

BAM-BERICHT Nr. 7

DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

BERLIN

Chromatographie und chemische Konstitution

Untersuchungen über den Einfluß der Struktur
organischer Verbindungen auf das Verhalten bei
der Dünnschicht - Chromatographie

von Dr.-Ing Hans-Joachim Petrowitz

	Seite
Vorwort	1
1. Einleitung	3
2. Kohlenwasserstoffe	4
3. Chlorierte Kohlenwasserstoffe	9
4. Organische Verbindungen mit Nichtmetallen und Metallen	11
4.1 Organosilicium- und Organobor-Verbindungen	11
4.2 Organozinn- und Organoquecksilber-Verbindungen	11
5. Phenolische Verbindungen	12
5.1 Phenole und Phenol-Derivate	12
5.2 Flavonoide	13
6. Alkohole	15
7. Epoxyde und Äther	17
8. Carbonylverbindungen	18
8.1 Aldehyde und Ketone	18
8.2 Chinone	19
9. Carboxylverbindungen	21
10. Stickstoffverbindungen	23
10.1 Aliphatische Amine und Cycloalkylamine	23
10.2 Aromatische Amine und Nitroverbindungen	23
10.3 Harnstoff- und Urethan-Derivate	24
11. Heterocyclische Verbindungen	26
11.1 Heterocyclische Stickstoffverbindungen	26
11.2 Heterocyclische Sauerstoff- und Schwefelverbindungen	30
12. Anhang	32
13. Literaturverzeichnis	35
14. Zusammenfassung aller von 1960 bis 1970 veröffentlichten Arbeiten der BAM zur Dünnschichtchromatographie	44

10 Jahre Dünnschicht-Chromatographie in der BAM

Im Jahre 1958 ist erstmals anläßlich der ACHEMA in Frankfurt am Main ein neues chromatographisches Verfahren, die Dünnschicht-Chromatographie, vorgestellt worden. Diese schon mehrfach in früherer Zeit beschriebene, aber kaum beachtete Arbeitstechnik war durch die Arbeiten von Prof. Dr. E. Stahl soweit verbessert und standardisiert worden, daß sie nunmehr als vielseitig anwendbares Analysen-Verfahren gelten konnte.

Trotzdem waren aber bis 1960 nur wenig mehr als 100 wissenschaftliche Veröffentlichungen, die sich mit der Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie beschäftigten, erschienen. Weitere 3 Jahre später jedoch zählte man dagegen weit über 1000 und 1965 über 4500 Publikationen zur Dünnschicht-Chromatographie. Diese Zahlen mögen die zunächst zögernde, dann aber stürmische Verbreitung des Verfahrens in den Laboratorien der ganzen Welt ausdrücken.

Eine erste Anwendung in der BAM fand die Dünnschicht-Chromatographie bereits 1959 bei Steinkohlenteeröl-Untersuchungen im Rahmen der Holzschutzmittel-Analytik. Damals sind mit sehr einfachen Hilfsmitteln die isomeren Naphthole, einigekernige Aromaten und heterocyclische Stickstoff-Verbindungen getrennt worden. Die Ergebnisse konnten im Jahre 1960 als erste Veröffentlichung der BAM über die Dünnschicht-Chromatographie publiziert werden. Seitdem sind 10 Jahre vergangen, und in dieser Zeit hat die Dünnschicht-Chromatographie in verschiedenen Arbeitsbereichen der BAM bei Prüfung und Forschung aber auch im Rahmen der Information zunehmend an Bedeutung gewonnen, worüber Jahresberichte, Buchbeiträge und Veröffentlichungen Auskunft geben.

Als eine auch aus internationaler Sicht bemerkenswerte Anerkennung dieses Analysen-Verfahrens kann die erstmalige Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie im Rahmen einer Norm-Vorschrift angesehen werden, nachdem sie zuvor in den Pharmakopöen einiger Staaten als rechtsverbindliches Analysenverfahren Eingang gefunden hat. Kurz vor Ende des Berichts-Jahrzehnts ist ein entsprechendes DIN-Blatt, an dessen Ausarbeitung die BAM maßgeblich beteiligt war, verabschiedet worden.

Zunächst haben bei allen Arbeiten über die Dünnschicht-Chromatographie praktische Gesichtspunkte im Vordergrund gestanden. Daneben aber gestatteten die Ergebnisse interessante Aussagen über das chromatographische Verhalten in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution. Die Kenntnis solcher Zusammenhänge aber - und so schließt sich der Kreis - hilft bei der Lösung von Trennproblemen unbekannter Substanzgemische.

Die folgende Arbeit behandelt zusammenfassend die aus den praktischen Versuchen bei der Dünnschicht-Chromatographie zahlreicher Verbindungsklassen abgeleiteten Faktoren, die bei der Adsorptions-chromatographischen Stofftrennung von Bedeutung sind.

Die folgende Arbeit behandelt zusammenfassend die aus den praktischen Versuchen bei der Dünnschicht-Chromatographie zahlreicher Verbindungsklassen abgeleiteten Faktoren, die bei der Adsorptions-chromatographischen Stofftrennung von Bedeutung sind.



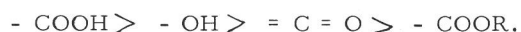
In neuerer Zeit werden in der organisch-chemischen Laboratoriumspraxis in zunehmendem Maße moderne physikalisch-chemische Analyseverfahren eingesetzt, die entweder an die Stelle alter klassischer Verfahren treten oder völlig neue Möglichkeiten für Stofftrennungen und -bestimmungen eröffnen. Das gilt besonders auch für die verschiedenen Verfahren der Chromatographie. Nicht nur die Gaschromatographie, die sich auf die fundamentalen Arbeiten von A. T. James und A. J. P. Martin gründet, sondern auch die einige Jahrzehnte ältere Säulenchromatographie und die Papierchromatographie fanden schnell in allen Zweigen der organischen Chemie vielseitige Anwendungsmöglichkeiten. Die Bedeutung der Papierchromatographie für Wissenschaft und Forschung findet wohl am besten ihren Ausdruck in der Verleihung des Nobelpreises an die beiden Wissenschaftler A. J. P. Martin und R. L. M. Synge für die geleisteten Entwicklungsarbeiten. Besonders durch die Entwicklungsarbeiten von E. Stahl (109 - 112) ist in den letzten Jahren schließlich die Dünnschichtchromatographie zu einem wertvollen Verfahren für den Analytiker geworden. Die DC ist im Prinzip schon 1938 von N. A. Izmailov und M. S. Shraiber (46) beschrieben worden, und J. E. Mainhard und N. F. Hall (60) sowie J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. E. Keller (49) haben wenig später eine ähnliche Arbeitstechnik zur Trennung von Terpen-Verbindungen angewandt.

Es ist selbstverständlich, daß zunächst bei Dünnschichtchromatographischen Analysen das Erzielen optimaler Trennungen der in einem Gemisch enthaltenen Verbindungen im Vordergrund steht. Als zweckmäßig und nützlich erwies es sich aber bald, daneben auch das chromatographische Verhalten von untersuchten Verbindungen aufgrund der jeweils vorliegenden chemischen Konstitution zu deuten.

Das adsorptionschromatographische Verhalten organischer Verbindungen wird von einer Reihe Faktoren bestimmt, auf die in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird; hier sei vorwegnehmend an die Anzahl und Art von im Molekülverband enthaltenen Substituenten, an den räumlichen Bau von Molekülen und an vorhandene Doppelbindungen erinnert.

In einer Mitteilung zur Kenntnis der chromatographischen Adsorption ist bereits 1949 von H. Brockmann und F. Volpers (14) zum Ausdruck gebracht worden, daß solche Betrachtungen nicht nur theoretisches Interesse besitzen, sondern auch für die Praxis der Chromatographie von Bedeutung sind. Sie stellten unter anderem fest, daß Verbindungen umso fester adsorbiert werden, je mehr konjugierte Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind

und daß sich die funktionellen Gruppen zu folgender Reihe mit abnehmender Adsorptionsaffinität ordnen lassen:



Diese Untersuchungsergebnisse sind als die Brockmann'schen Regeln in die Literatur eingegangen. Sehr eingehend haben sich dann J. Green und S. Marcinkiewicz (32) mit den Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Papierchromatographie beschäftigt. In ihren Arbeiten wird besonders zu Fragendes Molekülbaus, dem papierchromatographischen Verhalten tautomerer Formen, der Bedeutung von Wasserstoffbrücken und des Hyperkonjugations-Effektes bei der Chromatographie Stellung genommen. Schließlich soll hier auch auf ausführliche Arbeiten von L. R. Snyder (107, 108) hingewiesen werden, der das Verhalten von Verbindungen bei der Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid und Kieselgel untersuchte und sich mit prinzipiellen Fragen der Adsorptionschromatographie auseinandersetzte.

Den folgenden Ausführungen liegen eigene Dünnschichtchromatographische Untersuchungen an über 300 organischen Verbindungen verschiedener Verbindungsklassen zugrunde; außerdem sind eine Reihe von Publikationen anderer Autoren bei den Betrachtungen berücksichtigt worden.

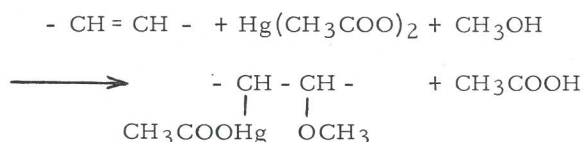
Von einigen Ausnahmen abgesehen sei bezüglich experimenteller Einzelheiten auf die Original-Literatur verwiesen. Es soll aber in diesem Zusammenhang gleich eingangs festgestellt werden, daß Betrachtungen über Dünnschichtchromatographie und chemische Struktur besonders dann zu guten Ergebnissen führen, wenn bei den Versuchen mit möglichst einfach zusammengesetzten Fließmitteln gearbeitet wird.

Alle in den folgenden Kapiteln behandelten Stoffklassen besitzen bei der Untersuchung technischer Erzeugnisse im Rahmen der Materialprüfung besondere Bedeutung. Als Beispiele von Untersuchungsmaterialien seien hier genannt: Steinkohlenteeröle, Mineralöle, Holzschutzmittel, Gemische von Insektiziden und Fungiziden, Holzinhaltstoffe, Gerbextrakte, Kunststoffe, Weichmacher, Antioxydantien, Chemiefasern, Textilhilfsmittel, optische Aufheller, Detergentien, Lackrohstoffe, Farbstoffe u. a. m. Die systematisch-experimentelle Aufklärung des dünn-schichtchromatographischen Verhaltens der verschiedenen Klassen organischer Verbindungen hat dazu beigetragen, Prüfergebnisse von technischen Produkten unbekannter Zusammensetzung besser deuten zu können.

2. Kohlenwasserstoffe

Die Dünnschichtchromatographie von Kohlenwasserstoffen setzt voraus, daß die zu untersuchenden Verbindungen schwerflüchtig sind, da sie sonst nach erfolgter Chromatographie beim Abdampfen der mobilen Phase verloren gehen würden. Daher wird nur vereinzelt über die Dünnschichtchromatographie von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen berichtet, die sich auch weitaus besser mit Hilfe der Gaschromatographie trennen lassen. Einige niedermolekulare Olefine sind von D. Braun und G. Vorendohre (10) sowie V. Prey und Mitarbeitern (98) durch Chromatographie ihrer Quecksilberacetat-Addukte getrennt worden. Diese Technik benutzte schon W. Huber (43) bei der papierchromatographischen Trennung von Olefinen.

Für die Reaktion der Doppelbindung mit Quecksilberacetat gilt folgende Reaktionsgleichung:



Neben anderen interessanten Beobachtungen fand Huber eine Beziehung zwischen der Konstitution der Isomeren und den dazugehörigen R_f -Werten ihrer Hg-Addukte, indem der R_f -Wert in folgender Reihenfolge der Isomerie absinkt:

Endständig geradkettig > mittelständig geradkettig
> endständig verzweigt > mittelständig verzweigt
> cyclisch.

