

CHROM. 9284

## FORMAMID-IMPRÄGNIERUNG VON KIESELGELSCHICHTEN ÜBER DIE GASPHERE

EGON STAHL, G. BECKER und V. BRÜDERLE

*Pharmakognosie und Analytische Phytochemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)*

(Eingegangen am 9. April 1976)

---

### SUMMARY

#### *Impregnation of silica gel layers by formamide in the gas phase*

For good separations by gradient thin-layer chromatography the necessity of a minimal impregnation rate of 70% has become evident. The most evenly impregnated silica gel layers of laboratory-made or prefabricated products can be obtained by application of formamide or N,N-dimethylformamide in the gas phase. Layers with a defined impregnation rate can be obtained according to the corresponding adsorption and desorption curves. Examples of separations of mixtures of phenols and of cannabinoids illustrate the advantages of silica gel layers impregnated with formamide.

---

### EINLEITUNG

Die Imprägnierung mit Formamid, Acetamid, N-Methylformamid und N,N-Dimethylformamid hat frühzeitig Eingang in die Papier-<sup>1-5</sup> und in die Dünnschichtchromatographie (DC)<sup>6,7</sup> zur Trennung stark polarer Substanzgemische gefunden. Durch diese "Hydrophilisierung" wurden Trennungen von Steroiden<sup>1,8</sup>, Alkaloiden<sup>4-6</sup> und insbesondere von Phenolgemischen<sup>2,3,9-14</sup> in erheblich verbesserter Qualität in bezug auf Zonenform und  $R_F$ -Wertdifferenzen erreicht. Später wurden dann Vorstellungen über den Einfluss des Formamids auf den chromatographischen Prozess bei der Papierchromatographie von Phenolen entwickelt<sup>11-13,15</sup>. Danach ist für den Verteilungsvorgang die reversible Assoziatbildung zwischen Phenol und Amid durch Wasserstoffbrückenbindungen<sup>11,12,15</sup> trennungsbestimmend. Der IR- und NMR-spektroskopische Nachweis starker H-Brückenbindungen bei 1:1-Phenol-Amid-associaten hat diese Deutung untermauert<sup>16-20</sup>. Mit der Einführung und Verbreitung der Dünnschichtchromatographie<sup>21-26</sup> als einfaches, schnelles und potentes Trennverfahren wird nach einer gewissen "Inkubationszeit" die Technik der Formamid-Imprägnierung übernommen. Sie bleibt jedoch anfangs auf Celluloseschichten beschränkt<sup>6,7,27-30</sup>.

Erst 1965 zeigen dann Braun und Vohrendohre<sup>31</sup> und auch Waksmundski und

Manko<sup>32</sup>, dass eine Formamid Imprägnierung von Kieselgelschichten zur Trennung von Phenolgemischen vorteilhaft ist. Wie die Veröffentlichungen der Zwischenzeit zeigen<sup>31-36</sup>, werden sogar zur DC von Phenolen formamidimprägnierte Kieselgelschichten den ebenfalls hierfür geeigneten Polyamidschichten<sup>37-40</sup> vorgezogen.

Bei Durchsicht der Arbeiten, die sich mit der Imprägnierung von Trennschichten befassen, fällt folgendes besonders auf:

(1) Nur in wenigen Arbeiten<sup>2,11,12,28,29</sup> werden Angaben über die Auswahlgründe des Imprägnierungsmittels für bestimmte Trennprobleme angegeben. Für Kieselgelschichten finden sich zum Teil sehr widersprüchliche Imprägnierungsvorschriften<sup>7,30-36,41-43</sup>.

(2) Der Einfluss des Imprägnierungsgrades auf die Güte der Trennung bleibt weitgehend unbeachtet und wird nicht untersucht. Dies kommt in den recht unterschiedlichen Angaben zur Menge des für die Imprägnierung verwendeten Formamids zum Ausdruck<sup>7,31-36,44,45</sup>.

(3) Es werden verschiedene Methoden zur Imprägnierung beschrieben, die wir als sogenannte Nassimprägnierung bezeichnen wollen, so z.B. durch Aufsprühen des Imprägnierungsmittels, durch Tauchen oder durch Aufsteigenlassen in der Schicht; am häufigsten ist das Zumischen zur Ausstreichsuspension<sup>30</sup>.

(4) Die Möglichkeiten einer gesundheitlichen Gefährdung durch die toxischen und zum Teil cancerogenen Amide wurden offenbar nie in Betracht gezogen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass man auch bei der Imprägnierung die MAK-Werte beachten sollte.

Die Erfahrungen mit Phenoltrennungen auf formamidimprägnierten Kieselgelschichten im eigenen Arbeitskreis<sup>36,46</sup> haben uns bewogen, weitere Untersuchungen anzustellen, über die im folgenden berichtet wird.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *Wägeapparatur*

Es wird eine elektronische Mikrowaage Typ Nr. 4135 der Fa. Sartorius (Göttingen) mit zwei Wägebereichen (0.01-100 mg und 0.001-10 mg) verwendet, Höchstlast 25 g, Unterflurgehänge einseitig, Nullpunktsdrift in sieben Tagen 0.000 mg, Anschluss an Kompensationslinienschreiber Typ Servogor der Fa. Metrawatt (Nürnberg), Aufstellung im thermostatisierten Raum.

