Silikagel zur Chromatographie mit Lumineszenzindikator, auf einer Unterlage von verstärkter Aluminiumfolie und mit Stärke als Bindemittel.

##### *Detektionslösung*

10 g Metallnatrium wurden in 100 ml Äthylalkohol aufgelöst. Vor der Detektion wurde die Lösung mit Aceton zur beginnenden Trübung vermischt.

##### *Darstellung von Derivaten*

Das 2,4-Dinitrobenzylbromid und die 2,4-Dinitrobenzylester der Essig- bis Laurinsäure wurden sowohl durch Erwärmen von Komponenten unter einem Rückflusskühler als auch in eingeschmolzenen Ampullen<sup>3</sup> dargestellt.

Die Darstellung von 2,4-Dinitrobenzylestern durch Mikropräparationstechnik verlief wie folgt. Die Ester, Amide, Chloride und Säureanhydride werden zuerst hydrolysiert, die Säuren werden mit Wasserdampf destilliert, das Destillat wird durch Natriumhydroxid neutralisiert und zur Trockne abgedampft. Einige Milligrammen Natriumsalz der Säure werden im Mikroprobierglas in 2–3 Wassertröpfchen aufgelöst, 2–3 ml Dioxan und die Benzollösung des 2,4-Dinitrobenzylbromids, 3–5 mg Reagens enthaltend, werden hinzugefügt. Das Mikroprobierglas wird eingeschmolzen und 60 Min. lang in siedendem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlung wird es aufgemacht und das Reaktionsgemisch wird direkt auf die Silikagelschicht aufgetragen. (Bemerkung: Falls überschüssige Alkalien von Neutralisation der Säure anwesend sind, kann es zur partiellen Hydrolyse des Reagens und zur Bildung des 2,4-Dinitrobenzylalkohols kommen.) Auch die Anwesenheit des Äthylalkohols im Reaktionsgemisch hindert die Identifizierung, da der 2,4-Dinitrobenzyläther des Äthylalkohols gebildet wird, der vor Chromatographie zu beseitigen ist (bei niedrigeren Gliedern der homologen Reihe durch Rekrystallisation, bei höheren durch Adsorption auf Aktivkohle). Das *N,N*-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacylchlorid und seine Ester von Ameisen- bis Laurinsäure wurden dargestellt, wie in der Literatur<sup>12</sup> angegeben ist.

##### *Chromatographie von 2,4-Dinitrobenzylestern*

Bei der Chromatographie von diesen Estern wurde sowohl mit imprägnierten als auch mit nichtimprägnierten Schichten gearbeitet. Die Imprägnierung wurde durch aufsteigendes Ansaugen der Imprägnierungslösung in geschlossener Chromato-

graphiekammer durchgeführt. Nach Beendigung der Imprägnierung wurde die Platte 20 Min. lang bei Labortemperatur trocknen gelassen und nach dem Auftragen von Estern in zugehörigem System chromatographiert.

(a) Die auf Schichten ohne Imprägnierung angewandten Systeme

S<sub>1</sub>—Tetrachlorkohlenstoff–Acetonitril (14:1). Entwicklungszeit des Chromatogramms, 2 Std./18 cm bei 21°.

S<sub>2</sub>—Hexan–Butylacetat (4:1). Entwicklungszeit 1 Std. 30 Min./18 cm bei 21°.

S<sub>3</sub>—Hexan–Butylacetat–Aceton (4:1:1). Entwicklungszeit, 1 Std. 30 Min./19 cm bei 20°.

S<sub>4</sub>—Tetrachlorkohlenstoff–Acetonitril–Cyklohexan (18:3:4). Entwicklungszeit, 2 Std./20 cm bei 21°.