H.-J. Petrowitz (74) versuchte, nach der von Huber angegebenen Arbeitsvorschrift die in Tabelle 1 aufgeführten isomeren Cyclododecatriene-(1, 5, 9) dünn-schichtchromatographisch zu trennen.

Verbindung	Struktur	R_f -Werte mit		
		Heptan	Chloroform	Essigester
trans, trans, trans-Cyclododecatrien-(1, 5, 9)		45	-	28 ⁺
trans, trans, cis-Cyclododecatrien-(1, 5, 9)		40	-	11 ⁺

⁺ Kieselgelschicht mit AgNO₃ imprägniert

Tabelle 1
 R_f -Werte von Cyclododecatrienen

Es gelang auf diesem Wege nicht, das trans, trans, cis-Cyclododecatrien (CDT) von dem trans, trans, trans-CDT zu trennen. Der Versuch soll dennoch erwähnt werden, da er zu einer anderen interessanten Beobachtung führte. Das aus der methano-

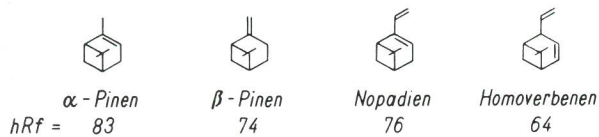
lischen Lösung der isomeren Triene und Quecksilberacetat bestehende Reaktionsgemisch mußte mindestens 24 Stunden unter wiederholtem Umschütteln stehen, bevor es zum Chromatographieren aufgesetzt werden konnte. Vor Ablauf dieser Zeit lassen sich auf dem Chromatogramm drei, später zwei Flecken sichtbar machen. Erst nach den angegebenen 24 Stunden zeigte das Chromatogramm nur noch den Substanzfleck mit dem größten R_f -Wert. Bei den zuvor auftretenden zusätzlichen Flecken dürfte es sich um die Mono- und Di-Hg-Addukte handeln, da jeweils der qualitative Nachweis von Quecksilber durch Besprühen mit Dithizon positiv ausfiel. Erst nach längerer Zeit haben schließlich alle drei Doppelbindungen Quecksilberacetat angelagert, was eine starke Verminderung der Adsorptionsaffinität zur Folge hat, so daß dem Tri-Hg-Addukt der Flecken mit dem größten R_f -Wert zuzuordnen ist.

Mit gutem Erfolg konnte trans, trans, cis-CDT von all-trans-CDT an mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgelschichten und Essigsäureäthylester als Fließmittel getrennt werden. Die Stärke der komplexen Bindung der Silberionen mit den π -Elektronen der Doppelbindungen hängt unter anderem von der Konfiguration und Lage der Doppelbindung ab (66), wobei beim Chromatographieren die cis-Verbindung stärker als die trans-Verbindung adsorbiert wird. Entsprechend verhalten sich die Cyclododecatriene, die im Molekül neben zwei trans-Konfigurationen entweder eine weitere trans- oder eine cis-Doppelbindung enthalten. Silbernitrat imprägnierte Schichten sind auch zur Trennung von Terpen-Kohlenwasserstoffen verwendet worden (3, 104). Dabei zog B. M. Lawrence (59) aus den experimentellen Ergebnissen folgende allgemeine Schlüsse:

- 1) Cyclische Terpene mit einer inneren Doppelbindung zeigen keine Bereitschaft zur Bildung von π -Komplexen.
- 2) Cyclische und acyclische Terpene mit zwei nicht-endständigen Doppelbindungen zeigen keine Bereitschaft zur Bildung von π -Komplexen, wenn die Stellung der Doppelbindungen nicht cis-konjugiert ist.
- 3) Cyclische oder acyclische Terpene mit exocyclischen oder endständigen Doppelbindungen bilden π -Komplexe.

Wie Versuche von H.-J. Petrowitz (75) ergaben, ist bei Terpenkohlenwasserstoffen auch an normalen Kieselgelschichten die Lage der im Molekül enthaltenen Doppelbindungen für das chromatographische Verhalten von Bedeutung. Wie man aus den Formelbildern ersehen kann, erhöht die endständige Methylengruppe im β -Pinen die Ad-

sorptionsaffinität stärker als die trisubstituierte Doppelbindung des α -Pinen. Überraschenderweise aber besitzt das Nopadien einen höheren R_f -Wert im Vergleich mit Homoverbenen, obgleich es konjugierte Doppelbindungen enthält. Die nahezu übereinstimmenden R_f -Werte von β -Pinen und Nopadien geben zu dem Hinweis Veranlassung, daß die von S. Geyer und R. Mayer (29) bei Monoterpenkohlenwasserstoffen mit steigender Anzahl von Doppelbindungen beobachteten abnehmenden R_f -Werte nicht ausnahmslos auftreten.



Mit gutem Erfolg gelingt es, adsorptionschromatographisch an Kieselgel oder Aluminiumoxid polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe zu trennen (56, 57, 63, 76, 77). In Tabelle 2 sind eine Anzahl von Verbindungen dieser Gruppe mit den von H.-J. Petrowitz ermittelten R_f -Werten zusammengestellt.


















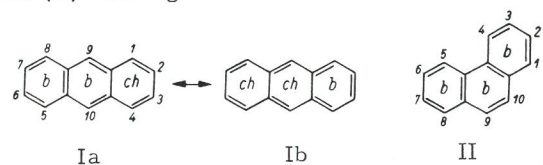
Verbindung	Summenformel	Strukturformel	hR_f -Wert
Naphthalin	$C_{10}H_8$		36
1-Methylnaphthalin	$C_{11}H_{10}$		32
2,6-Dimethylnaphthalin	$C_{12}H_{12}$		31
2,7-Dimethylnaphthalin	$C_{12}H_{12}$		30
2,3-Dimethylnaphthalin	$C_{12}H_{12}$		28
2,3,6-Trimethylnaphthalin	$C_{13}H_{14}$		26
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$		28
4,4'-Dimethyldiphenyl	$C_{14}H_{14}$		28
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$		32
Acenaphthylen	$C_{12}H_8$		28
Fluoren	$C_{13}H_{10}$		24
Anthracen	$C_{14}H_{10}$		27
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$		24
Pyren	$C_{16}H_{10}$		23
Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$		21
Chrysen	$C_{18}H_{12}$		16
Azulen	$C_{10}H_8$		25

Tabelle 2
 hR_f -Werte von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

An einigen Beispielen sei nun der Versuch unternommen, auf die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und dem R_f -Wert einzugehen. Beim Betrachten der Verbindungen mit den jeweils dazugehörigen gemessenen R_f -Werten läßt sich leicht ein Zusammenhang zur Molekülgröße erkennen, indem kleine Moleküle einen hohen und umgekehrt große Moleküle einen kleinen R_f -Wert besitzen. Man kann nun diese Beziehung im Hinblick auf das Molekül in verschiedener Weise zu deuten versuchen.

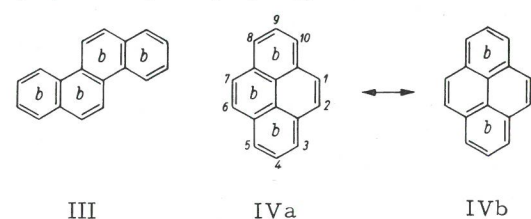
Winterstein (123) erkannte bei seinen chromatographischen Versuchen mit Diphenylpolyenen die Abhängigkeit der Adsorption von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen. Ähnlich kann man feststellen, daß mit zunehmender Anzahl von Doppelbindungen in mehrkernigen Aromaten bei der Dünnschichtchromatographie die R_f -Werte kleiner werden. Eine Zunahme von Doppelbindungen im Molekül bedeutet hier aber in den meisten Fällen eine Zunahme der Anzahl der Ringe. Wenn nun die Fries'sche Regel beachtet wird, die besagt, daß die stabilste Form eines mehrkernigen Kohlenwasserstoffes diejenige ist, bei der eine größtmögliche Zahl von Ringen die normale benzoide Anordnung der Doppelbindungen besitzt, so lassen sich weitere chromatographische Effekte erklären, die sich am Beispiel Anthracen (I) und Phenanthren (II) aufzeigen lassen.



Bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen gelingt die Trennung von Anthracen und Phenanthren:

	Petrowitz (76)	Kucharczyk et. al. (57)	Matsushita et. al. (63)	Köhler et. al. (56)
Anthracen	27	35	54	70
Phenanthren	24	20	48	48

Beide Verbindungen bestehen aus drei Ringen und besitzen 7 Doppelbindungen. Das Phenanthren (II) besteht aus drei benzoiden Ringen, wobei die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 9 und 10 olefinischen Charakter hat, wie aus dem Verhalten bei der Oxidation und besonders bei der leicht verlaufenden Hydrierung unter Bildung von 9,10-Dihydrophenanthren geschlossen werden kann. Die so durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnete Doppelbindung bewirkt, daß die Verbindung stärker als Anthracen adsorbiert wird. Es wäre weiterhin denkbar, den Unterschied der R_f -Werte mit dem Vorhandensein eines chinoiden Ringes in der stabilen Form des Anthracens (I) zu erklären. Als weiteres Beispiel können die Aromaten Chrysen (III) und Pyren (IV) angeführt werden.



Beide Verbindungen bestehen aus vier Ringen und unterscheiden sich durch die Anzahl der Doppelbindungen, die im Chrysen 9 und im Pyren 8 beträgt. Wichtiger scheint aber für das chromatographische Verhalten zu sein, daß das Chrysen aus vier benzoiden Ringen besteht, während im Pyren nur drei solche vorhanden sind und die Struktur des über den nichtbenzoiden Ring verlaufenden konjugierten Systems einer 1,4-naphthochinoiden Gruppierung entspricht. Entsprechend der Fries'schen Regel muß beim Pyren die Struktur IVa überwiegen. Dafür spricht auch die besondere Reaktionsfähigkeit des Moleküls in der 3- und 10-Stellung bei Substitutionsreaktionen, wobei ein Gemisch von 3,10- und 3,8-Isomeren entsteht, in welchem aber die ersteren überwiegen. Die Anordnung der Benzolkerne in linearer oder angularer Weise hat auf das chromatographische Verhalten keinen Einfluß, was auch Untersuchungen von P. H. Berthold (9) ergaben.