### *Schichten für die Wägungen*

Für die Wägungen werden Kieselgelschichten verwendet, selbstgestrichen Typ HF<sub>254</sub> oder maschinell vorgefertigt Typ 60 F<sub>254</sub> auf Aluminiumfolie, Grösse 18 cm × 5 cm, befestigt an Unterflurgehänge aus Stahldraht mit einem Durchmesser von 1 mm. Die Schichten werden bei 120° aktiviert und über Blaugel abgekühlt.

### *Adsorptionsmessung*

Ein Glaszylinder mit einem Durchmesser von 7 cm und einer Höhe von 24 cm, mit zentrisch durchbohrtem (Durchmesser 10 mm) Schliffdeckel, wird mit Filtrierpapier ausgekleidet und mit Imprägnierungsmittel (eingegebene Menge an Imprägnierungsmittel 5-7 ml) getränkt. Die Messung der Aufnahmeurve findet statt bei geschlossenem Zylinder und einer Temperatur von 20°.

### *Desorptionsmessung*

Die Gewichtsabnahme der beladenen Schicht wird verfolgt bei bekanntem Gewicht, Hängen in freier Atmosphäre und einer Temperatur von 20°.

### *Herstellung der Formamid-T-Gradientsschichten 0–100%*

Je 22 g Kieselgel 60 HF<sub>254</sub> werden mit 55 ml Wasser (0% Formamid) bzw. 20 ml Formamid und 35 ml Wasser (100% Formamid) zur Suspension verrührt. Die beiden Suspensionen werden in die Teilerträge des DESAGA-Gradient-Streichers nach Stahl<sup>30</sup> gegeben und nach dem Vermischen in bekannter Weise<sup>7,21–26,30</sup> zu 250 µm dicken Schichten ausgestrichen.

### *Nassimprägnierung von Kieselgelschichten*

30 g Kieselgel 60 HF<sub>254</sub> werden mit 20 ml Formamid und 55 ml Wasser oder mit 24 ml N,N-Dimethylformamid und 51 ml Aceton zu einer Suspension verrührt und in bekannter Weise<sup>7,21–26,30</sup> zu 250 µm dicken Schichten ausgestrichen. Der Imprägnierungsgrad ist jeweils 75%.

### *Gasphasenimprägnierung von Kieselgelschichten zur DC*

Selbstbereitete oder vorgefertigte Kieselgel 60 HF<sub>254</sub> (F<sub>254</sub>)-Schichten werden 2 h bei 110° aktiviert und sofort in senkrechter Stellung (!) im Trockengestell in einen 30 cm-Exsikkator eingestellt, der im unteren Teil eine Schale mit ca. 100 ml Imprägnierungsmittel enthält.

### *Aufbewahrung imprägnierter Schichten<sup>27</sup>*

Nicht sofort verwendete formamidimprägnierte Schichten können in der Anordnung zur Gasphasenimprägnierung aufbewahrt werden.

### *Phenolgemische zur DC*

*Phenolgemisch 1.* Das Phenolgemisch 1 besteht aus je 80 mg Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), Phenol, *o*-Kresol, 2,4-Dimethylphenol und 2,6-Dimethylphenol in 100 ml Äthanol (= 0.1%ige Lösung).

*Phenolgemisch 2.* Das Phenolgemisch 2 besteht aus je 80 mg Bis(4-hydroxyphenyl)methan, *p*-Kresol, *p*-Äthylphenol, *p*-Isopropenylphenol, *p*-Isopropylphenol, 2,4-Dimethylphenol und 2,4,6-Trimethylphenol in 100 ml Äthanol (= 0.1%ige Lösung).

Das Auftragen der Phenolgemische erfolgt mit einem Mikroapplikator oder dem Autoliner nach Stahl<sup>30</sup> durch Einfachauftragung. Die Phenolzonen werden durch Mitchromatographieren authentischer Vergleichsproben lokalisiert und identifiziert.

### *Cannabinoidgemisch*

0.5 g Haschischdroge werden mit 10 ml Petroläther (S.p. 40-60°) einige Stunden mazeriert, filtriert und auf 5 ml eingengt.

### *DC-Bedingungen (Standardmethode)*

Für Phenolgemische gelten die folgenden Bedingungen:

Schicht, selbstgestrichene Schichten Kieselgel 60 HF<sub>254</sub> und Fertigschichten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck); Fließmittel für nichtimprägnierte Schichten, Chloroform (Laufstrecke, 2 × 10 cm; Zweifachentwicklung mit 5 min Zwischentrocknen; KS);

Fliessmittel für formamidimprägnierte Schichten, Toluol-Dichlormethan (50:50) (Laufstrecke,  $1 \times 10$  cm; KS); Fliessmittel für DMF-imprägnierte Schichten, Cyclohexan-Dichlormethan (80:20) (Laufstrecke,  $1 \times 10$  cm; KS).