(b) Systeme mit imprägnierten Schichten

S<sub>5</sub>—Für die Ester von niedrigeren Säuren C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub> wurde die 20%ige Imprägnierungslösung des Dimethylformamids im Methanol angewendet und mit Cyklohexan

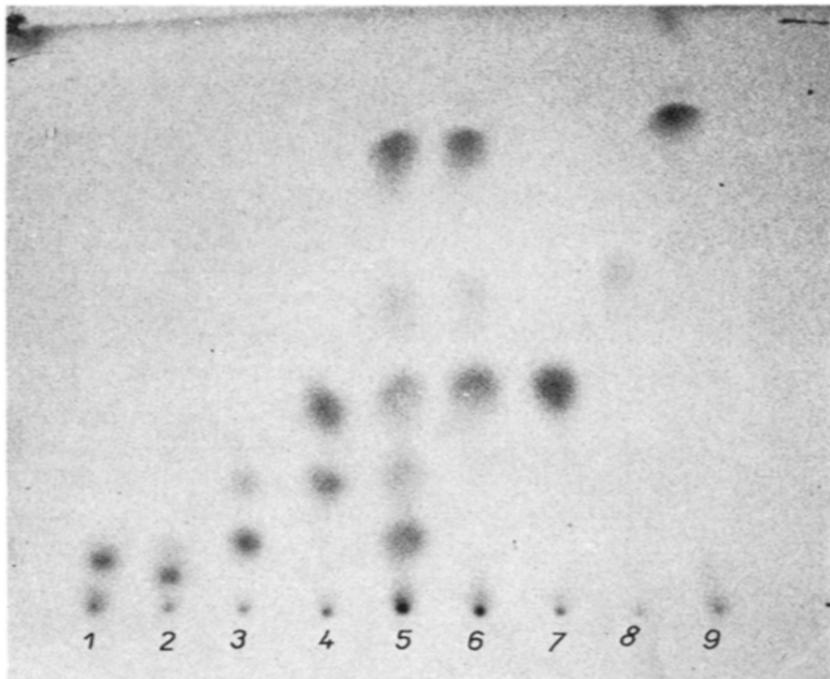
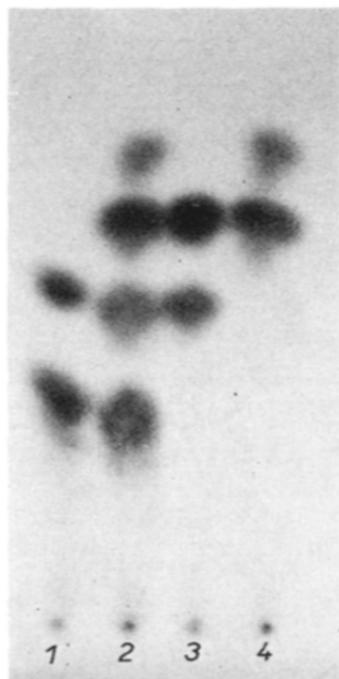


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramm der 2,4-Dinitrobenzylester. Lösungsmittelsystem: Dimethylformamid/Cyklohexan. Temp., 23°. Schicht, MN-Kieselgel G. 1 = Propionsäure- und Buttersäure-2,4-dinitrobenzylester; 2 = Propionsäure-, Buttersäure-, Valeriansäure- und Capronsäure-2,4-dinitrobenzylester; 3 = Buttersäure- und Valeriansäure-2,4-dinitrobenzylester; 4 = Valeriansäure- und Capronsäure-2,4-dinitrobenzylester.

Fig. 2. Dünnschichtchromatogramm der 2,4-Dinitrobenzylester. Lösungsmittelsystem: Dimethylformamid/Cyklohexan–Benzol (25:1). Temp., 22°. Schicht, Silufol UV<sub>254</sub>. 1 = Ameisensäure-2,4-dinitrobenzylester; 2 = Essigsäure-2,4-dinitrobenzylester; 3 = Propionsäure- und Buttersäure-2,4-dinitrobenzylester; 4 = Buttersäure- und Valeriansäure-2,4-dinitrobenzylester; 5 = Propionsäure-, Buttersäure-, Valeriansäure-, Capronsäure- und Caprylsäure-2,4-dinitrobenzylester; 6 = Valeriansäure-, Capronsäure- und Caprylsäure-2,4-dinitrobenzylester; 7 = Valeriansäure-2,4-dinitrobenzylester; 8 = Capronsäure-2,4-dinitrobenzylester; 9 = Caprylsäure-2,4-dinitrobenzylester.

entwickelt. Imprägnierungszeit, 30 Min.; Entwicklungszeit, 1 Std. 30 Min./14 cm bei 23° (Fig. 1).