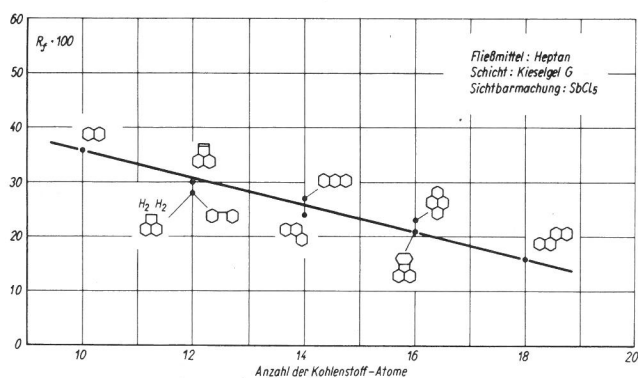


Abb. 1
Abhängigkeit der R_f -Werte von der Anzahl der Kohlenstoff-Atome bei mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen

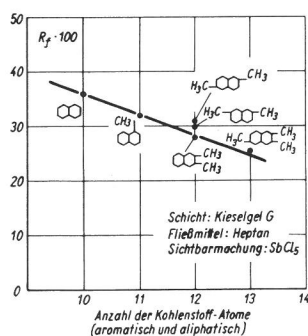
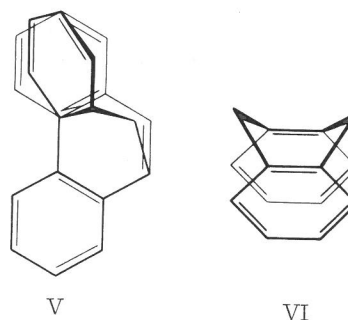


Abb. 2
Abhängigkeit der R_f -Werte von der Anzahl der Kohlenstoff-Atome bei Naphthalin und Methylnaphthalinen

Bei der graphischen Darstellung der R_f -Werte in Abhängigkeit von der Anzahl der im Molekül der Aromaten enthaltenen Kohlenstoff-Atome ergab sich eine einfache lineare Beziehung (Abb. 1). Die Größe des Moleküls wird ohne Rücksicht auf die Konstitution der Verbindung auf diese Weise dargestellt. Da Methylgruppen nur durch sterische Hinderung das adsorptions-chromatographische Verhalten von Verbindungen merklich beeinflussen können, gilt die Beziehung auch für Methylnaphthaline. Wie Abb. 2 zeigt, läßt sich ebenso

eine lineare Abhängigkeit des R_f -Wertes von der Summe der in den Molekülen enthaltenen aromatischen und aliphatischen Kohlenstoff-Atome zeigen. Die Einführung von Methylgruppen in das Naphthalin führt zu einer Vergrößerung des Moleküls und damit zu einer Herabsetzung des R_f -Wertes. So besteht das 2,3,6-Trimethyl-naphthalin aus insgesamt 13 Kohlenstoff-Atomen, und der R_f -Wert liegt im Bereich der Drei-Ring-Verbindungen.

Den mehrkernigen Aromaten gemeinsam ist die Anordnung der Ringe in einer Ebene. Werden solche Verbindungen vollständig oder partiell hydriert, so kommt es zur Aufhebung der ebenen Lage der Ringkohlenstoffatome zueinander. Wie aus den Abbildungen der Strukturformeln ersehen werden kann, wird



beim Hydrieren der C-C-Doppelbindung des Phenanthrens in 9,10-Position der eine der aromatischen Ringe aus der Ebene herausgedreht (V). Das 9,10-Dihydro-anthracen (VI) nimmt eine Konformation ein, bei der die aromatischen Ringe gewinkelt zueinander stehen. Durch die Hydrierung werden die beiden Kohlenstoffatome des mittleren Ringes quartär, und es bilden sich zwei voneinander unabhängige aromatische Systeme aus.

Bezüglich des dünn-schicht-chromatographischen Verhaltens (78) der partiell hydrierten Verbindungen sollte man annehmen, daß diese auf dem Chromatogramm weiter wandern, da - je nach Interpretation - eine Verminderung der Zahl der Doppelbindungen oder der Anzahl aromatischer Ringe eingetreten ist. Wie sich jedoch herausstellte, wird bei den Dihydro-Verbindungen die Adsorptionsaffinität zusätzlich durch den räumlichen Bau der Moleküle beeinflusst. Dieser Einfluß läßt sich besonders deutlich am Beispiel der chromatographischen Analyse des Substanz-Paares Anthracen-Dihydroanthracen zeigen. Überraschenderweise besitzt das Anthracen den größeren R_f -Wert und läßt sich ohne Schwierigkeiten von der Dihydro-Verbindung abtrennen. Ein entsprechender Versuch mit Phenanthren-Dihydrophenanthren führte zu einem ähnlichen Ergebnis, wobei allerdings die Unterschiede in den R_f -Werten weniger ausgeprägt waren. Wie Tabelle 3 zeigt, nähern sich die R_f -Werte der Dihydro-Verbindungen dem R_f -Wert des Diphenylmethans. In diesem Zusammenhang sei an die Ähnlichkeit der Adsorptionsspektren von Diphenylmethan und 9,10-Dihydroanthracen erinnert, die sich deutlich vom Spektrum des Anthracens unterscheiden (50).

Bei einem Ringsystem, wie es im Pyren vorliegt, hat die Hydrierung der Doppelbindung in 1, 2-Position keine merkliche Veränderung der Adsorptionsaffinität zur Folge (Pyren: $hR_f = 28$; 1, 2-Dihydropyren: $hR_f = 29$). Nach den Erfahrungen mit den Dreiring-Verbindungen kann daraus gefolgert werden, daß der Verlust einer der insgesamt 8 Doppelbindungen ohne Bedeutung ist und daß sich der Bau des Moleküls nur geringfügig verändert.

Verbindung	hR_f -Wert
Diphenylmethan	24
Anthracen	30
9, 10-Dihydroanthracen	21
Octahydroanthracen	43
Phenanthren	28
9, 10-Dihydrophenanthren	25
Octahydrophenanthren	37

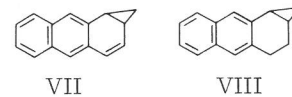
Tabelle 3
Zur Dünnschicht-Chromatographie hydrierter Aromaten

Betrachtet man schließlich die Octahydro-Produkte des Anthracens und des Phenanthrens, so ist unschwer zu erkennen, daß auch hier nicht allein die durch die Hydrierung reduzierte Zahl an Doppelbindungen die chromatographischen Eigenschaften verändert. Zwar zeigen beide Verbindungen größere R_f -Werte als die unhydrierten, jedoch unterscheiden sich die Werte untereinander, obgleich übereinstimmend jeweils 2 aromatische Ringe bzw. 6 Doppelbindungen als die Adsorptionsaffinität bestimmende Faktoren fehlen und nur ein aromatischer Ring vorhanden ist.

Wie bereits einleitend gesagt wurde, lassen sich Betrachtungen über chemische Konstitution und chromatographisches Verhalten am besten dann anstellen, wenn das chromatographische System einfach gehalten wird, also möglichst einfache

Fließmittelsysteme verwendet werden. Es liegt auf der Hand, daß auf diese Weise nicht immer optimale Trennergebnisse zu erwarten sind. Im speziellen Falle der mehrkernigen Aromaten werden die Trennungen ohnehin meist mit Ein-Komponenten Fließmitteln durchgeführt. Dabei wird der Trenneffekt durch Mehrfach-Chromatographie erheblich verbessert. Abb. 3 zeigt am Beispiel einiger Verbindungen wie ein aus 5 Substanzen bestehendes Gemisch nach dem ersten Lauf nur unvollständig und nach daran anschließenden 2 weiteren Läufen gut aufgetrennt werden konnte. Die im Bild angegebene Formel zum Errechnen des R_f -Wertes nach n Läufen gilt für alle Arten von Schichtmaterialien, die gegenwärtig auf dem Markt sind (79). (siehe auch Anhang)

Im Zusammenhang mit dem Problem der Erzielung optimaler Trennungen ist eine Veröffentlichung interessant, die sich besonders auch mit der Analyse aromatischer Kohlenwasserstoffe beschäftigt. Eine Reihe von Verbindungen mit dicht beieinander liegenden R_f -Werten kann an Schichten mit eingelagerter Pikrinsäure als Komplexbildner getrennt werden (48). Das Verfahren wird besonders auch für solche Substanzen empfohlen, die wegen ihrer thermischen Instabilität gaschromatographisch nicht analysiert werden können. Als Beispiel seien die Verbindungen Naphthonorcaradien (VII) und Naphthonorcaren (VIII) genannt, die sich an zur Hälfte mit Pikrinsäure belegten Kieselgelschichten gut trennen lassen.



Polycyclische Aromaten erleiden auf Dünnschichtchromatogrammen photochemische Zersetzungen, die bei Phenanthren, Chrysen, Triphenylen und

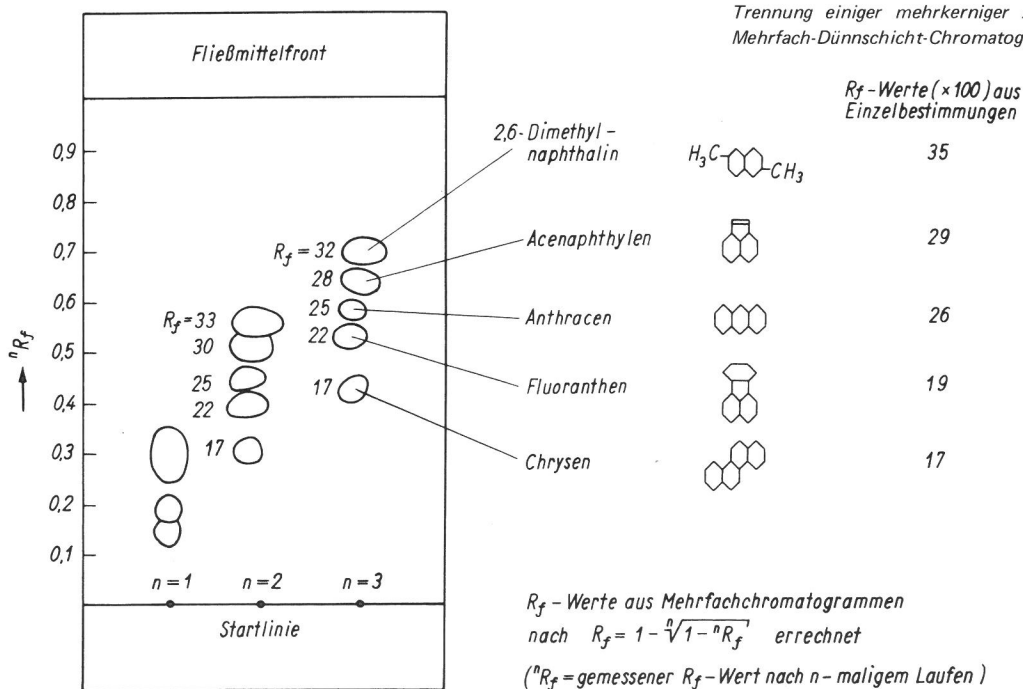


Abb. 3
Trennung einiger mehrkerniger Aromaten mit Hilfe der Mehrfach-Dünnschicht-Chromatographie

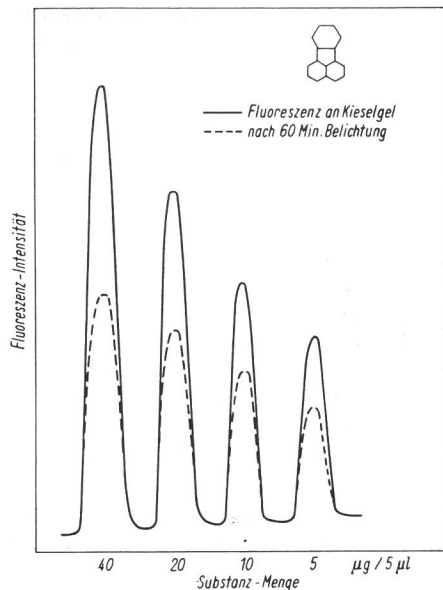


Abb. 4
Abnahme der Fluoreszenz-Intensität von Fluoranthen nach Lichteinwirkung auf die dünn-schichtchromatographisch getrennte Substanz

Picengering, stärker jedoch bei Verbindungen mit Anthracen-Struktur und am ausgeprägtesten bei Verbindungen vom Typus der kondensierten Kohlenwasserstoffe wie Pyren, Perylen oder Coronen sind (45). Im Rahmen fluorometrischer Messungen ist von H.-J. Petrowitz (81) bei einigen Verbindungen der zeitliche Ablauf der durch photochemische Reaktion hervorgerufenen Umsetzung verfolgt worden. Zunächst sind die Substanzen aus jeweils $5 \mu\text{l}$ Toluol-Lösung auf die Schicht aufge-