Für Cannabinoide gelten die folgenden Bedingungen:

Schicht, Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck); Auftragung mit Autoliner nach Stahl (Dreifachauftragung); Fliessmittel für nicht imprägnierte Schicht, Petroläther (S.p. 40-60°)-Äther (80:20) (Laufstrecke,  $1 \times 14$  cm; NS); Fliessmittel für DMF-imprägnierte Schicht, Petroläther (S.p. 40-60°)-Äther (80:20) (Laufstrecke,  $1 \times 14$  cm; NS); Fliessmittel für formamidimprägnierte Schicht, Toluol-Dichlormethan (50:50) (Laufstrecke,  $1 \times 14$  cm; KS).

### *Sichtbarmachung*

Die Sichtbarmachung erfolgt durch Aufsprühen einer 20%igen wässrigen Echtblausalz B-Lösung; anschliessendes Bedampfen der Schicht mit konz. Ammoniak steigert die Farbintensitäten. Die Konservierung der Farben erfolgt durch Aufsprühen von konz. Salzsäure.

## ERGEBNISSE

### *Imprägnierungsgrad und Trenneffekt*

Zur Feststellung des optimalen Imprägnierungsgrades ist die bereits früher von uns beschriebene T-Gradient-Technik<sup>30</sup> das Mittel der Wahl. Es wurden Schichten mit einem linearen Formamidkonzentrationsgradient von 0-100% hergestellt. Um den Trenneffekt zu studieren, dienten zwei verschiedene Phenolgemische. Sie wurden strichförmig aufgetragen, dann entwickelt und sichtbar gemacht. Die Fig. 1 und 2 zeigen, dass sich erst bei einer Formamidkonzentration von 50% eine deutliche Verbesserung des Trenneffekts einstellt. Man vergleiche hier insbesondere bei der Fig. 1 den Kurvenverlauf des 2,4-Dimethylphenols und des *o*-Kresols. Interessant ist bei dem in Fig. 2 gezeigten Chromatogramm der Verlauf der Kurven des 2,4-Dimethylphenols im Vergleich zum 4-Isopropylphenol. Hier tritt im Verlauf des Gradienten eine Umkehr des Trennverhaltens der beiden Phenole ein.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen und weiteren Versuchen, dass man eine mindestens 70%ige Formamidkonzentration, bezogen auf das Kieselgelgewicht, erreichen muss, um in den Bereich optimaler Trennungen zu gelangen. Das Beispiel 4-Isopropylphenol und 2,4-Dimethylphenol zeigt, dass jedoch in speziellen Fällen eine Konzentration zwischen 80 und 90% erforderlich ist.

Eindeutig geht aus diesen Versuchen der starke Einfluss des Imprägnierungsgrades auf die Trennung hervor. Ein Nichtbeachten dieses Effekts stellt die Reproduzierbarkeit von Trennungen in Frage.

### *Aufnahme und Abgabe des Formamids und des Dimethylformamids von Kieselgelschichten über die Gasphase*

Zunächst wurde eine Versuchsordnung aufgebaut, die es erlaubt, die Aufnahme und Abgabe der Imprägnierungsmittel auf Kieselgelschichten über die Gasphase gravimetrisch zu verfolgen. Hierzu wurden die aktivierten Kieselgelschichten in eine konstant gesättigte Atmosphäre des Imprägnierungsmittels gebracht und die Gewichtszunahme mit einem Schreiber registriert.

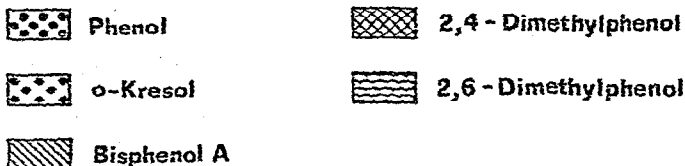
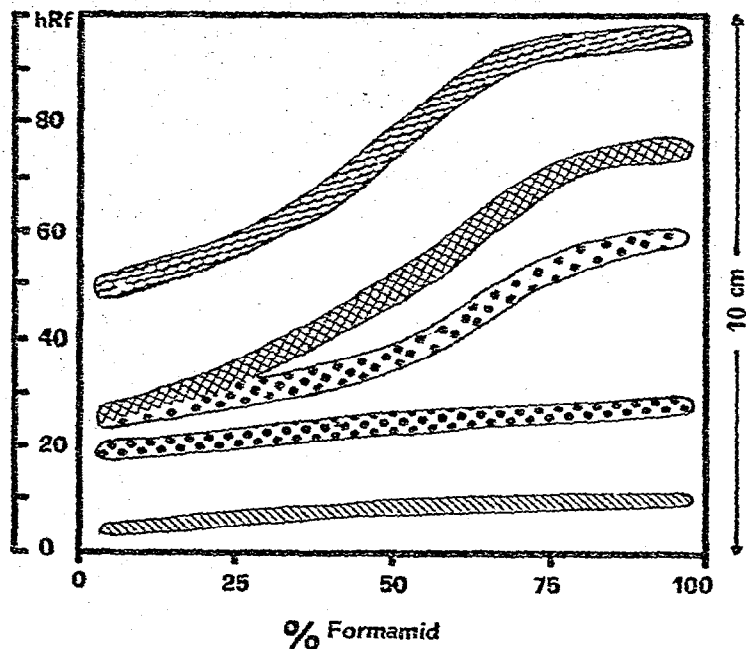


Fig. 1. Phenolgemisch 1 auf einer Formamid-T-Gradientenschicht getrennt: links 0%, rechts 100% Formamid. Schicht, Kieselgel 60 HF<sub>254</sub>; Fliessmittel, Toluol-Dichlormethan (50:50); KS; Laufstrecke, 1 × 10 cm.

Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Messergebnisse zu ermitteln, wurde eine aktivierte Kieselgelschicht in freier Laboratmosphäre gewogen. Die Wasseraufnahme erfolgt sehr rasch, so dass nach 1 min bereits die Hälfte der Wassermenge adsorbiert ist. Nach 20 min ist die Wasseraufnahme abgeschlossen. Die Gewichtszunahme beträgt dann bei einer rel. Feuchte von 55% nur 4%. Auch der Einfluss von Schwankungen der Luftfeuchtigkeit wurde an nicht aktivierten Schichten untersucht. Beim Anstieg der relativen Luftfeuchtigkeit um 7% im Bereich von 48 auf 55% nahm das Gewicht der Kieselgelschicht nur um 0.25% zu. Normale Schwankungen in der relativen Luftfeuchtigkeit bewirken also einen vernachlässigbaren Fehler.

*Formamid.* Zunächst wurde die Aufnahme von Formamid registriert (Fig. 3, Kurve I). Wie aus der Kurve hervorgeht, zeigt die Kieselgelschicht eine stetige Gewichtszunahme bis zur Sättigungsgrenze. Dieser Gleichgewichtszustand liegt bei 90–100 Gewichtsprozent Formamid bezogen auf das Gewicht an Kieselgel. Dieser Zustand ist nach etwa 40 Tagen erreicht. Der Anfangswert für die Gewichtszunahme

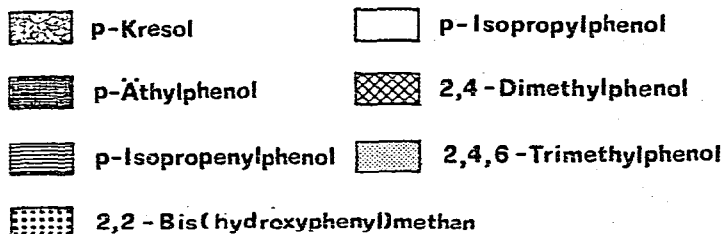
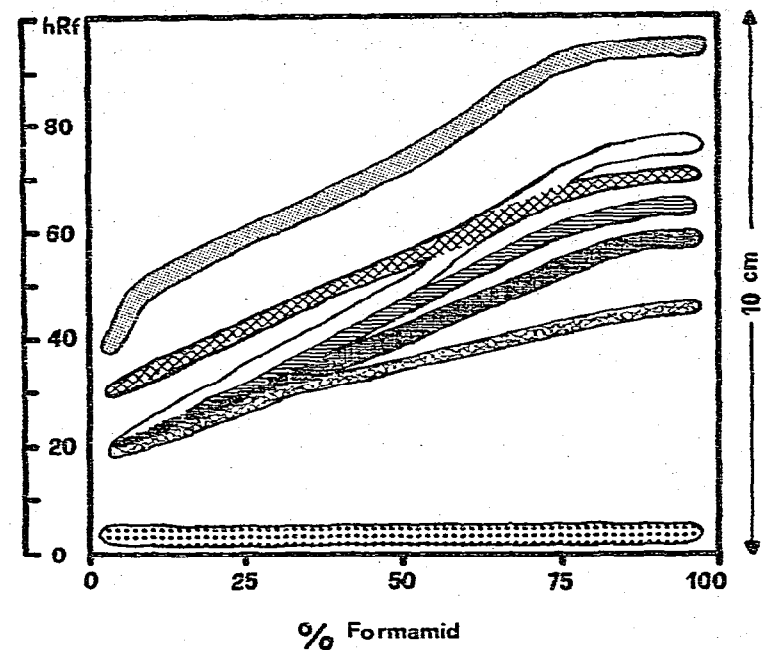


Fig. 2. Phenolgemisch 2 auf einer Formamid-T-Gradientenschicht: links 0%, rechts 100% Formamid. Schicht, Kieselgel 60 HF<sub>254</sub>; Fließmittel, Toluol-Dichlormethan (50:50); KS; Laufstrecke, 1 × 10 cm.

