

Über das Verhalten analoger Verbindungen bei der Chromatographie, 2. Mitt.

Von

O. Hromatka und W. A. Aue

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Februar 1962)

Die homologen Reihen scheinen in der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel G eine lineare Abhängigkeit zwischen den Logarithmen der R_f -Werte und der Anzahl der C-Atome zu zeigen. Bei einigen Substanzklassen zeigen die Diagramme zwei Gerade, die den Substanzreihen mit gerader bzw. ungerader Kohlenstoffzahl entsprechen. Log R_f und R_m -Wert werden an Beispielen aus der Papierchromatographie verglichen.

In der vorhergehenden Veröffentlichung¹ hatten wir bei Reihen von Verbindungen, die sich bei gleichem Gerüst nur durch die verschiedene Anzahl gleichartiger funktioneller Gruppen unterscheiden, eine lineare Beziehung zwischen den log R_f -Werten und der Zahl n der funktionellen Gruppen beobachten können. Wir gingen dabei von der vereinfachenden Vorstellung aus, daß der R_f -Wert — ceteris paribus — von der Zahl der funktionellen Gruppen abhängt, die bei der Dünnschichtchromatographie für die Adsorption am Silicagel, bei der Papierchromatographie für die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln maßgebenden Einfluß haben.

Es lag nun der Gedanke nahe, die Untersuchungen auf homologe Reihen im engeren Sinne auszudehnen, bei denen Art und Anzahl der funktionellen Gruppen gleich ist, während sich die Verbindungen nur durch die Anzahl ihrer C-Atome voneinander unterscheiden. Bei der Adsorptionschromatographie unter Verwendung lipophiler Lösungsmittel

¹ O. Hromatka und W. A. Aue, Mh. Chem. **93**, 497 (1962).

war zunächst mit steigender Zahl der C-Atome eine Verringerung der Adsorption zu erwarten, bei der Verteilungschromatographie eine raschere Wanderung mit der mobilen Phase.

Wir wollten aber auch in diesem Falle untersuchen, ob bei der Dünnschichtchromatographie nach *Stahl* auf Kieselgel G in ihrer Ausführungsform als reine Adsorptionschromatographie sich lineare Beziehungen zwischen den $\log R_f$ -Werten und den Zahlen n , in diesem Falle der Anzahl der C-Atome, feststellen ließen.

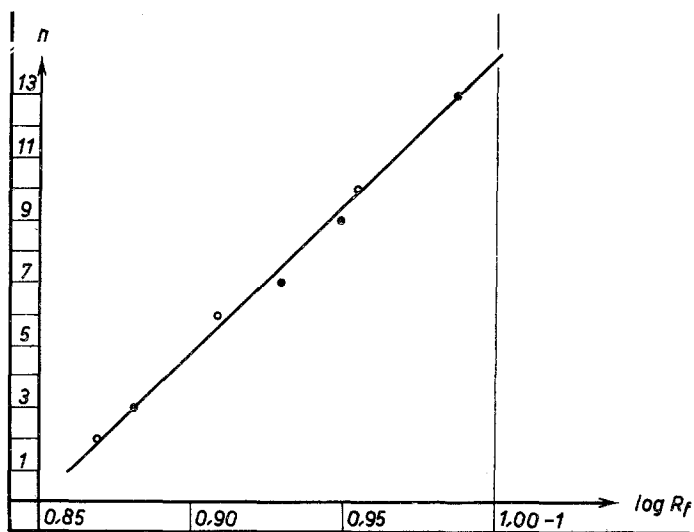


Abb. 1

Ähnlich wie in der 1. Mitt. verwendeten wir nicht R_f -Werte, die als Mittel aus mehreren Versuchen bestimmt wurden, sondern wir entnahmen die Werte jeweils einer einzigen Dünnschichtplatte, auf der die Vergleichssubstanzen gleichzeitig chromatographiert wurden; so konnten wir für jede Verbindung der Vergleichsreihe die möglichst gleichen Bedingungen schaffen.

Zur Messung der R_f -Werte wurde nicht, wie es sonst üblich ist, der Schwerpunkt des Fleckens herangezogen, sondern seine in der Laufrichtung vorne liegende, scharfe Kante. Eine solche ergab sich vor allem dann, wenn die Lösung der Verbindungen nicht punktförmig auf der Startlinie aufgetragen wird, sondern als 5–10 mm langer, schmaler Streifen, was bei sorgfältigem Arbeiten mit einer Mikropipette sehr exakt gelingt.