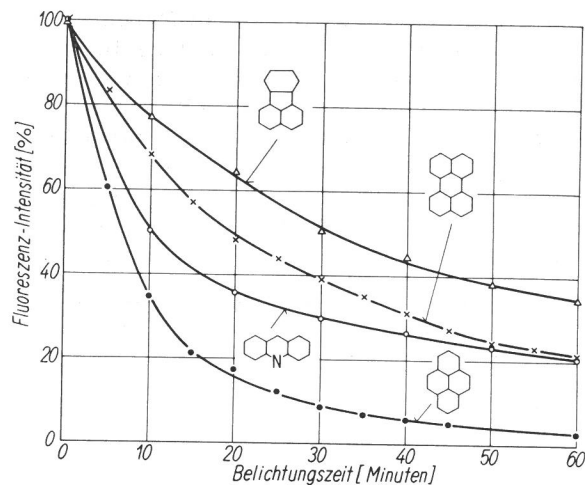


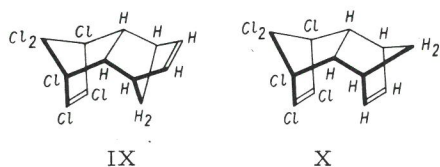
Abb. 5
Abhängigkeit der Fluoreszenz-Intensität von der Belichtungszeit

tragen, mit n-Heptan chromatographiert und dann mit dem Fluorometer (Turner-CAMAG-DC-Fluorometer) nach verschiedenen Belichtungszeiten gemessen worden. Abb. 4 veranschaulicht den starken Verlust an Fluoreszenz-Intensität nach 60 Minuten Belichtungszeit. Graphische Darstellungen der Fluoreszenz-Intensitäten in Abhängigkeit von der Belichtungszeit ergeben Kurven mit unterschiedlichen Krümmungsradien, die sich einem Wert konstanter Restintensität nähern. Abb. 5 enthält als Beispiele die Kurven von Fluoranthen an Cellulose, Perylen an Aluminiumoxid, Acridin an Cellulose und Pyren an Kieselgel chromatographiert.

Unter den Halogensubstitutions-Produkten von Kohlenwasserstoffen besitzen eine Reihe Chlorkohlenwasserstoffe besonderes technisches Interesse. Anders als in den folgenden Abschnitten, wo die zur Verbindungsgruppe gehörenden Halogenhaltigen Substanzen im Zusammenhang mit den anderen Verbindungen behandelt werden, sollen die chromatographischen Eigenschaften dieser Chlor-Derivate gesondert besprochen werden.

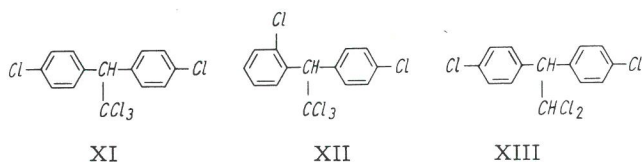
Verschiedene chlorierte Kohlenwasserstoffe haben als Kontaktinsektizide Bedeutung erlangt. Ihre Analyse mit chromatographischen Verfahren ist daher eingehend bearbeitet worden (82, 83). Dabei zeigten sich interessante Zusammenhänge zwischen dem adsorptions-chromatographischen Verhalten und der jeweiligen chemischen Konstitution.

Aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe, die nach der Diels-Alder'schen Diensynthese dargestellt werden, ist als Beispiel das Aldrin zu nennen.



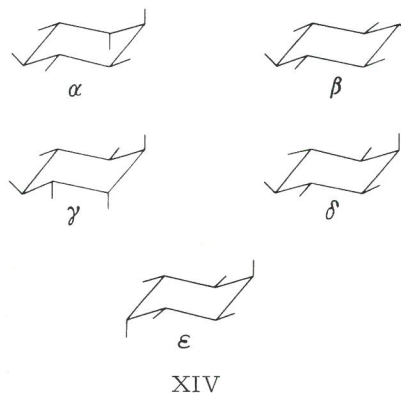
Wie aus den Formelbildern ersichtlich ist, existiert neben dem Aldrin (IX) das stereoisomere Isodrin (X), das sich durch die Stellung der Methylenbrücke (endo-endo) vom Aldrin (endo-exo) unterscheidet. Beide Verbindungen lassen sich ohne Schwierigkeiten an Kieselgel mit n-Hexan voneinander trennen, wobei Aldrin vor Isodrin wandert. Die endo-exo-Konformation im Aldrin läßt die im Molekül enthaltenen Doppelbindungen in trans-Position zueinander stehen. Bei Trennungen cis-trans-isomerer Verbindungen wandert im allgemeinen die trans-Form vor der cis-Form; entsprechend besitzt Aldrin einen höheren R_f -Wert als das Isodrin.

Nach der als "Baeyer-Kondensation" bekannten Umsetzung von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel entsteht aus Chlorbenzol und Chloral das DDT (p, p'-Dichlordiphenyltrichloräthan XI). Technisches DDT enthält als Verunreinigung neben einigen anderen Verbindungen besonders das o, p'-DDT (XII).



Bei der Chromatographie besitzen die Isomeren deutliche Unterschiede im R_f -Wert, hervorgerufen durch den Positionswechsel eines Chloratoms von der para-Stellung in die ortho-Stellung an einem Phenylkern. Stärker als die DDT-Isomeren wird das DDD (Dichlordiphenyldichloräthan, XIII) adsorbiert. Dieses Verhalten ist auf das Vorhandensein eines Dichlormethyl-Restes anstelle des Trichlormethyl-Restes im DDT zurückzuführen.

Bei der photokatalytischen Chlorierung von Benzol findet Addition von 6 Chloratomen an die drei im Molekül enthaltenen Doppelbindungen statt, wobei ein Gemisch der isomeren Hexachlorcyclohexane, (HCH, XIV) entsteht. Wir können davon ausgehen, daß die energetisch begünstigte Sesselform des Cyclohexans eine stabile Konformation darstellt. Hier befinden sich die 6 Chlor-Substituenten in äquatorialer, abgekürzt e (equatorial) bzw. axialer, abgekürzt a, Position und außerdem in cis, trans-Stellung zueinander. Diese konformationellen Unterschiede der Stereoisomeren erlauben eine chromatographische Trennung.



Bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit n-Hexan wandert α -HCH am weitesten, es folgt das γ -HCH dann das ϵ -HCH, das δ -HCH und in der Nähe der Startlinie verbleibt das β -HCH.

Dieses chromatographische Verhalten kann nicht allein auf die, bezüglich der Anzahl in e-Stellung oder a-Stellung befindlichen Chlor-Atome, unterschiedliche Konformation zurückgeführt werden. Dagegen spricht der hohe R_f -Wert des α -HCH. Die übrigen Stereoisomeren verhalten sich so, daß mit wachsender Zahl axialer Chlor-Atome steigende R_f -Werte zu beobachten sind. Zunächst pflegen Substituenten möglichst die äquatoriale Lage einzunehmen. Diese Situation ändert sich aber, wenn elektrostatische Abstoßungskräfte wie z. B. bei den Halogenen wirksam werden. Möglicherweise befinden sich aus diesem Grunde die beiden benachbarten axialen Chlor-Atome des α -HCH in cis, trans-Stellung zueinander, was das chromatographische Verhalten erklären kann.

Die Flüchtigkeit niedrig-chlorierter Kohlenwasserstoffe begrenzt die Anwendbarkeit der Dünnschichtchromatographie, da beim Abdampfen des Fließmittels auch die Substanz verloren gehen würde. Gerade noch erfaßbar ist das Monochlor-naphthalin-Isomerenpaar (17). Die sich aus der Brockmann'schen Regel ergebende schwache Adsorptionsaffinität des Halogensubstituenten verhindert im Gegensatz zu anderen monosubstituierten Naphthalinen jedoch eine Isomeren-Trennung.

Homologe Reihen von n-Alkylhalogeniden, deren einzelne Glieder bei Zimmertemperatur flüssig

sind, lassen sich in Form fester Derivate chromatographieren (100). Die homologen N-Alkylpyridinium-Bromide (n-Alkyle von C₁ bis C₁₀) ergeben mit wachsender Kettenlänge steigende R_f-Werte. Bei der Dünnschichtchromatographie mit Phasenumkehr der n-Alkylhalogenide in Form ihrer S-Alkylphenylthiuronium-Pikrate verringert sich dagegen die Wanderungstrecke mit wachsender Kettenlänge. In beiden Fällen aber ergibt sich eine eindeutige Abhängigkeit des chromatographischen Verhaltens von der Molekülgröße.

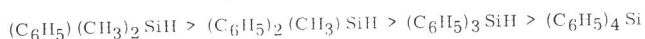
4.1. Organosilicium- und Organobor-Verbindungen

Zahlreiche Verbindungen der in der Überschrift genannten Gruppen haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen und ihre analytische Trennung ist eingehend bearbeitet worden. Wie Untersuchungen von G. Pastuska ergaben (80) läßt sich deutlich ein Zusammenhang zwischen der Kettenlänge von Siliconen, dargestellt durch die Viskosität in cP, und der Wanderungsstrecke im Chromatogramm erkennen: Mit zunehmender Viskosität und damit wachsender Kettenlänge nehmen die R_f -Werte ab. Diese Aussage stützt sich auf die Dünnschichtchromatographie von Dimethylsiliconen an mit Zirkonsalzen imprägniertem Kieselgel-haltigen Glasfaservlies unter Verwendung von Benzol als Fließmittel.

J. Frank und Mitarbeiter (26) haben ebenfalls einen Zusammenhang zwischen dem chromatographischen Verhalten und der Molekülgröße gefunden und in graphischen Darstellungen als Abhängigkeit des Molekulargewichtes bzw. der Anzahl Phenylgruppen vom R_M -Wert ausgedrückt.

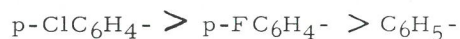
$$R_M = \log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right)$$

Ausführlich wird die Dünnschichtchromatographie zahlreicher Organosilicium-Verbindungen von K. Uhle (118) beschrieben, der in Übereinstimmung mit den bisher getroffenen Feststellungen die Abnahme der R_f -Werte mit wachsender Zahl der im Molekül enthaltenen Phenylgruppen bei den Phenylmethylmonohydridsilanen der allgemeinen Formel $(C_6H_5)_x(CH_3)_{3-x}SiH$ nachweisen konnte. Das Verhalten der R_f -Werte der Reihe:



spricht für die Annahme von Arylgruppen als Adsorptionszentren. Im Gegensatz dazu wird bei den Silanolen die Adsorptionsaffinität von den im Molekül vorhandenen Arylgruppen nur indirekt bestimmt; vielmehr bildet hier die silanolische Hydroxylgruppe das stärkere Adsorptionszentrum: Diphenylsilandiol wird stärker als Triphenylsilanol adsorbiert.

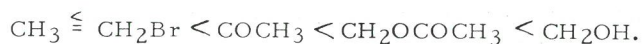
Bei den Verbindungen der Silanole, Silane und der drei Siloxantypen (Disiloxane, Cyclotrisiloxane, Cyclotetrasiloxane) ist folgende Abstufung der R_f -Werte in Abhängigkeit von der Arylgruppe zu beobachten:



Die Ergebnisse zeigen den Einfluß der Halogen-Substitution und die Änderung des Elektronenakzeptorcharakters der Arylgruppe. Je geringer

der Elektronencharakter der im Molekül vorhandenen Arylgruppen ist, desto niedriger liegen die R_f -Werte, desto stärker wird die Substanz adsorbiert (117).