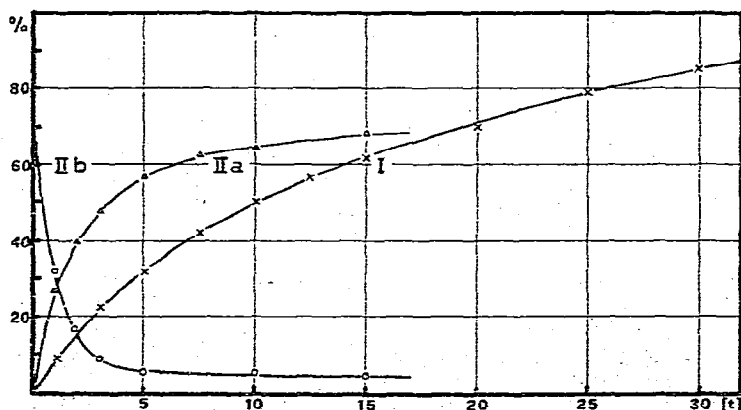


Fig. 3. (I) Verlauf der Formamidaufnahme; Zeit  $t$  in Tagen(!). (II) Verlauf der N,N-Dimethylformamidaufnahme (a) bzw. -abgabe (b); Zeit  $t$  in Stunden(!).

beträgt 0.4%/Std. Der 50%-Wert ist nach 10 Tagen erreicht, und 70% Formamid enthält die Schicht nach etwa 20 Tagen. Die Reproduzierbarkeit ist von 6-70% Formamidanteil besser als 2% absolut. Bei höherem Formamidgehalt vergrößern sich die Schwankungen. Das Einstellen von Kieselgelschichten auf einen bestimmten Formamidgehalt ist nun anhand der Aufnahmekurve möglich. Beim Herausnehmen der beladenen Schicht aus der Formamidatmosphäre beginnt die Desorption. Der Gewichtsverlust in einer angemessenen Zeit ist für die Brauchbarkeit der Imprägnierung massgeblich. In 24 Std. verliert die Schicht maximal 10% Formamid. Dieser Zeitraum genügt, um jeden Chromatographievorgang zu beenden.

*N,N-Dimethylformamid.* In gleicher Weise wurde die Imprägnierung einer Kieselgelschicht mit N,N-Dimethylformamid untersucht. Da der Dampfdruck um eine Zehnerpotenz höher liegt, verläuft auch die Adsorption sehr rasch, und zwar mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 0.5%/min (Fig. 3, Kurve IIa,  $t$  = Stunden). Bereits nach 3-4 Std. ist eine 50%ige Imprägnierung erreicht, die Sättigung liegt bei etwa 70%. Die Reproduzierbarkeit für die Aufnahmekurve im Bereich zwischen 0 und 60% liegt bei 3%. Die Desorption verläuft, wie die Kurve IIb zeigt, rascher als die Adsorption. Bereits nach 1 Std. ist die Konzentration an N,N-Dimethylformamid in der Schicht um die Hälfte abgesunken. Ein Rest von 5% bleibt dagegen noch lange in der Schicht erhalten.

#### *Zur Herstellung der imprägnierten Kieselgelschichten*

Zur Imprägnierung industriell hergestellter oder selbstgefertigter Kieselgelschichten hat sich folgendes Verfahren bewährt: In einem 30 cm Exsikkator wird eine entsprechend grosse Schale mit dem Imprägnierungsmittel eingestellt. Zur Sättigung des Gasraumes ist es vorteilhaft, dieses Einstellen mehrere Stunden vorher vorzunehmen. Die zu sättigenden Kieselgelschichten werden dann in das DESAGA-Trockengestell eingeschoben und dieses so in den Exsikkator eingestellt, dass die Platten senkrecht (!) stehen. Ist der gewünschte Imprägnierungsgrad (siehe Fig. 3) erreicht, so können die Schichten in üblicher Weise verwendet werden. Auf diesem Wege ist die Gefährdung durch Dämpfe des Imprägnierungsmittels im Vergleich zu den Nassimprägnierungsverfahren stark vermindert. Dem Vorteil einer völlig gleichmässigen Imprägnierung der Kieselgelschichten über die Gasphase steht beim Formamid der Nachteil der langen Zeitdauer bis zur 80-90%igen Imprägnierung entgegen. Beim laufenden Bedarf von Formamidschichten fällt dies jedoch nicht ins Gewicht. Es ist auch im Forschungslabor vorteilhaft, sich immer einen Exsikkator mit imprägnierten Kieselgelschichten vorrätig zu halten.

Werden Formamidschichten jedoch unvorhergesehenerweise schnell benötigt, so empfiehlt sich nach wie vor eine Nassimprägnierung, und zwar stellt man sich die Schichten am zweckmässigsten mit einer 75%igen wässrigen Formamidlösung anstelle von Wasser als Suspensionsmittel des Kieselgels her. Auf diesem Wege erhält man eine annähernd 70%igen Formamidimprägnierung. Die Aufbewahrung muss dann in bekannter Weise in einem formamidgesättigten Exsikkator erfolgen. Es stellt sich dann nach der gezeigten Kurve (Fig. 3, I) eine 90-100%igen Sättigung ein.