S<sub>6</sub>—Für die Ester von mittleren Säuren C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub> wurde die 30%ige Imprägnierungslösung des Dimethylformamids im Methanol angewendet und im System Cyklohexan–Benzol (12:1) chromatographiert. Imprägnierungszeit, 30 Min.; Entwicklungszeit, 1 Std. 30 Min./14 cm bei 23°.

S<sub>7</sub>—Die Silufol UV<sub>254</sub>-Schicht wurde mit 40%iger Methanollösung des Dimethylformamids imprägniert und die 2,4-Dinitrobenzylester von Säuren C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> wurden mit Cyklohexan–Benzol (25:1) entwickelt. Imprägnierungszeit, 1 Std. 15 Min.; Entwicklungszeit, 2 Std./12 cm bei 22° (Fig. 2).

S<sub>8</sub>—Die Imprägnierung durch 10%ige Lösung des Paraffinöls im Petroläther wurde auch überprüft und im System Dimethylformamid–Wasser (2:1) chromatographiert. Imprägnierungszeit, 30 Min.; Entwicklungszeit, 4 Std./16 cm bei 22°.

#### *Chromatographie von N,N-Dimethyl-p-aminobenzolazophenacylestern*

Bei Chromatographie von diesen farbigen Estern wurden die Schichten mit der polaren stationären Phase und die Schichten ohne Imprägnierung angewendet.

(a) *Die auf Schichten ohne Imprägnierung angewandten Systeme für die Säureester C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>*

S<sub>9</sub>—Tetrachlorkohlenstoff–Acetonitril (9:1). Entwicklungszeit, 2 Std./18 cm bei 21°.

S<sub>10</sub>—Hexan–Aceton (3:1). Entwicklungszeit, 2 Std./20 cm bei 21°.

(b) *Systemen mit imprägnierten Schichten*

S<sub>11</sub>—Zur Imprägnierung wurde die 20%ige Lösung des Dimethylformamids im Methanol angewendet und die N,N-Dimethyl-p-aminobenzolazophenacylester von Säuren C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> wurden im System Benzin–Toluol (5:1) chromatographiert. Imprägnierungszeit, 30 Min.; Entwicklungszeit, 2 Std./15 cm bei 22° (Fig. 3).

S<sub>12</sub>—Die Silufol UV<sub>254</sub>-Schicht wurde mit 40%iger Lösung des Dimethylformamids im Methanol imprägniert und die farbigen Ester von Säuren C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> wurden durch das Gemisch Benzin (Sdp. 60–75°)–Toluol (5:1) entwickelt. Imprägnierungszeit, 1 Std. 15 Min.; Entwicklungszeit, 2 Std./13 cm bei 22° (Fig. 4).

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bewertet man die erreichten Ergebnisse der Chromatographie auf Dünnschicht bei Trennung und Identifizierung von Fettsäuren, so muss man vor allem vom Standpunkt der Zeitbeschleunigung des Identifizierungsprozesses ausgehen. Im Vergleich mit der Papierchromatographie ist die zum chromatographischen Prozess auf Dünnschicht notwendige Dauer annähernd die halbe und sogar kürzer.

Für diese Arbeit war es notwendig das Problem der Imprägnierung von Schichten zu lösen, um die Erfahrungen aus der Papierchromatographie von Estern von Fettsäuren ausnützen zu können. Bei Imprägnierung der Schicht wurden alle in der Literatur angeführten Methoden erprobt, d.h. die Bespritzung durch konzentrierte stationäre Phase, das Ansaugen der Lösung durch übliche aufsteigende Technik und