In den Abb. 1, 2 und 3 wird die Dünnschichtchromatographie der Diole Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol und 1,13-Tridecandiol unter Verwendung

der Lösungsmittel absol. Äthanol (Abb. 1), Dioxan (Abb. 2), absol. Äther (Abb. 3) dargestellt. Zum Nachweis der Flecke wurde mit KMnO_4 -

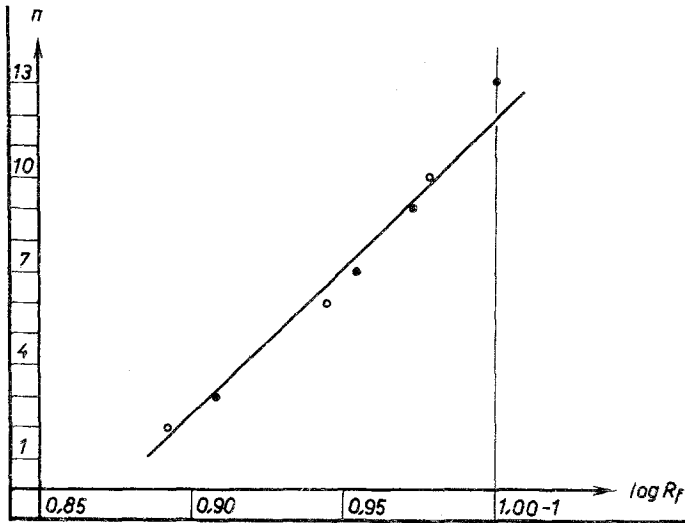


Abb. 2

Lösung besprüht. Um auf eventuelle Unterschiede zwischen Verbindungen mit geradzahligem und ungeradzahligem Kohlenstoffkette deutlich hin-

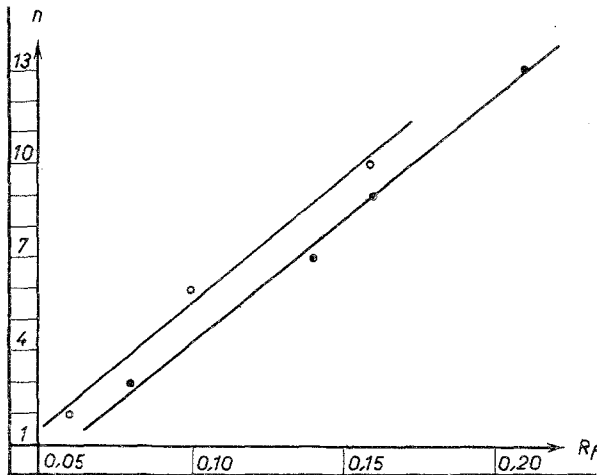


Abb. 3

zuweisen, wurden auf den Diagrammen erstere als Kreise, letztere als Punkte dargestellt. In Abb. 1 und 2 tritt eine angenähert lineare Beziehung zwischen den $\log R_f$ -Werten und n zutage, aber keine Alter-

nation zwischen n gerade und ungerade. Hingegen kann man in Abb. 3, bei der die sehr kleinen R_f -Werte und nicht deren Logarithmen gegenübergestellt wurden, die Alternation unter Ausbildung zweier Geraden deutlich beobachten.

Deutlich wird das Auftreten der Alternation in Abb. 4, das die Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie der n -Monocarbonsäuren mit absol. Äther darstellt. Die Flecke wurden durch Besprühen mit Merck-Universalindikator-flüssig kenntlich gemacht. Beim Auftragen der $\log R_f$ -Werte auf die Abszisse, der Gesamtzahl der C-Atome auf die Ordinate

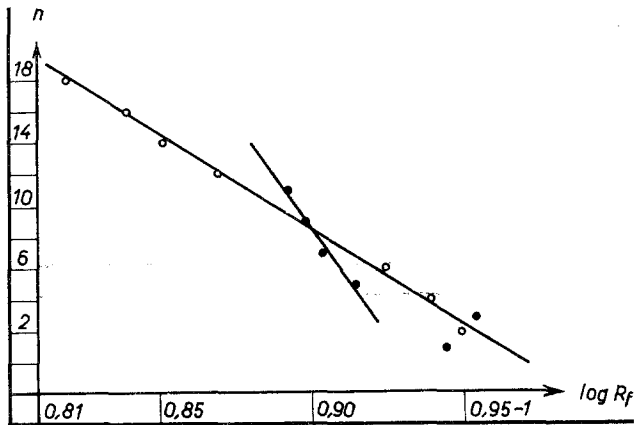


Abb. 4

liegen die geradzahligen Carbonsäuren zwischen C_4 und C_{18} auf einer Geraden, von der die Essigsäure bereits etwas abweicht. Die ungeradzahligen Carbonsäuren C_5 bis C_{11} fügen sich gut in eine zweite Gerade anderer Neigung, während hier Propionsäure und Ameisensäure starke Abweichungen zeigen.