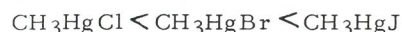
Bei der Untersuchung von o-Carboranen der allgemeinen Formel $o-B_{10}H_{10}C_2XY$ fanden S. Hermanek und Mitarbeiter (38) eine Abhängigkeit des chromatographischen Verhaltens von der Natur des Substituenten X bzw. Y. An Silikagel ergab sich mit verschiedenen einfach zusammengesetzten Fließmitteln folgende Reihe zunehmender Adsorptionsaffinität:



4.2. Organozinn- und Organoquecksilber-Verbindungen

Ähnlich wie bei den Organosilicium-Verbindungen so ist auch bei den Organozinn-Verbindungen eine lineare Abhängigkeit der R_f -Werte von der Anzahl im Molekül enthaltenen Phenylkerne festgestellt worden. Nach Arbeiten von D. Braun und H.-T. Heimes (11) ist ein solcher Zusammenhang besonders deutlich bei den Phenyl-isobutyl-stannanen (Ph_xSnBu_{4-x}) und bei den Phenyl-allyl-stannanen (Ph_xSnAl_{4-x}) ($x = 0 \dots 3$) zu erkennen. Bei unbekanntem aromatischen zinnorganischen Verbindungen kann man daher anhand dünnschichtchromatographischer Analysen auf die Phenylzahl schließen, vorausgesetzt allerdings, daß keine polare Gruppe im Molekül enthalten ist.

Wie einer japanischen Arbeit entnommen werden konnte zeigen Organoquecksilber-Halogenide steigende R_f -Werte mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens:



Daneben besteht auch eine R_f -Wert-Abhängigkeit von der Größe des organischen Anteiles im Molekül:



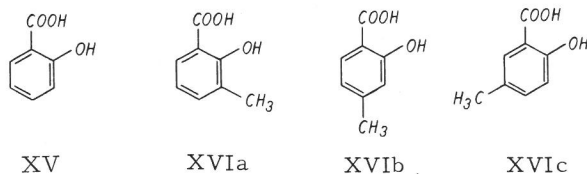
5. Phenolische Verbindungen

5.1 Phenole und Phenol-Derivate

Ihrer großen und vielseitigen Bedeutung entsprechend, ist über die dünn-schichtchromatographische Trennung der Phenole an verschiedenen Stellen ausführlich berichtet worden (5, 12, 70).

An dieser Substanzgruppe lassen sich Zusammenhänge zwischen chromatographischem Verhalten und Struktur besonders gut zeigen. Die Hydroxyl-Gruppe folgt unmittelbar der Carboxyl-Gruppe in der von Brockmann aufgestellten Reihe; diese beiden Gruppen haben also wesentlichen Einfluß auf die Adsorptionsaffinität.

Enthalten aromatische Verbindungen stark polare Gruppen, so wird durch diese das adsorptionschromatographische Verhalten bestimmt, und eine beispielsweise hinzukommende Methyl-Gruppe übt keinen Einfluß aus: Es unterscheidet sich der hR_f -Wert der Salicylsäure XV nicht von den durch Methyl-Substitution daraus abgeleiteten isomeren Kresotinsäuren (XVIa - c).



$hR_f = 73$
(Fließmittel: Methylalkohol)

72

73

73

Anders dagegen verhält es sich bei den Phenolen. Hier macht sich die Nachbarstellung von Methyl-Gruppen zur phenolischen OH-Gruppe infolge sterischer Hinderung auf die Adsorption bemerkbar (84). Abbildung 6 zeigt die unterschiedliche Wanderungstrecke der isomeren Xylenole. Sind im Molekül beide der den OH-Gruppen benachbarten Positionen substituiert, so wandert dieses Isomere weiter als die Isomeren, die nur einen Substituenten in ortho-Stellung zur OH-Gruppe enthalten. Die Adsorption verstärkt sich erneut, wenn die phenolische Hydroxyl-Gruppe freisteht, d. h. wenn sich an den C-Atomen 2 und 6 keine Substituenten befinden.

Bei den Kresotinsäuren konnte gezeigt werden, daß die Methylgruppe als Substituent neben der Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe das chromatographische Verhalten nicht beeinflussen kann. Die von J. Halmekoski und H. Hannikainen (33) veröffentlichten R_f -Werte einiger in 4-Position substituierter homologer Phenole, Brenzkatechine und Guajakole lassen ein entsprechendes Verhalten erkennen. Innerhalb der homologen Rei-

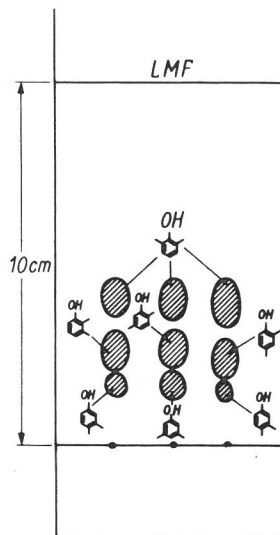
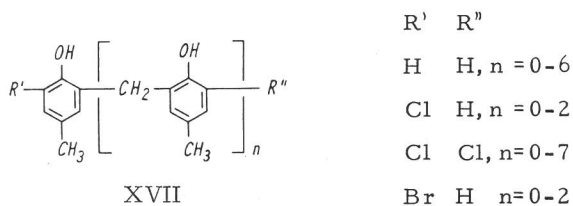


Abb. 6
Dünn-schicht-chromatographische Trennung der isomeren Dimethyl-phenole (Xylenole)

he deutet sich bei diesen Verbindungen die Tendenz einer Abnahme der Adsorptionsaffinität in der Reihenfolge Methyl > Äthyl > Propyl an.

Langkettige p-Alkylphenole zeigen an Polyamid-Schichten mit alkalischen Fließmittelsystemen bei wachsender Kettenlänge kleiner werdende R_f -Werte (18).

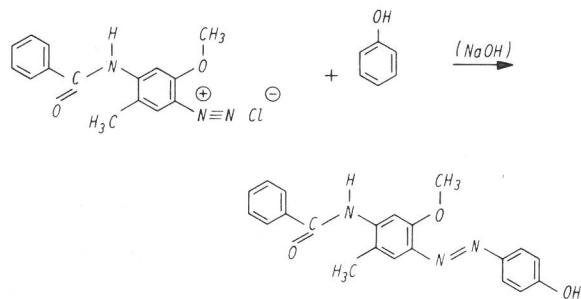
Ein bemerkenswertes dünn-schichtchromatographisches Verhalten zeigen p-Kresol-Formaldehyd-Kondensate der allgemeinen Strukturformel



Wie H. -G. Haub und H. Kämmerer (36) fanden, zeigen die ersten Glieder der jeweiligen homologen Reihe ($n = 0 - 2$) mit nachstehendem n zunächst abnehmende R_f -Werte, dann aber steigen die R_f -Werte stetig an. Beim Verwenden von Chloroform-Methanol (96 + 4) als Laufmittel ist gleich von Anfang an der Anstieg zu verzeichnen. Dieses Verhalten ist besonders darum so auffallend, weil trotz Zunahme der Anzahl phenolischer OH-Gruppen die Adsorptionsaffinität abnimmt.

Hier ist der Einfluß wachsender Kettenlänge des Kondensationsproduktes und der damit verbundenen Molekülvergrößerung stärker als der Hydroxyl-Gruppen-Einfluß.

Es ist an verschiedenen Stellen auch über die Dünnschichtchromatographie von Phenolen berichtet worden, die in Form bestimmter Reaktionsprodukte vorlagen. Ähnlich wie E. Knappe und I. Rohdewald (54) mit Echtrotsalz AL, so setzten A. N. Roseira und L. C. Guedes (102) Phenole mit Echviolettsalz um und chromatographierten die entstandenen Kupplungsprodukte.

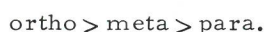


XVIII

Sie stellten fest, daß die entstehenden Farbstoffe mit einer p-Hydroxyazo-Gruppierung XVIII einen höheren R_f -Wert zeigen als solche mit einer o-Hydroxyazo-Gruppierung.

Bei der dünn-schichtchromatographischen Trennung phenolischer Verbindungen als 2,4-Dinitrophenyläther stellten W. Wildenhain und G. Henseke (121) fest, daß die Adsorptionsaffinität der DNP-Äther sich mit zunehmender Zahl an 2,4-Dinitrophenoxy-Gruppen vergrößert.

L. Fishbein (25) berichtet über die Dünnschichtchromatographie der N-(Trichloracetyl)-carbamate isomerer Chlorphenole. Bei den Monochlorphenol-Derivaten galt für alle angewandten Fließmittel-Systeme als Regelmäßigkeit bei den R_f -Werten:



Im Verlauf unserer Arbeiten stellten wir fest, daß an normalen Kieselgelschichten Dihydroxynaphthaline und die isomeren Naphtholcarbonsäuren nicht getrennt werden können und mit polaren Fließmitteln nur wenig über die Startlinie wandern (85). Diese Verbindungen ließen sich an GELMAN-DC-Schichten SG gut trennen (Tabelle 4 und 5).

Verbindung	hR_f -Wert
1,3-Dihydroxynaphthalin	62
1,5-Dihydroxynaphthalin	78
1,6-Dihydroxynaphthalin	72
1,7-Dihydroxynaphthalin	66
2,3-Dihydroxynaphthalin	76
2,7-Dihydroxynaphthalin	60
1-Naphthol	FMF
2-Naphthol	FMF

Tabelle 4
 hR_f -Werte von Dihydroxynaphthalinen

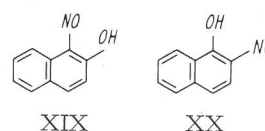
Die Neigung von o-Hydroxycarbonsäuren zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbin-

dungen erklärt die abgeschwächte Adsorptionsaffinität der isomeren Naphtholcarbonsäuren gegenüber den Dihydroxynaphthalinen und Naphtholen.

Verbindung	hR_f -Wert
1-Naphthol-2-carbonsäure	77
2-Naphthol-1-carbonsäure	70
1,7-Dihydroxynaphthalin-6-carbonsäure	5
1-Naphthol	63
2-Naphthol	50
1,7-Dihydroxynaphthalin	0

Tabelle 5
 hR_f -Werte von Hydroxynaphthalin-carbonsäuren

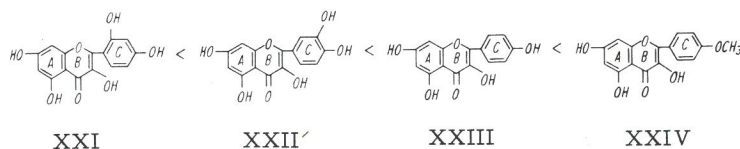
Analog zu den Naphtholcarbonsäuren verhalten sich die Nitrosonaphthole, indem das 1-Nitroso-2-naphthol XIX ($hR_f = 53$) vor dem 2-Nitroso-1-naphthol XX ($hR_f = 20$) läuft (69). Die Chromatographie ist an Kieselgel mit Chloroform-Xylol (4 + 1) durchgeführt worden.



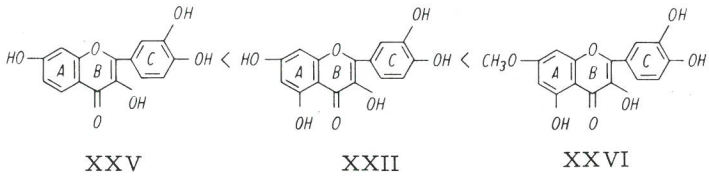
5.2 Flavonoide

Ähnlich wie die einfachen Phenole verhalten sich auch kompliziert aufgebaute phenolische Verbindungen. G. Pastuska, H.-J. Petrowitz und R. Krüger (71) zeigten in Übereinstimmung mit Ergebnissen von L. Hörhammer und Mitarbeitern (40), daß das dünn-schichtchromatographische Verhalten der Flavonoide in Abhängigkeit von ihrer Konstitution grundsätzlich dem Verhalten der Phenole entspricht. Von starkem Einfluß auf die R_f -Werte in dieser Gruppe sind außerdem Unterschiede im räumlichen Bau der Moleküle.