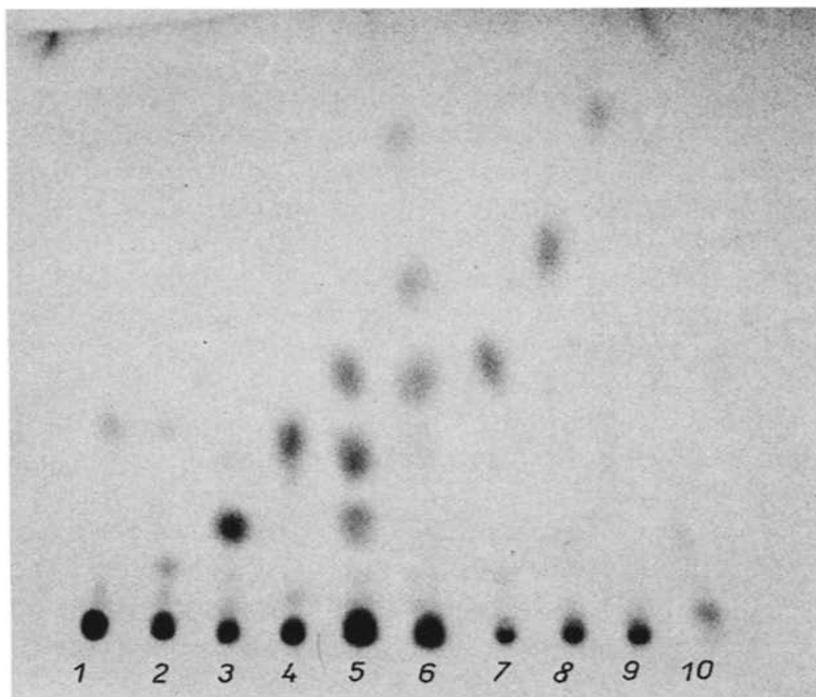
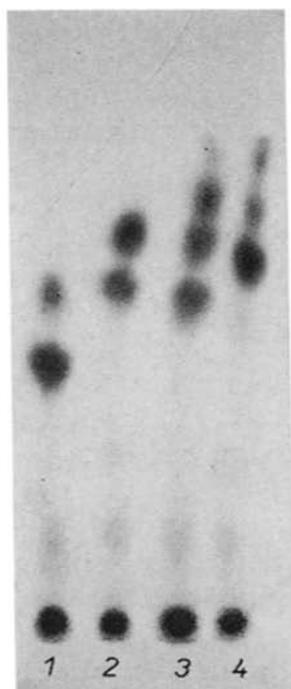


Fig. 3. Dünnschichtchromatogramm der *N,N*-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester. Lösungsmittelsystem: Dimethylformamid/Benzin-Toluol (5:1). Temp., 22°. Schicht, MN-Kieselgel-G. 1 = Propionsäure- und Buttersäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 2 = Buttersäure- und Valeriansäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 3 = Buttersäure-, Valeriansäure-, Capronsäure- und Caprylsäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 4 = Valeriansäure-, Capronsäure- und Caprylsäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester.

Fig. 4. Dünnschichtchromatogramm der *N,N*-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester. Lösungsmittelsystem: Dimethylformamid/Benzin-Toluol (5:1). Temp., 22°. Schicht, Silufol UV<sub>254</sub>. 1 = Ameisensäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 2 = Essigsäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 3 = Propionsäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 4 = Buttersäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 5 = Propionsäure-, Buttersäure- und Valeriansäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 6 = Valeriansäure-, Capronsäure- und Caprylsäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 7 = Valeriansäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 8 = Capronsäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 9 = Caprylsäure-*N,N*-dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester; 10 = *N,N*-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacylchlorid.

das Eintauchen der ganzen Platte mit der Schicht in die Lösung der verdünnten stationären Phase. Die besten Ergebnisse wurden beim Ansaugen durch aufsteigende Technik erreicht. Es wurde das Ansaugen der Imprägnierungslösung von der längeren Plattenseite angewendet, d.h. in kürzerer Bahn, und dadurch wurde grosse Zeiterparnis erreicht. Die Imprägnierung durch Bespritzung gab keine reproduzierbaren Ergebnisse und beim Benetzen der Platte kam es zur Trennung der Schicht von der Unterlage, zur Blasenbildung und folglich zur Entwertung der ganzen Schicht.

Zur Trennung und Identifizierung von niedrigeren Fettsäuren sind die farbigen *N,N*-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl-ester im  $S_{12}$ -System auf Silufol als die günstigsten empfehlenswert, und in System  $S_{11}$  auf Dünnschicht MN Kieselgel G, wo die Detektion abfällt, sodass es möglich ist den chromatographischen Prozess auch visuell zu verfolgen. Diese Systeme sind jedoch nur für die Ester von Säuren  $C_1$ - $C_8$  anwendbar. Ähnlich kann man die 2,4-Dinitrobenzylester für niedrigere und mittlere