Wir weisen darauf hin, daß in Parallelversuchen sowohl die Neigungen dieser beiden Geraden als auch ihre Schnittstellen Unterschiede aufweisen.

Sehen wir von den Abweichungen der niedrigsten Vertreter der Reihe ab, so können wir versuchsweise über das Auftreten von zwei sich schneidenden Geraden folgende Überlegungen anstellen:

Carbonsäuren mit gerader C-Zahl werden im Kristallgitter durch stärkere Wechselwirkungskräfte zusammengehalten als solche mit ungerader C-Zahl. Wir können annehmen, daß ähnliche Unterschiede auch in der Wechselwirkung zwischen der Carboxylgruppe und dem entassoziierend wirkenden Lösungsmittel Diäthyläther einerseits, dem Kieselgel andererseits bestehen. Da somit der Anteil der adsorptiven Wirkung der Carboxylgruppe bei geradzahligen und ungeradzahligen Carbonsäuren

unterschiedlich sein wird, können wir die verschiedene Neigung der den beiden Reihen zugeordneten Geraden in unserer Abbildung erklären. Es versteht sich von selbst, daß auch ein direkter Einfluß der Kette auf die Alternation wahrscheinlich ist.

Im Verlauf dieser Untersuchung haben wir auch Dicarbonsäuren auf Kieselgel G als Dünnschicht chromatographiert und durch Besprühen mit Merck-Universalindikator-flüssig gemacht. Auch hier ergibt sich sowohl die Linearbeziehung zwischen $\log R_f$ -Werten und n als auch die Alternation bei gerader oder ungerader Anzahl der C-Atome.

Doch sind die Abweichungen und Anomalien bei den Dicarbonsäuren wesentlich größer als beispielsweise bei den Monocarbonsäuren, weshalb wir zur Zeit auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse noch verzichten und diese Frage näher untersuchen wollen.

Ähnlich wie in Mitt. 1 suchten wir auch hier in der uns zugänglichen Literatur über Papierchromatographie nach Reihen homologer Verbindungen, bei denen wir die Frage, ob für die Verteilungschromatographie die dort öfters verwendeten R_m -Werte eher eine lineare Beziehung zur Anzahl der C-Atome ergeben als die $\log R_f$ -Werte, diskutierten.

Die in den Monographien der Papierchromatographie aufgezählten R_f -Werte von homologen Reihen sind wesentlich zahlreicher als die von Reihen mit einer variierten Zahl funktioneller Gruppen, für die wir uns in der Mitt. 1 interessierten. Bei näherer Betrachtung zeigt sich aber, daß in vielen Fällen weder die R_m -Werte noch die $\log R_f$ -Werte eine lineare Beziehung zu der Anzahl der C-Atome aufweisen. Auf diese Einschränkungen hat auch bereits Kalbe² hingewiesen, der sich mit der Anwendung der R_m -Werte bei der Chromatographie von Carbonsäuren einerseits in saurem, andererseits in alkalischem Lösungsgemisch beschäftigte.

Wir wählten deshalb nur Reihen aus, die unter Verwendung des R_m -Wertes in eine angenäherte Linearität gebracht werden können und zeigen zum Vergleich jeweils im gleichen Diagramm die Abhängigkeit zwischen $\log R_f$ und n .

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse der Papierchromatographie von Dicarbonsäuren in einem basischen Lösungsmittelgemisch, die sich in der bereits erwähnten Arbeit von Kalbe² findet. Als n wird die Anzahl der C-Atome bezeichnet. Der Autor dividiert jeden erhaltenen R_f -Wert durch den R_f -Wert von Sebacinsäure und bezeichnet den Quotienten als R_s -Wert. Wir haben in Abb. 5 die Logarithmen dieser R_s -Werte als Abszisse aufgetragen. Zur Auftragung der R_m -Werte in unserer Abbildung haben wir diese aus den in der erwähnten Veröffentlichung genannten R_s -Werten über die R_f -Werte errechnet. Es scheint schwierig, einer der beiden Darstellungsweisen den Vorzug zu geben.