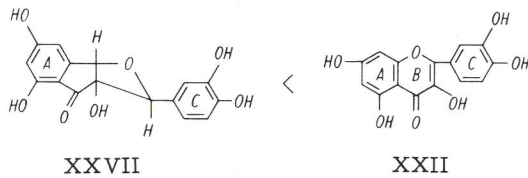
Wie aus der mit Morin (XXI) beginnenden Reihe von Verbindungen ersichtlich wird, vergrößert sich die Adsorptionsaffinität mit zunehmender Zahl von Hydroxylgruppen am Ring C. Den kleinsten R_f -Wert hat das Morin mit 2 isolierten OH-Gruppen. Die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung der beiden ortho-ständigen OH-Gruppen im Quercetin (XXII) läßt den R_f -Wert ansteigen. Kämpferol (XXIII) mit nur einer OH-Gruppe am Ring C wandert beim Chromatographieren wiederum weiter, und nahe der Fließmittelfront schließlich befindet sich das Kämpferid (XXIV), das eine Methoxygruppe anstelle der Hydroxylgruppe enthält.



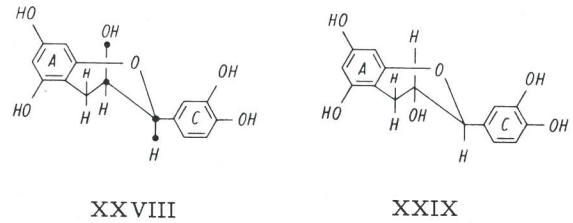
Am Chromon-Skelett (die kondensierten Ringe A und B) interessieren besonders die Substituenten am Ring A. Infolge Ausbildung einer innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxylgruppe am C₅ zum Pyronring besitzt das Quercetin einen größeren R_f-Wert als das Fisetin (XXV). Im Rhamnetin (XXVI) ist am C₇ die OH-Gruppe wiederum durch eine Methoxy-Gruppe ersetzt, was eine starke Abnahme der Adsorptionsaffinität zur Folge hat. Es gilt:



Bei Hydrierung der C₂-C₃-Doppelbindung in den Flavonolen entstehen Verbindungen der Klasse der Flavane, die keine ebene Struktur mehr aufweisen. Der heterocyclische Ring B hat eine Halbsesselform und die Ringe A und C können zwei voneinander unabhängige aromatische Systeme ausbilden. Ähnlich wie bei partiell hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen erhöht sich die Adsorptionsaffinität durch Aufhebung der ebenen Struktur. Somit besitzt das Dihydroquercetin (XXVII) einen kleineren R_f-Wert als das Quercetin (XXII).

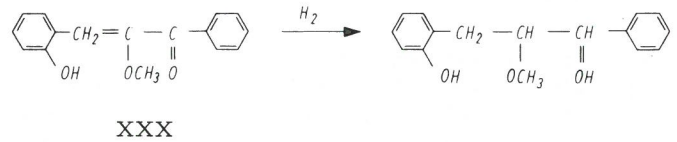


Zur Klasse der Flavane gehören auch die Catechine, deren chromatographisches Verhalten wegen ihrer Isomeriemöglichkeiten besonders interessant ist. Bezüglich der Stereochemie der Catechine sei auf die Arbeit von O. Th. Schmidt und W. Mayer (105) hingewiesen. Hier seien nur die Strukturen von Catechin (XXVIII) und Epicatechin (XXIX) dargestellt; beide Verbindungen lassen sich an GELMAN-Schichten gut trennen.



Ebenso gelang es, an Dimethylformamid-impregnierten Schichten das d-Catechin (hR_f = 94) vom l-Catechin (hR_f = 86) zu trennen.

Schließlich sei an dieser Stelle noch die Trennung der cis-trans-isomeren 2-Hydroxy- α -methoxychalkone (XXX) erwähnt. Es lassen sich auf dem Chromatogramm zwei deutliche Flecken (hR_f_{cis} = 76, hR_f_{trans} = 96) unterscheiden. Erwartungsgemäß fand sich nach Hydrieren der Doppelbindung der beiden Isomeren nur noch ein Fleck der resultierenden einheitlichen Substanz (hR_f = 96) auf dem Chromatogramm.

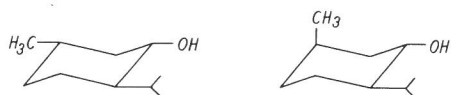


Nach Untersuchungen von R. Hänsel und Mitarbeitern (34) übt bei den Auronen die Anzahl und Stellung der Substituenten einen deutlichen Einfluß auf die R_f-Werte aus. Mit wachsender Zahl von OH-Gruppen verringert sich der R_f-Wert beachtlich, zusätzliche Methoxygruppen haben dagegen nur einen geringen Einfluß. Es gilt:



Dünnschichtchromatographische Analysen von Alkoholen setzen voraus, daß die zu untersuchenden Verbindungen schwer flüchtig sind, damit sie beim Abdunsten des Fließmittels auf der Schicht verbleiben. Da diese Voraussetzung bei vielen Alkoholen nicht erfüllt ist, können diese nur in Form von Derivaten chromatographiert werden. So trennten W. Diemair und Mitarbeiter (19) die homologen Alkohole C₁-C₁₀ in Form ihrer 3,5-Dinitrobenzoesäureester an Sorptionsschichten die mit Polyäthylenglykol oder Phenoxyäthanol imprägniert waren. M. Röhr und D. Chiari (101) berichteten, daß niedrigere aliphatische Alkohole in Form ihrer Xanthogenate an Celluloseschichten trennbar sind. In allen Fällen handelt es sich hierbei um Verteilungs-Chromatographie. Stets steigen die R_f-Werte mit zunehmender Molekülgröße an. Auch bei adsorptionschromatographischen Trennungen von Glykolen an Kieselgel beobachteten D. Braun und E. Mai (13) eine entsprechende Abhängigkeit.

Besonders interessant aber ist das Verhalten von Alkoholen der Terpen-Reihe bei der Adsorptionschromatographie. Beim Übergang vom aromatischen Ringsystem zu Verbindungen der Cyclohexan-Reihe ist als zusätzlicher Faktor die räumliche Anordnung der Substituenten zu berücksichtigen. Wie H. -J. Petrowitz (92) zeigen konnte, wird das dünn-schichtchromatographische Verhalten der stereoisomeren Menthole durch die Stellung der OH-Gruppe wesentlich bestimmt. Sie hat im Menthol (XXXI) und Isomenthol (XXXII) eine äquatoriale und im Neomenthol (XXXIII) und Neoisomenthol (XXXIV) eine axiale Lage. Der Einfluß der Methyl-Gruppe, die im Menthol und Neomenthol äquatorial und im Isomenthol und Neoisomenthol axial ausgerichtet ist, tritt dagegen zurück. Es besteht aber die Möglichkeit, die Funktion der OH-Gruppe durch Umsetzung der Menthole zu den entsprechenden Dinitrobenzoaten auszuschalten, wodurch die Methyl-Gruppe in verstärktem Maße das chromatographische Verhalten mitbestimmt (65).

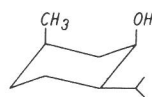


XXXI

XXXII



XXXIII



XXXIV

Verbindung	hR _f mit Fließmittel			
	A	B	C	D
Menthol	16	36	67	90
Neomenthol	28	51	73	85
Isomenthol	17	37	62	91
Neoisomenthol	29	55	76	80

A = Benzol

B = Benzol-Methylalkohol (95 + 5)

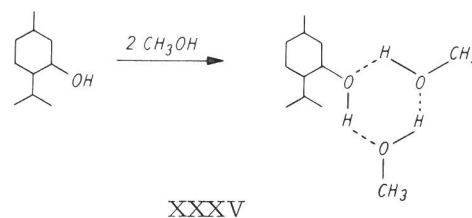
C = Benzol-Methylalkohol (75 + 25)

D = Methylalkohol

Tabelle 6

hR_f-Werte der stereoisomeren Menthole

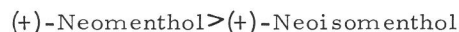
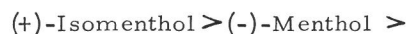
Tabelle 6 gibt einen Überblick über die mit verschiedenen Fließmittelsystemen erhaltenen Trennungen. Eine bemerkenswerte Umkehrung der R_f-Werte bei Verwendung von Methanol als Fließmittel deutet auf die Ausbildung von Komplexen (XXXV) besonders mit den Epimeren mit äquatorialer OH-Gruppe, die nach E. Demole (16) folgendermaßen geschrieben werden können:



XXXV

Bei den betreffenden Epimeren tritt im Vergleich zu den anderen eine Herabsetzung der Adsorptionsaffinität ein, wie die R_f-Werte in der Tabelle beweisen.

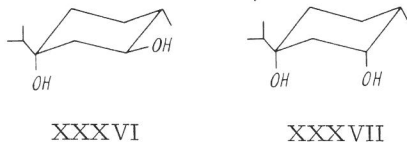
Während mit den Fließmitteln A und B nahezu übereinstimmende R_f-Werte der Epimeren-Paare mit äquatorialer bzw. axialer OH-Gruppe erhalten werden, trennen sich mit dem Fließmittel C diese Epimeren-Paare weiter auf und ergeben eine auch von G. Ohloff und G. Uhde (68) mit dem Fließmittel Hexan-Äthylacetat (17 + 3) gefundene Reihenfolge abnehmender Adsorptionsaffinität:



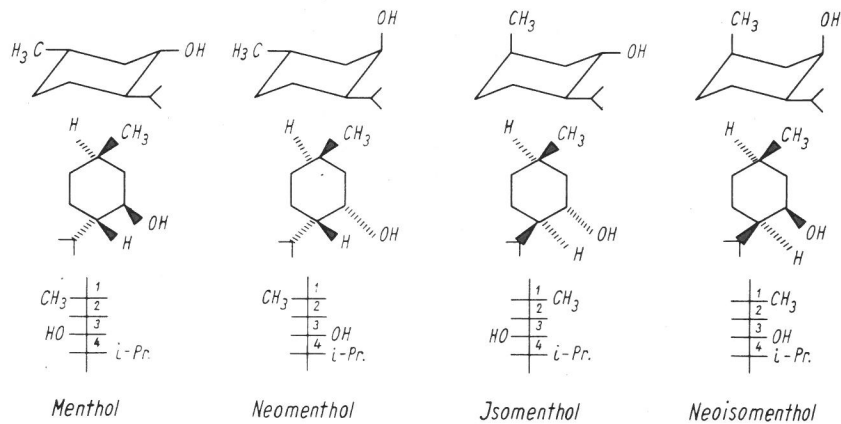
Betrachtet man die konformationellen Unterschiede, wie sie sich aus der Formelübersicht ergeben, so sollte man eine Reihenfolge erwarten, die mit Menthol beginnt und Isomenthol an 2. Stelle folgen läßt. Berücksichtigt man aber zusätzlich die cis-trans-Stellung der Gruppen zueinander, so erklärt sich die experimentell ge-

sicherte Reihenfolge beginnend mit Isomenthol. Anhand der nachstehenden Übersicht wird deutlich, daß allein im Isomenthol die OH-Gruppe zu beiden anderen Substituenten in trans-Stellung steht und daher die stärkste Adsorptionsaffinität besitzt.

Wie G. Ohloff und G. Uhde (68) bei ihren Untersuchungen weiterhin feststellten, gilt bei Anwesenheit von zwei Hydroxyl-Gruppen im Molekül, daß diejenige Verbindung mit der größeren Zahl axial-ständiger OH-Gruppen die geringere Adsorptionsaffinität besitzt.