TABELLE I

## DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE DER 2,4-DINITROBENZYLESTER

2,4-Dinitrobenzyl- ester der Säure :	Lösungsmittelsystem															
	S <sub>1</sub>		S <sub>2</sub>		S <sub>3</sub>		S <sub>4</sub>		S <sub>5</sub>		S <sub>6</sub>		S <sub>7</sub>		S <sub>8</sub>	
	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>	R <sub>F</sub>	R <sub>M</sub>
Ameisensäure	0.07	+1.12	0.07	+1.12	0.37	+0.23	0.22	+0.55	—	—	—	—	0.00	—	0.81	-0.63
Essigsäure	0.24	+0.50	0.15	+0.75	0.49	+0.02	0.25	+0.48	0.12	+0.87	—	—	0.06	+1.20	0.71	-0.39
Propionsäure	0.34	+0.29	0.29	+0.39	0.57	-0.12	0.33	+0.31	0.36	+0.25	—	—	0.12	+0.87	0.61	-0.19
Buttersäure	0.42	+0.14	0.35	+0.27	0.62	-0.21	0.41	+0.16	0.53	-0.05	—	—	0.22	+0.55	0.53	-0.05
Valeriansäure	0.48	+0.04	0.41	+0.16	0.65	-0.28	0.47	+0.05	0.69	-0.35	—	—	0.36	+0.25	0.43	+0.12
Capronsäure	0.55	-0.09	0.45	+0.09	0.69	-0.35	0.50	-0.00	0.80	-0.60	0.38	+0.21	0.57	-0.12	0.33	+0.31
Caprylsäure	0.59	-0.16	0.51	-0.02	0.74	-0.45	0.55	-0.09	—	—	0.51	-0.02	0.83	-0.69	0.16	+0.72
Pelargonsäure	0.64	-0.25	0.57	-0.12	0.76	-0.50	0.57	-0.12	—	—	0.58	-0.14	—	—	0.11	+0.91
Laurinsäure	0.70	-0.37	0.65	-0.27	0.82	-0.66	0.67	-0.31	—	—	0.77	-0.53	—	—	0.00	—

TABELLE II

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE DER *N,N*-DIMETHYL-*p*-AMINO BENZOLAZOPHENACYLESTER

<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -amino- benzolazophenacylester der Säure:	Lösungsmittelsystem							
	$S_0$		$S_{10}$		$S_{11}$		$S_{12}$	
	$R_F$	$R_M$	$R_F$	$R_M$	$R_F$	$R_M$	$R_F$	$R_M$
Ameisensäure	—	—	0.22	+0.55	0.00	—	0.00	—
Essigsäure	—	—	0.31	+0.35	0.23	+0.53	0.10	+0.95
Propionsäure	0.52	-0.04	0.36	+0.25	0.38	+0.21	0.17	+0.69
Buttersäure	0.57	-0.12	0.40	+0.18	0.49	+0.02	0.30	+0.37
Valeriansäure	0.61	-0.19	0.43	+0.12	0.57	-0.12	0.42	+0.14
Capronsäure	0.64	-0.25	0.45	+0.09	0.66	-0.29	0.59	-0.16
Caprylsäure	0.71	-0.39	0.50	-0.00	0.78	-0.55	0.81	-0.63
Pelargonsäure	0.75	-0.48	0.52	-0.04	—	—	—	—
Laurinsäure	0.82	-0.66	0.55	-0.09	—	—	—	—
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -amino- benzolazophenacyl- chlorid	0.38	+0.21	0.30	+0.37	0.13	+0.83	0.13	+0.83

Säuren  $C_1$ – $C_{12}$  empfehlen. Die günstigsten sind die Systeme  $S_5$  und  $S_6$  auf Silikagel-Dünnschicht und  $S_7$  auf Silufol für die Ester von Säuren  $C_1$ – $C_8$ . Auf dieser Stelle kann man auf gute Eigenschaften von Silufol-Schichten hinweisen. Die Arbeit mit der Darstellung von Schichten und ihrer Aktivierung fällt nämlich ab.

Mit Rücksicht darauf, dass die konstante Stärke der Schicht gesichert ist, sind die Ergebnisse sehr gut reproduzierbar. Die übrigen angewandten Systeme trennen meist nicht die ganze homologe Reihe, folglich ist es nötig für einzelne Fälle das günstigste auszuwählen. Erwähnenswert ist noch das System  $S_{10}$ , in dem die Säureester  $C_1$ – $C_6$  sehr günstig zu trennen sind. Die  $R_F$  und  $R_M$  Werte beider Ester in allen Systemen sind in Tabelle I und II angeführt.