² H. Kalbe, Z. physiol. Chem. **297**, 19 (1954).

Ähnlich liegt der Fall bei der von demselben Autor mit einem anderen Lösungsmittel durchgeführten Chromatographie von Dicarbonsäuren, deren Ergebnisse in Abb. 6 dargestellt werden.

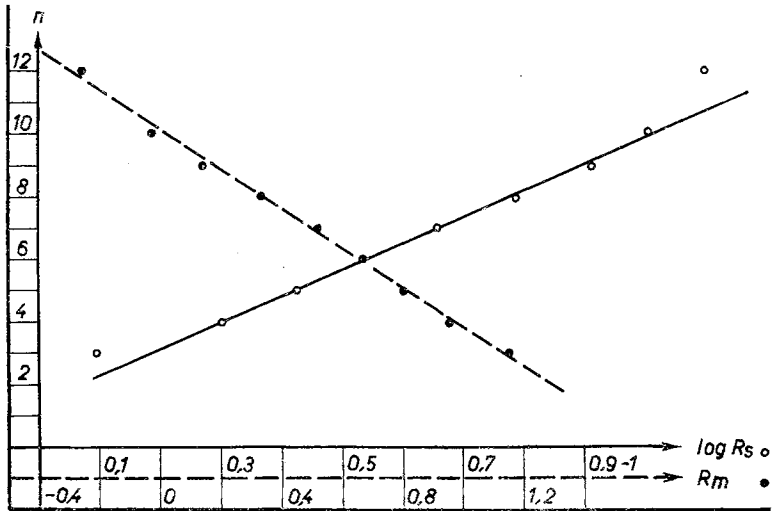


Abb. 5

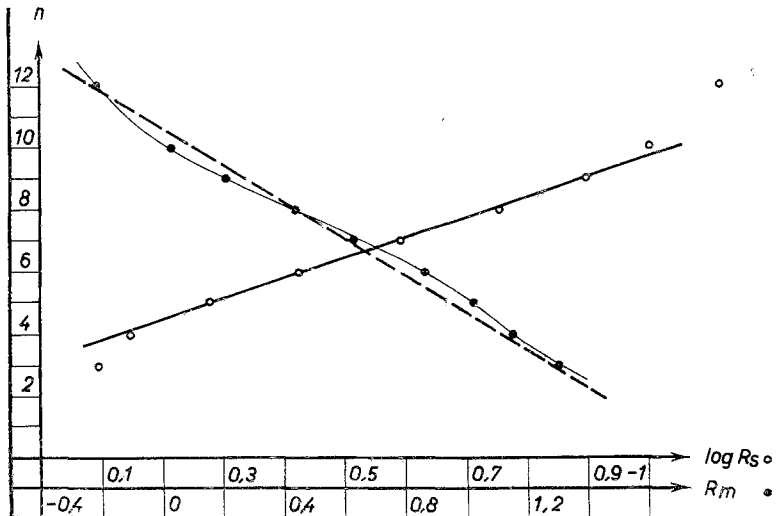


Abb. 6

Mit der Chromatographie von Dicarbonsäuren beschäftigten sich auch *Isherwood* und *Hanes*³. Die in Abb. 7 dargestellten Ergebnisse

³ *F. A. Isherwood* und *C. S. Hanes*, *Biochemic. J.* **55**, 824 (1953).

wurden mit dem Lösungsmittelgemisch *n*-Propanol:konz. wäbr. Ammoniak (70:30) erzielt, während die in Abb. 8 ausgewerteten R_f -Werte mit