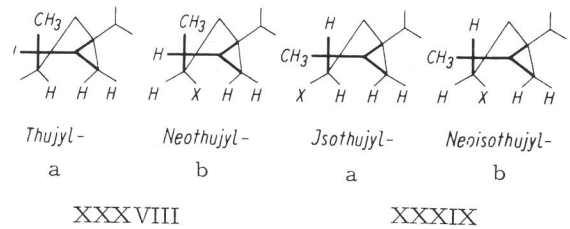


So wandert das 4-Hydroxyneocarvomenthol (XXXVII) vor dem 4-Hydroxycarvomenthol (XXXVI). Bei den cis-trans-isomeren p-Menthandiolen-(1,4) und 1,2-Epoxy-p-menthandiolen-(4) besitzen jeweils die trans-Verbindungen den größeren R_f-Wert.



Übersicht zur Konformation der L-Menthol-Reihe

In einer Veröffentlichung über dünn-schichtchromatographische Versuche mit Thujyl-Verbindungen berichten D. V. Banthorpe und K. W. Turnbull (4) von einer abnehmenden Adsorptionsaffinität der Thujalkohole in der Reihenfolge:

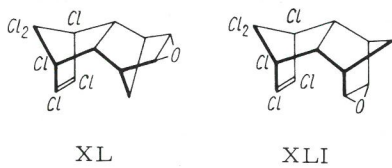


(+)-Isothujol > (-)-Thujol >
(-)-Neothujol > (+)-Neoisothujol

Bei den Thujylaminen ergab sich bei entsprechenden Versuchen die Reihenfolge:

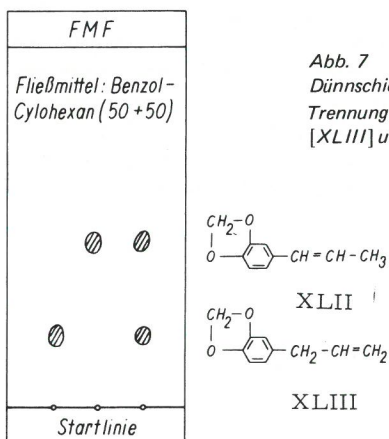
Thujylamin > Isothujylamin >
Neothujylamin > Neoisothujylamin.

Im Abschnitt der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist bereits auf das Dieldrin hingewiesen worden, das als 6,7-Epoxyd durch Oxydation mit Peressig- oder Perbenzoesäure aus Aldrin entsteht. Dieldrin (XL) und das stereoisomere Endrin (XLI) unterscheiden sich ebenso wie das Aldrin/Isodrin durch die endo-endo- bzw. endo-exo-Stellung der jetzt oxydierten Methylenbrücke. Hier wandert das Endrin vor dem Dieldrin; außerdem wird im Vergleich mit dem anderen Isomerenpaar die Adsorptionsaffinität stark erhöht (86).

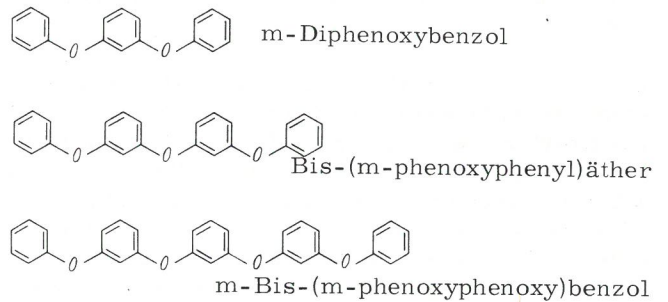


Wie bereits im Abschnitt über die Kohlenwasserstoffe gezeigt werden konnte, ermöglichen mit Silbernitrat imprägnierte Kieselgelschichten gute Isomerentrennungen.

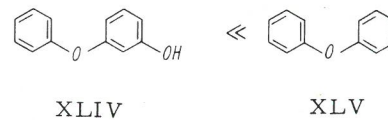
Auf diese Weise lassen sich auch Safrol (XLIII) und Isosafrol (XLII) trennen (Abb. 7). Die unterschiedliche Position der Doppelbindung in der Seitenkette der Isomeren führt zu verschiedenen starken Komplexbindungen mit den Silberionen, was eine gute Trennung ermöglicht (75).



Es gelang R.H. Nealey (67) einige Polyphenyläther durch Mehrfach-Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol-Cyclohexan 5 + 95 zu trennen. Die Verbindungen zeigten dabei mit wachsender Molekülgröße kleiner werdende R_f -Werte



Das in diesem Zusammenhang untersuchte m-Phenoxyphenol (XLIV) verblieb unter den gewählten Versuchsbedingungen am Startpunkt zurück.



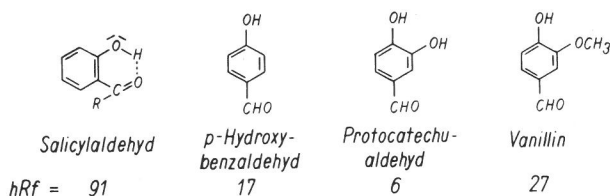
Das beweist einen besonders starken Effekt der Hydroxyl-Gruppe auf die Adsorptionsaffinität besonders auch wenn man bedenkt, daß Petrowitz (91) für Diphenyläther (XLV) mit Benzol an Kieselgel einen R_f -Wert von 95 beobachtete.

8. Carbonylverbindungen

8.1 Aldehyde und Ketone

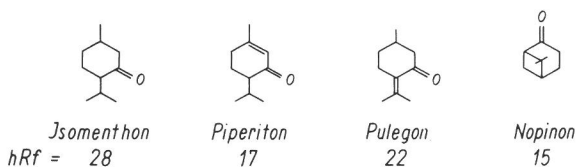
Zur dünn-schichtchromatographischen Trennung können Aldehyde und Ketone entweder direkt oder in Form gut kristallisierter Derivate verwendet werden. Im allgemeinen besitzen Carbonylverbindungen eine schwächere Adsorptionsaffinität als entsprechende Hydroxyl- und Amino-Verbindungen.

Ein interessantes Verhalten zeigen Hydroxyaldehyde bei der Dünnschichtchromatographie (53, 87). Die R_f -Werte werden durch die Anzahl und Stellung der OH-Gruppen bestimmt. Eine Zunahme von Methoxy-Gruppen vermindert die Adsorptionsaffinität. Infolge der Chelatbildung bei Salicylaldehyd nimmt die Adsorptionsaffinität so stark ab, daß diese Verbindung nahe der Fließmittelfront wandert. *p*-Hydroxybenzaldehyd wird dagegen stark adsorbiert, weil die OH-Gruppe freisteht, und das Hinzukommen einer weiteren OH-Gruppe (Protocatechualdehyd) läßt die Verbindung kaum über die Startlinie hinauswandern. Erst das Vanillin mit einer Methoxyl-Gruppe besitzt wieder einen größeren R_f -Wert.



Die Möglichkeit, Aldehyde und Ketone dünn-schichtchromatographisch als Nitroguanylhydrazone (NGH) zu trennen, beschreiben W. Wildenhain und G. Heiseke (122). Sie beobachteten bei den Versuchen, daß sich die Adsorptionsaffinität aromatischer NGH-Derivate durch zunehmende Zahl an Hydroxyl-Gruppen erheblich vergrößert. Die NGH-Derivate von Aldehyden zeigen gegenüber denen von Ketonen eine größere Adsorptionsaffinität.

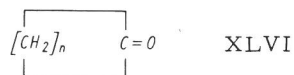
Wie H.-J. Petrowitz (75) am Beispiel einiger Terpen-Ketone zeigen konnte, ist ein deutlicher Einfluß von Doppelbindungen auf das adsorptionschromatographische Verhalten an Kieselgel mit Benzol zu erkennen.



Das Hinzukommen einer Doppelbindung im Piperiton läßt im Vergleich zum Isomenthon die Ad-

sorptionsaffinität deutlich ansteigen. Die Doppelbindung der Isopropyliden-Gruppe im Pulegon hat dagegen einen geringeren Einfluß. Das Nopinon schließlich mit einer freistehenden Carbonyl-Gruppe wird am stärksten adsorbiert.

Die adsorptionschromatographische Trennung von Großringketonen (XLV) ist von H.-J. Petrowitz (96) an Kieselgelschichten durchgeführt worden. In Tabelle 7 sind einige der dabei verwendeten Fließmittel aufgeführt. Man kann anhand der R_f -Werte eine Abhängigkeit des chromatographischen Verhaltens von der Ringgröße erkennen. Der lineare Anstieg wird jedoch



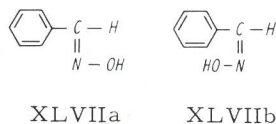
von den Ketonen mit $n = 13$ und 14 unterbrochen, diese beiden Verbindungen besitzen jeweils gleiche R_f -Werte. Dieses Verhalten dürfte wohl auf eine konformationelle Ähnlichkeit der Ringe zurückzuführen sein. Die Tabelle enthält auch die R_f -Werte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone, die einen stetigen Anstieg mit wachsender Ringgröße zeigen. Bei vergleichbaren Versuchen von R. D. Slentz und Mitarbeitern (106) ebenfalls über die Dünnschichtchromatographie von Cycloketon-2,4-DNPH vornehmlich kleiner und mittlerer Ringgröße ist beobachtet worden, daß die 2,4-DNPH von Cycloheptanon und Cyclooctanon gleiche R_f -Werte besitzen, was eine Unterbrechung der stetigen Abnahme der Adsorptionsaffinität der Keton-Derivate bedeutet. Die "Stufen" in den homologen Reihen der Cycloketone und Cycloketon-2,4-DNPH lassen aber doch keinen ursächlichen Zusammenhang erkennen.

Verbindung	hR _f -Werte der					
	2,4-DNPH			freien Ketone		
	I	II	III	IV	V	VI
Cyclododecanon	66	49	49	53	27	27
Cyclotridecanon	68	-	53	58	31	30
Cyclotetradecanon	70	-	55	61	34	35
Cyclopentadecanon	72	-	57	63	35	35
Cyclohexadecanon	74	53	58	64	38	39
Cycloheptanon		28				
Cyclooctanon		28				

- I an Kieselgel Camag DA; Fließmittel: Toluol
- II an Kieselgel Eastman Chromagram Sheet (Type 6061); Fließmittel: Benzol (2)
- III an Kieselgel Camag DA imprägniert mit N,N-Dimethylformamid/Aceton (1 : 3); Fließmittel: n-Hexan
- IV wie III aber mit Cyclohexan als Fließmittel
- V an Kieselgel Camag DS 5; Fließmittel: Cyclohexan-Benzol (50 + 50)
- VI an Kieselgel Camag DS 5; Fließmittel: Tetrachlorkohlenstoff (5fach Entwicklung)

Tabelle 7
Dünnschicht-chromatographisches Verhalten von Großring-Keton-2,4-DNPH

Bekanntlich entstehen bei der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Hydroxylamin Oxime, die zum Nachweis und zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen dienen. Bei der Reaktion bilden sich zwei stereoisomere Formen (XLVII) a und b wie am Beispiel des Benzaldehyds gezeigt wird:

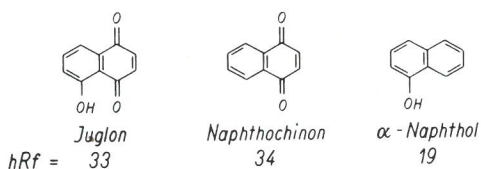


Beide Formen unterscheiden sich nicht nur in ihren physikalischen und chemischen, sondern auch in ihren chromatographischen Eigenschaften deutlich voneinander. M. Hranisavljevic-Jakovljevic und Mitarbeiter (41, 42) fanden bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol-Äthylacetat (50 + 10) für Benzoin-oxim und Anisoin-oxim höhere R_f -Werte bei den anti-Formen. Bei Benzaldoxim, den Nitrobenzaldoximen, Tolualdoxim und Anisaldoxim dagegen hat die syn-Form den höheren R_f -Wert. In allen Fällen aber lassen sich klare Stereoisomeren-Trennungen erreichen.