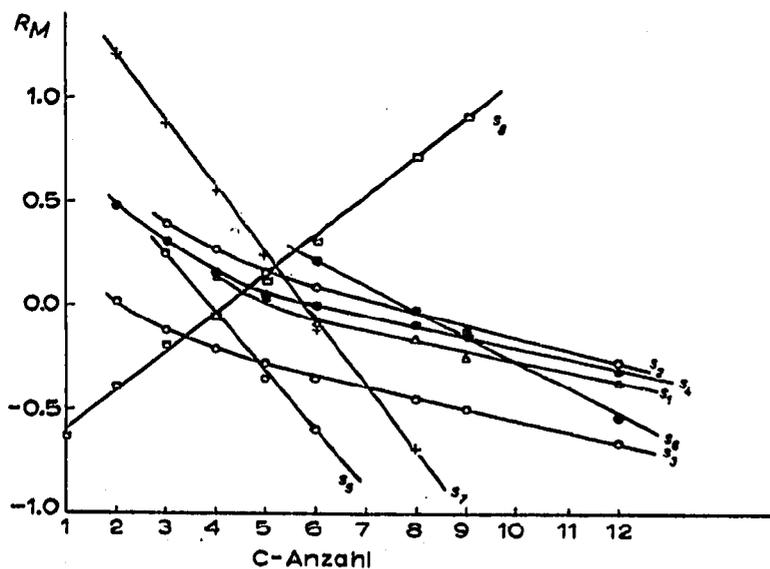


Fig. 5. Graphische Darstellung der  $R_M$  Werte gegen die Anzahl von Kohlenstoffatomen der 2,4-Dinitrobenzylester.

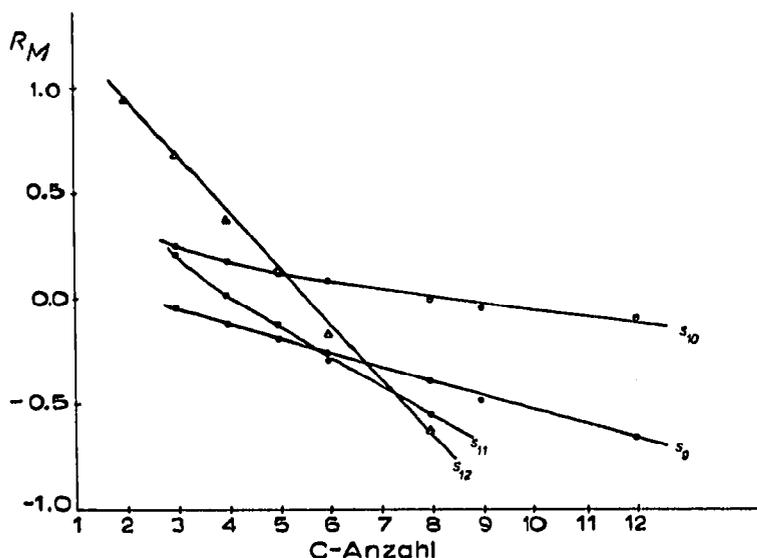


Fig. 6. Graphische Darstellung der  $R_M$  Werte gegen die Anzahl von Kohlenstoffatomen der N,N-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl ester.

Graphische Darstellung der Abhängigkeit von  $R_M$ -Werten von der Anzahl von Kohlenstoffatomen der angehörigen Säure ist nicht immer linear. Vor allem auf nicht imprägnierten Schichten kommt es immer am Anfang der homologen Reihe zu Anomalien. Diese sind ausser anderen Einflüssen vor allem dadurch erklärbar, dass es sich in der Regel um Gemische von Lösungsmitteln handelt, deren Dämpfe unterschiedliche Dichte aufweisen und deshalb ist die Sättigung der chromatographischen Kolonne nicht in ihrem ganzem Volumen homogen. Bei den übrigen Systemen, d.h.  $S_6$  bis  $S_8$  und  $S_{11}$  bis  $S_{12}$  ist die Linearität praktisch in der ganzen chromatographierten Reihe erfüllt. Nur bei den Systemen  $S_5$  und  $S_{11}$  weichen von der Reihe die Ester der niedrigsten Ameisen- und Essigsäuren ab (Fig. 5 und 6). Deshalb ist es möglich auf diesem Grund die gewonnenen Abhängigkeiten zur Identifizierung von diesen Säuren in Gemischen und gleichzeitig zur Elimination von jenen Säuren (Halogen-, Hydroxy-, Methoxy- u.a. substituierten) anzuwenden, die zur homologen Reihe nicht gehören, obwohl sie entsprechende Ester bilden.