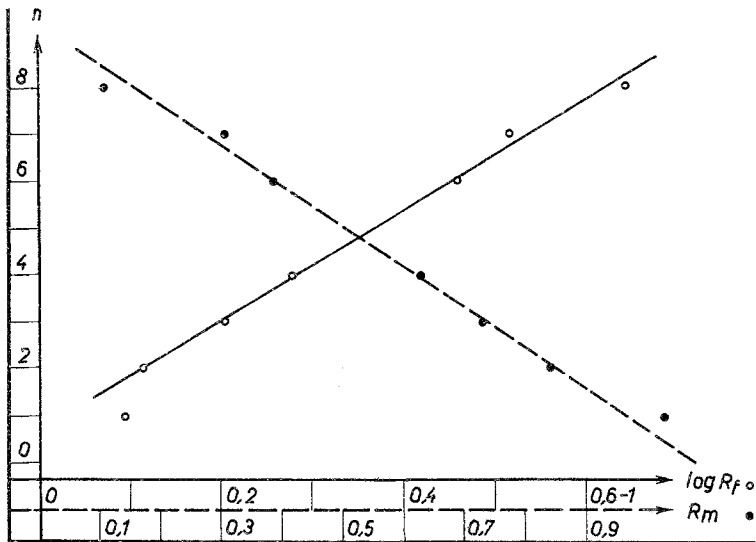


Abb. 7

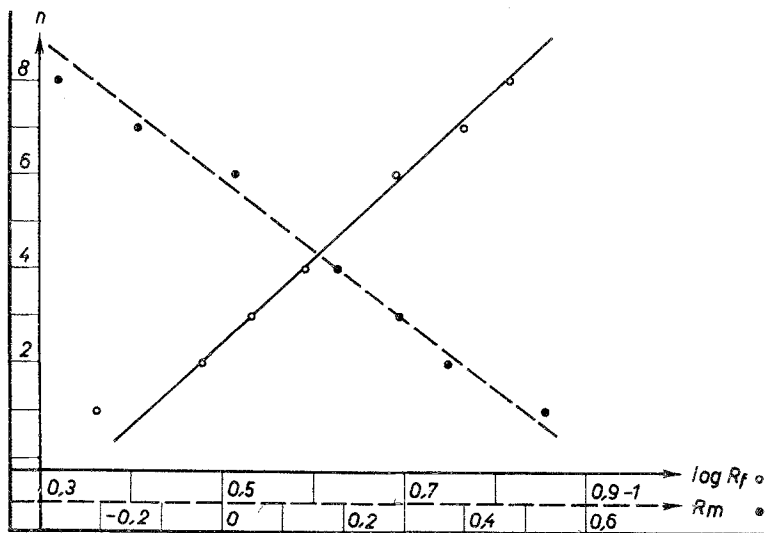


Abb. 8

n-Propanol:Ammoniak (60:40) erzielt wurden. In beiden Abbildungen bedeutet *n* jeweils die Anzahl der CH_2 -Gruppen.

Auch Abb. 9, die sich auf die von *Long, Quayle* und *Stedman*⁴ durchgeführte Chromatographie der Monocarbonsäuren bezieht, stellen wir nur zur Diskussion, ohne einen Deutungsversuch im Rahmen dieser Mitteilung zu unternehmen. n bedeutet hier die Anzahl der C-Atome, das Lösungsmittelgemisch ist Äthanol:Ammoniak:Wasser = 80:4:16.

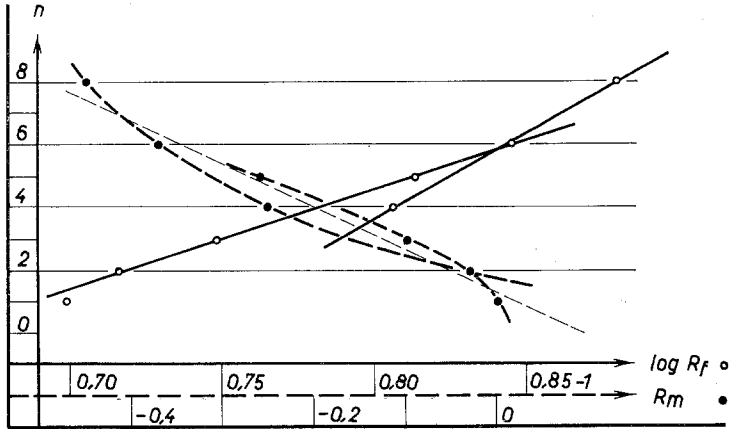


Abb. 9

Mindestens in diesen wenigen gebrachten Beispielen erscheint es uns berechtigt, sowohl R_m -Wert wie $\log R_f$ -Wert zur Diskussion zu stellen.

Bezüglich der erwähnten zahlreichen Beispiele, in denen keine der beiden Größen eine lineare Beziehung zu n ergibt, bedarf es noch ausgedehnter Studien über die zur Separation führenden Effekte, die in der Konstitution der zu trennenden Verbindungen wie auch in deren Wechselwirkung zum Lösungsmittelgemisch zu suchen sind.

⁴ *A. J. Long, J. R. Quayle* und *R. J. Stedman*, *J. Chem. Soc. [London]* **1951**, 2197.