Ideal in bezug auf Schnelligkeit und Gleichmässigkeit ist dagegen die Gasphasenimprägnierung von Kieselgelschichten mit N,N-Dimethylformamid. Das Stehen über Nacht in einem entsprechend gesättigten Exsikkator genügt hier zur 70%igen Imprägnierung. Die Nassimprägnierung mit N,N-Dimethylformamid ist da-

gegen nicht zu empfehlen, da bereits beim Trocknen der selbsthergestellten Schichten das Imprägnierungsmittel partiell mitabdampft und keine Gewähr für eine optimale Imprägnierung mehr gegeben ist. In jedem Fall ist jedoch bei den mit *N,N*-Dimethylformamid imprägnierten Schichten ein schnelles Arbeiten nach der Herausnahme aus der Sättigungsatmosphäre notwendig (Auftragsvorgang 5–10 min, Entwicklung 15–30 min).

#### Vergleiche chromatographischer Trennungen

**Phenolgemische.** Um die Brauchbarkeit der Gasphasenimprägnierung unter Beweis zu stellen, und um gleichzeitig die Frage nach dem optimalen Imprägnierungsmittel für die Trennung phenolischer Substanzen auf Kieselgel zu klären, wurden entsprechende Vergleiche mit zwei Phenolgemischen angestellt. In jedem Falle wurden dabei die bislang als optimal erkannten Fliessmittel verwendet. Bei diesen Versuchen zeigt sich, dass eine Sättigung des Fliessmittels mit dem Imprägnierungsmittel keinen Einfluss auf die Trennqualität hat.

Die Fig. 4 fasst die Ergebnisse zusammen. Die Chromatogramme der Bahnen A zeigen die Trennungen der beiden Phenolgemische 1 und 2 auf unimprägnierten Schichten. Die Schichten der Bahn B sind dagegen mit *N,N*-Dimethylformamid und die Bahn C ist mit Formamid imprägniert. Der Vergleich zeigt, dass die Formamidimprägnierung für die Trennung der Phenolgemische 1 und 2 am besten geeignet ist. Entsprechende Vergleiche mit nassimprägnierten Schichten ergaben bei entsprechend hohem Imprägnierungsgrad gleichartige Ergebnisse. Diese Versuche zeigen eindeutig

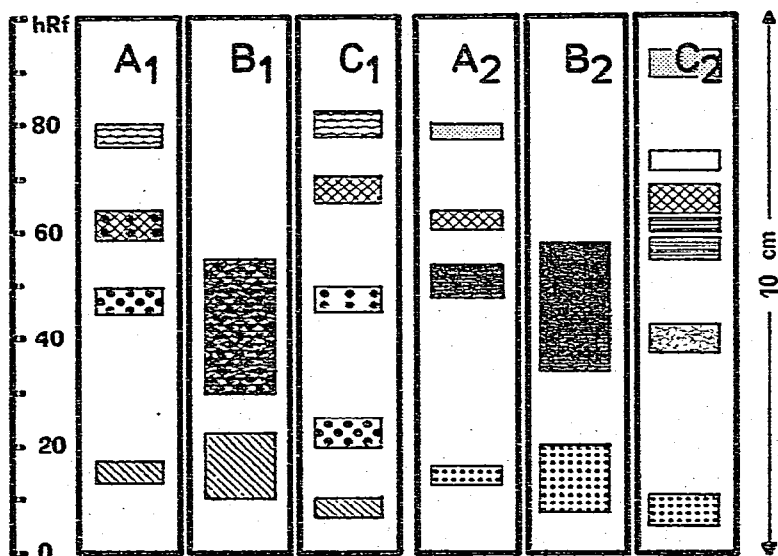


Fig. 4. Trennung der Phenolgemische 1 und 2. (A) Schicht, Kieselgel 60 HF<sub>254</sub>, nichtimprägniert; Fliessmittel, Chloroform; KS; Laufstrecke, 2 × 10 cm mit Zwischentrocknung. (B) Schicht, Kieselgel 60 HF<sub>254</sub>, gasphasen-imprägniert mit 60% *N,N*-Dimethylformamid; Fliessmittel, Cyclohexan-Dichlormethan (80:20); KS; Laufstrecke, 1 × 10 cm. (C) Schicht, Kieselgel 60 HF<sub>254</sub>, gasphasen-imprägniert mit 90% Formamid; Fliessmittel, Toluol-Dichlormethan (50:50); KS; Laufstrecke, 1 × 10 cm.



die Vorteile einer Formamidimprägnierung im Vergleich zu den nichtimprägnierten oder den mit N,N-Dimethylformamid imprägnierten Schichten.

*Trennung der Cannabinoide.* Als weiteres Beispiel für eine Trennung auf imprägnierten Kieselgelschichten boten sich die Cannabinoide an. Sie wurden erstmals von Korte und Sieper<sup>41,42</sup> auf mit N,N-Dimethylformamid imprägnierten Kieselgelschichten gut aufgetrennt. Die Autoren bemerkten, dass die Laufgeschwindigkeiten der Substanzen und der Trenneffekt sehr stark vom Grad der Imprägnierung abhängen. Sie schlugen damals vor, die Schicht durch Aufsteigenlassen von Dimethylformamid-Chloroform (60:40) zu imprägnieren.

In der Fig. 5 sind nun die Trennungen eines Cannabinoidgemisches auf einer unimprägnierten Kieselgelschicht (Bahn A) mit derjenigen auf einer über Gasphase imprägnierten N,N-Dimethylformamidschicht (Bahn B) mit einer Formamidschicht (Bahn C) verglichen.