Bei Chromatographie wurde auf Schichten etwa  $2-8 \mu\text{g}$  Ester aufgetragen. Die N,N-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacyl ester stellen farbige Stoffe vor und folglich fiel Detektion weg. Die 2,4-Dinitrobenzylester wurden durch ein Gemisch des Natriumäthanolats und Acetons nachgewiesen. Der Vorteil dieser Detektion ist, dass unmittelbar nach Bespritzung mit Reagens die Säureester grün und das zur Darstellung von Estern angewandte Reagens rotviolett gefärbt sind. Auf diese Weise sind die Ester und das Reagens voneinander gut erkennbar. Nach und nach kommt es zum ziegelroten bis braunen Farbumschlag und auch die Intensität geht verloren. Aus diesem Grunde sind die 2,4-Dinitrobenzylester zur quantitativen Bestimmung von Säuren im Gemisch nicht anwendbar.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Arbeit befasst sich mit der Trennung und Identifizierung von Derivaten

von Fettsäuren der homologen Reihe  $C_1-C_{12}$  durch Dünnschichtchromatographie. Die Säuren werden nach Überführung in die 2,4-Dinitrobenzylester und N,N-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacylester chromatographiert.

Zur Darstellung der Schicht wurde das MN-Kieselgel G (Macherey, Nagel & Co.) mit 15% Gips-Gehalt als Bindemittel angewendet. Ferner wurden die kommerziell hergestellten Schichten mit Bezeichnung Silufol UV<sub>254</sub> (Kavalier, Tschechoslowakei) angewendet. Bei Trennung von Säuren wurde mit Schichten ohne Imprägnierung und mit der polaren, bzw. unpolaren Imprägnierung gearbeitet.

Die Detektion von 2,4-Dinitrobenzylestern wurde mit der Acetonlösung des Natriumäthanolats durchgeführt, die N,N-Dimethyl-*p*-aminobenzolazophenacylester sind farbig und folglich fällt die Detektion weg.

#### LITERATUR

- 1 K. FINK UND R. H. FINK, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 70 (1949) 654.
  - 2 A. R. THOMPSON, *Australian J. Sci. Res. Biol.*, 4 (1950) 180.
  - 3 M. JUREČEK, J. CHURÁČEK UND V. ČERVINKA, *Mikrochim. Acta*, (1960) 101.
  - 4 J. CHURÁČEK, *Mikrochim. Acta*, (1961) 65.
  - 5 J. CHURÁČEK UND J. HANOUSEK, *Sci. Papers Inst. Chem. Technol. Pardubice*, No. 1 (1961) 57.
  - 6 A. P. JONGE, *Chem. Weekblad*, 52 (1956) 37.
  - 7 K. SATAKE UND T. SEKI, *J. Japan Chem.*, 4 (1949) 557.
  - 8 Y. INOUE UND M. NODA, *J. Japan Oil Chemists' Soc.*, 5 (1956) 16.
  - 9 Y. INOUE UND M. NODA, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 19 (1955) 214.
  - 10 Y. INOUE, O. HIRAYAMA UND M. NODA, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 20 (1956) 197.
  - 11 R. E. KEPNER, A. D. WEBB, R. L. KING UND A. D. BOND, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1162.
  - 12 J. CHURÁČEK, F. KOPEČNÝ, M. KULHAVÝ UND M. JUREČEK, *Z. Anal. Chem.*, 208 (1965) 102.
- J. Chromatog.*, 48 (1970) 250-258

## SECTION IV

### CHROMATOGRAPHY OF DECOMPOSITION PRODUCTS (HIGH-MOLECULAR-WEIGHT COMPOUNDS, PYROLYSIS, ETC.)