Im Vergleich zu den mit N,N-Dimethylformamid imprägnierten Schichten bieten die "Formamidschichten" den Vorteil einer sehr guten Reproduzierbarkeit und einer optimalen räumlichen Verteilung der Cannabinoide auf dem Chromato-

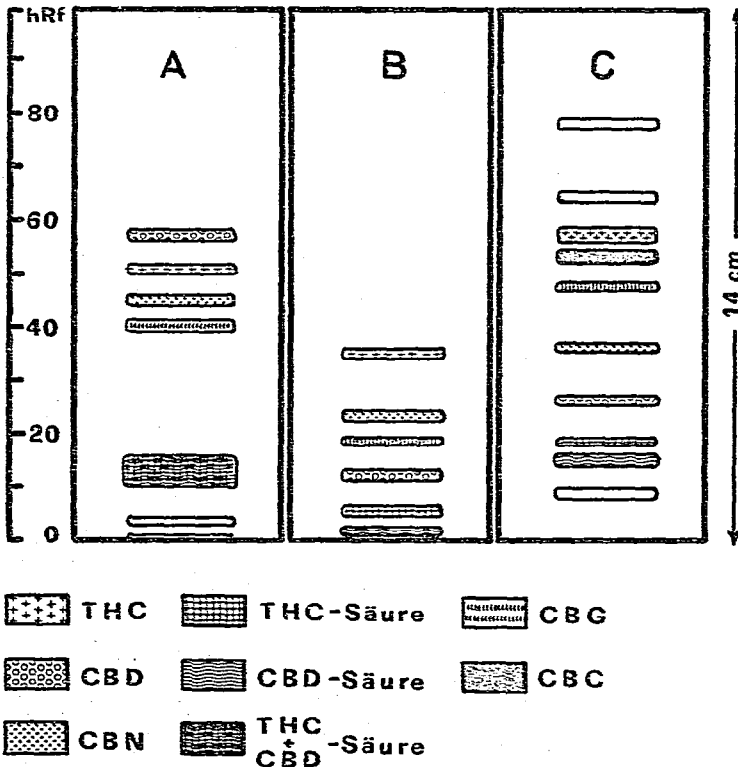


Fig. 5. Trennung der Cannabinoide. (A) Schicht, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, nicht imprägniert. Fließmittel, Petroläther-Äther (80:20); NS; Laufstrecke, 1 × 14 cm. (B) Schicht, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, gasphasen-imprägniert mit 60-70% N,N-Dimethylformamid; Fließmittel, Petroläther-Äther (80:20); NS; Laufstrecke, 1 × 14 cm. (C) Schicht, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, gasphasen-imprägniert mit 90% Formamid; Fließmittel, Toluol-Dichlormethan (50:50); KS; Laufstrecke, 1 × 14 cm. THC = Tetrahydrocannabinol; CBD = Cannabidiol; CBN = Cannabinol; CBG = Cannabigerol; CBC = Cannabichromen.

gramm. Die gute Trennung der "Säuren" im unteren Bereich des Chromatogramms ist für die Beurteilung der in Europa angebauten Hanfsorten sehr wichtig.

Bemerkenswert ist, dass die abgebildeten Chromatogramme auf "Fertigplatten" erzielt wurden und dass die Trennungen auf selbsthergestellten Kieselgel-HF<sub>254</sub>-Schichten der Chargen 1975-1976 erheblich schlechter ausfielen. Dies ist insofern ein Phänomen, als normalerweise die umgekehrte Beobachtung gemacht wird. Hierzu gibt es zwei Erklärungen: Entweder beeinflusst der "Binder" der Fertigschichten die Trennung positiv oder die Qualität des Kieselgels HF<sub>254</sub> hat sich verschlechtert.

### SCHLUSSBETRACHTUNG

Die Imprägnierung von Kieselgelschichten mit Formamid oder N,N-Dimethylformamid über die Gasphase führt zu einer sehr gleichmässigen Belegung. Eine gesundheitliche Belastung oder Schädigung durch diese Amide wird bei der beschriebenen Arbeitsweise weitgehend vermieden.

Das Verfahren gewährleistet sowohl für selbstgestrichene als auch für sog. Fertigplatten den optimalen Belegungsgrad nach der entsprechenden Lagerung im Exsikkator. Die vergleichsweise durchgeführten Trennungen von Phenolgemischen und Cannabinoiden zeigen sehr deutlich die Überlegenheit der Formamidimprägnierung. Eine N,N-Dimethylformamidimprägnierung über die Gasphase lässt sich zwar sehr viel schneller durchführen, führt aber im Vergleich zu den "Formamid-schichten" bei den gegebenen Beispielen zu weit schlechteren Trennungen.

### ZUSAMMENFASSUNG

Mit der Gradient-Dünnschichtchromatographie wird gezeigt, dass zur Erzielung optimaler Phenoltrennungen eine mindestens 70%ige Formamid-Imprägnierung nötig ist. Die gleichmässigste Imprägnierung sowohl von selbsthergestellten als auch von sog. Kieselgel-Fertigplatten erreicht man über die Gasphase. Nach den aufgenommenen Adsorptions- und Desorptionskurven lässt sich der gewünschte Imprägnierungsgrad einstellen. An Gemischen aus einfachen Phenolen und Cannabinoiden werden die Vorteile einer Formamid-Imprägnierung von Kieselgel-Schichten demonstriert.

### LITERATUR

- 1 W. Dirscherl und E. Gerhards, *Acta Endocrinol.*, 19 (1955) 233.
- 2 J. Gasparič und J. Borecký, *J. Chromatogr.*, 5 (1961) 466.
- 3 J. Macak und J. Kubes, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 301.
- 4 K. Macek und S. Vanecek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 723.
- 5 H. Rochelmeyer, E. Stahl und A. Patani, *Arch. Pharm.*, 291 (1958) 1.
- 6 H. Rochelmeyer, E. Mutschler und K. Teichert, *Deut. Apoth.-Ztg.*, 100 (1960) 474.
- 7 E. Stahl, H. K. Mangold und H. H. O. Schmid, *Methods of Biochemical Analysis*, Band XII, *Thin-Layer Chromatography*, John Wiley, New York, 1964, S. 394.
- 8 A. Zaffaroni, R. B. Burton und E. H. Keutmann, *Science*, 111 (1950) 6.
- 9 T. Enkvist, K. Hästbacka und S. Kantele, *Fin. Kemistsamf. Medd.*, 73 (1964) 35.
- 10 T. Enkvist, *Fin. Kemistsamf. Medd.*, 74 (1965) 62.
- 11 J. Franc, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 23 (1958) 1231.
- 12 J. Franc, *Chem. Listy*, 52 (1958) 55.

- 13 J. Franc, *Z. Anal. Chem.*, 164 (1958) 275.
- 14 E. Soczewiński und M. Ciszewska, *J. Chromatogr.*, 96 (1974) 163.
- 15 R. J. T. Graham, L. S. Bark und J. Daly, *IV. Int. Symp. Chromatogr. Electrophor.*, Brüssel, 1966, Presses Académiques Européennes, Brüssel, S. 128.
- 16 G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 1475.
- 17 J. T. Edwards, H. S. Chang, K. Yates und R. Stewart, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1518.
- 18 Th. Gramstad und W. J. Fuglevik, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 1369.
- 19 A. R. Katritsky und R. A. Y. Jones, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 722.
- 20 W. C. Sears und L. J. Kitchen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 4110.
- 21 E. Stahl, *Pharmazie*, 11 (1956) 633.
- 22 E. Stahl, *Chem.-Ztg.*, 82 (1958) 323.
- 23 E. Stahl, *Parfuem. Kosmet.*, 39 (1958) 564.
- 24 E. Stahl, *Arch Pharm.*, 292 (1959) 411.
- 25 E. Stahl, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 303.
- 26 E. Stahl, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 646.
- 27 R. J. T. Graham, L. S. Bark und J. Daly, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 107.
- 28 R. J. T. Graham und J. Daly, *J. Chromatogr.*, 48 (1970) 67.
- 29 R. J. T. Graham und J. Daly, *J. Chromatogr.*, 48 (1970) 78.
- 30 E. Stahl (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie — Ein Laboratoriumshandbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl., 1967.
- 31 D. Braun und G. Vohrendohre, *Z. Anal. Chem.*, 207 (1965) 26.
- 32 A. Waksmundzki und R. Manko, in K. Macek und I. M. Hais (Herausgeber), *Proc. 2nd Symp. Stationary Phases in Paper and Thin-layer Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1965, S. 221.
- 33 D. Braun, *Chimia*, 19 (1965) 77.
- 34 D. Braun und J. Arndt, *Kunststoffe*, 62 (1972) 41.
- 35 A. N. Crabtree und A. E. J. McGill, *Mikrochim. Acta*, (1967) 85.
- 36 E. Stahl und L. S. Oey, *Angew. Makromol. Chem.*, 44 (1975) 107.
- 37 R. J. T. Graham, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 118.
- 38 K. Randerath, *Dünnschichtchromatographie*, Verlag-Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962, S. 173.
- 39 E. Soczewiński und H. Szumilo, *J. Chromatogr.*, 81 (1973) 99.
- 40 U. Freimuth, B. Zawta und M. Büchner, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 607.
- 41 F. Korte und H. Sieper, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 90.
- 42 F. Korte und H. Sieper, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 178.
- 43 E. Stahl und R. Kunde, *Chem.-Ztg.*, 98 (1974) 1.
- 44 G. Zweig und J. Sherma (Herausgeber), *Handbook of Chromatography*, Band I, Chemical Rubber Company Press, Cleveland, Ohio, 1972, S. 319, 532.
- 45 G. Zweig und J. Sherma (Herausgeber), *Handbook of Chromatography*, Band II, Chemical Rubber Company Press, Cleveland, Ohio, 1972, S. 90, 311.
- 46 E. Stahl und V. Brüderle, in Vorbereitung.