8.2 Chinone

Von einigen Chinonen sind die an verschiedenen Schichten und Fließmitteln von H. -J. Petrowitz (88) ermittelten hR_f -Werte in Tabelle 8 zusammengefaßt.

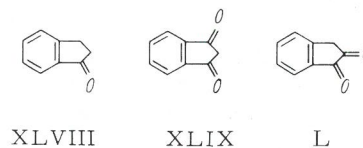
Es zeigt sich, daß ortho-chinoide Systeme stärker als para-chinoide Systeme adsorbiert werden. So besitzt das 1, 2-Naphthochinon einen deutlich kleineren hR_f -Wert als das entsprechende 1, 4-Isomere. In Analogie dazu kann gefolgert werden, daß die näher beieinanderliegenden chinoiden C = O-Gruppierungen beispielsweise im 3, 10-Pyrenchinon die im Vergleich zum 3, 8-Pyrenchinon stärkere Adsorptionsaffinität hervorrufen. Der Übergang von 1, 4-Naphthochinon zum Anthrachinon, den man sich durch ortho-Kondensation eines Benzolkernes entstanden denken kann, führt zum Ansteigen der R_f -Werte. Die Einführung funktioneller Gruppen erhöht erwartungsgemäß die Adsorptionsaffinität. Der Effekt ist allerdings bei einer in 1-Position des Anthrachinons befindlichen OH-Gruppe infolge der sich ausbildenden inneren Wasserstoffbrückenbindung gering, tritt dagegen bei einer in 2-Position befindlichen NH_2 -Gruppe deutlich hervor. In Übereinstimmung damit ermittelten wir im Rahmen anderer Versuche (75) für 1, 4-Naphthochinon und 5-Hydroxy-1, 4-naphthochinon (Juglon) praktisch gleiche R_f -Werte.



Ähnlich wie bei der von J. Frank und M. Häjkora (27) durchgeführten Chromatographie an Aluminiumoxid zeigen die isomeren Mono-aminoanthra-

chinone auch an Kieselgel-Schichten stark unterschiedliche R_f -Werte, was auf das Fehlen der Wasserstoffbrückenbindung im 2-Aminoanthrachinon zurückzuführen ist.

Im Einklang mit den Beobachtungen beim Chromatographieren der Naphthochinone stehen die Versuchsergebnisse von J. Hervieu, H. Jensen und E. Neuzil (39) bei der Trennung von Indanonen. Unter gleichen Bedingungen hat Indanon-1 (XLVIII) den größten R_f -Wert. Ihm folgt Indandion-1, 3 (XLIX), welches eine geringere Adsorptionsaffinität als das Indandion-1, 2 (L) aufweist.

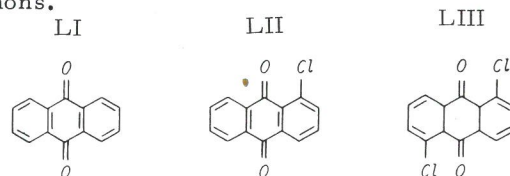


Bei ihren Untersuchungen zur Dünnschichtchromatographie von 2-Hydroxybenzophenonen stellten L. Durisinova und D. Bellus (21) fest, daß bei den 4-n-Alkoxy-Derivaten die R_M -Werte mit wachsender Zahl von Kohlenstoff-Atomen der Alkoxy-Substituenten abnehmen. Weiterhin konnten sie auch bei dieser Substanzgruppe eine zunehmende Adsorptionsaffinität mit steigender Anzahl von Hydroxyl-Gruppen beobachten. Im 2-Hydroxybenzophenon allerdings kommt es zum sogenannten "ortho"-Effekt, d. h. zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die bekanntlich die starke Adsorptionswirkung der OH-Gruppe weitgehend aufhebt.

Ein interessantes Verhalten zeigen unsymmetrisch para-substituierte Benzophenone bei der Chromatographie ihrer 2, 4-Dinitrophenylhydrazone (97). Bei der Umsetzung mit dem Hydrazin bilden sich die stereoisomeren syn- und anti-Hydrazone; auf dem Chromatogramm wandert die syn-Form hinter der anti-Form, was an das Verhalten cis-, trans-isomerer Substanzpaare erinnert. Es besteht außerdem die Tendenz, daß sich mit zunehmendem Atomgewicht von Halogen-Substituenten die Wanderungstrecke verlängert.

Bei der Dünnschichtchromatographie mit umgekehrter Phase trennte H. M. Edwards (22) homologe aliphatische Aldehyde, deren syn- und anti-Form mit wachsender Kettenlänge auf dem Chromatogramm größeren Abstand voneinander hatten. Auch ist ein Anstieg der R_f -Werte mit wachsender Kettenlänge zu verzeichnen.

Wie Versuche von H. -J. Petrowitz (90) ergaben, führt beim Anthrachinon (LI) die Substitution mit Halogen (LII, LIII) zu einer Abnahme der Adsorptionsaffinität. Ein entsprechendes Verhalten fanden P. Svec und Mitarbeiter (114) bei den Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlor-Derivaten des Benzochinons.



abnehmende Adsorptionsaffinität →

Verbindung	hR _f -Richtwerte								
	Kieselgel G					Kieselgel- Fertig- platte F ₂₅₄	Gelman- DC-Schicht SG		
	A	B	C	D	E		A	F	G
1,2-Naphthochinon	9	17	26 ⁺	52	76	17	12	59	
1,4-Naphthochinon	25	24	61	78	91	44	57	-	
Anthrachinon	39	33	69	-	-	61	-	-	
Phenanthrenchinon	11	17	36	64	88	24	12	62	
Acenaphthenchinon	15	19	-	-	78	28	16	70	
Fluorenon	37	40	66	82	98	58	76	-	
1-Aminoanthrachinon	17	20	43 ⁺	69	89	31	30	94	
2-Aminoanthrachinon	3	16	22	50	87 ⁺	6	-	59	
1-Hydroxyanthrachinon	36	41	65	80	94	57	78	-	

⁺ Schwanzbildung

Fließmittel: A = Chloroform; B = Benzol-Methanol (95 + 5); C = Cyclohexan-Essigsäureäthylester (75 + 25); D = Cyclohexan-Essigsäureäthylester (50 + 50); E = Cyclohexan-Essigsäureäthylester (25 + 75); F = Tetrachlorkohlenstoff; G = Benzol.

Tabelle 8
hR_f-Werte von Chinonen

Nachdem im Abschnitt über die Phenole kurz über die Naphtholcarbonsäuren gesprochen worden ist, soll nun an einigen Beispielen das adsorptionschromatographische Verhalten einiger weiterer organischer Säuren aufgezeigt werden. Von H. -J. Petrowitz und G. Pastuska (89) ist die Trennung der in Tabelle 9 enthaltenen homologen Dicarbonsäuren durchgeführt worden.

Substanz	hR _f -Wert	
	Benzol-Methanol-Eisessig	Benzol-Dioxan-Eisessig
Oxalsäure	0	0
Malonsäure	13	5
Bernsteinsäure	28	23
Glutarsäure	35	28
Adipinsäure	42	34
Pimelinsäure	47	36
Korksäure	50	40
Azelainsäure	53	43
Sebazinsäure	55	47

Tabelle 9
Dünnschicht-chromatographisches Verhalten homologer Dicarbonsäuren

Mit zunehmender Anzahl der CH₂-Gruppen bzw. wachsendem Abstand der Carboxyl-Gruppen voneinander steigen die hR_f-Werte an, wobei die Differenz der hR_f-Werte bei zwei aufeinanderfolgenden Gliedern jeweils kleiner wird. Bei der graphischen Darstellung ergaben sich Parabeln (Abb. 8), deren Gleichungen sich errechnen ließen.

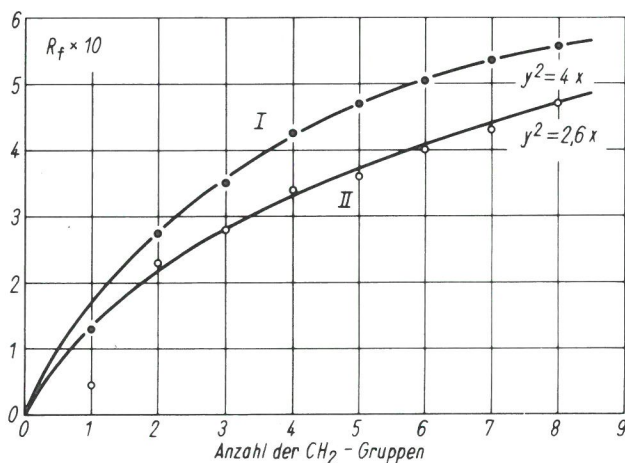


Abb. 8
Graphische Darstellung der experimentell ermittelten hR_f-Werte der homologen Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Anzahl der jeweiligen CH₂-Gruppen

Während unserer Versuche zur Dünnschicht-Chromatographie von Dicarbonsäuren beobachteten wir das unterschiedliche chromatographische Ver-

halten von Malein- und Fumarsäure. Dies veranlaßte uns zur Untersuchung der in Tabelle 10 enthaltenen cis-trans-isomeren Carbonsäuren (72).

Als Fließmittel wurden die bewährten Gemische von Benzol-Methanol-Eisessig (45 : 8 : 4; v/v) (BME) und Benzol-Dioxan-Eisessig (90 : 25 : 4) (BDE) benutzt.

Substanz	hR _f -Werte in:	
	BME	BDE
Isocrotonsäure	70	71
Crotonsäure	73	73
Tiglinsäure	71	79
Maleinsäure	13	6
Fumarsäure	43	22
Citraconsäure	18	7
Mesaconsäure	55	53
Itaconsäure	46	34
cis-Aconitsäure	3	4
trans-Aconitsäure	12	4

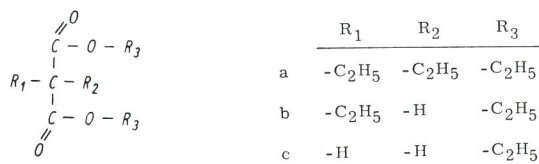
Tabelle 10
Dünnschicht-chromatographisches Verhalten cis-trans-isomerer Mono-, Di- und Tricarbonsäuren

Vergleicht man die Konfiguration der Säuren mit ihrem chromatographischen Verhalten, so erkennt man leicht, daß in allen Fällen die trans-Verbindungen schneller wandern als die cis-Verbindungen. Aber auch weitere Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten können durch Betrachtung der Konstitutionen erklärt werden. Außer der allen beschriebenen Verbindungen gemeinsamen Doppelbindung haben die Crotonsäuren nur eine stark adsorptionsfähige Carboxylgruppe. Die Adsorption ist relativ gering und daher liegen die hR_f-Werte hoch. Tritt eine Methylgruppe in die Molekel ein, so wird die Adsorption etwas herabgesetzt. Die Tiglinsäure (Methylcrotonsäure) besitzt daher einen höheren hR_f-Wert. Die stärkere Adsorption von zwei Carboxylgruppen in der Malein- und Fumarsäure wird in der kürzeren Wanderungsstrecke deutlich. Tritt eine Methylgruppe in die Molekel ein, so steigen die hR_f-Werte auch hier an, wie es an der Citraconsäure (Methylmaleinsäure) und an der Mesaconsäure (Methylfumarsäure) zu erkennen ist. Interessant ist der im Verhältnis zur Citraconsäure höher liegende hR_f-Wert der Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure). Als Grund dafür kann die stärkere Konjugation der Doppelbindungen in der Citraconsäure angesehen werden; durch sie wird eine stärkere Adsorption und damit ein kleinerer

hR_f -Wert bewirkt. Die geringere Konjugation der Itaconsäure wird im größeren hR_f -Wert deutlich. Die Aconitsäuren haben drei Carboxylgruppen in der Molekel; die hR_f -Werte sind nur noch sehr klein.

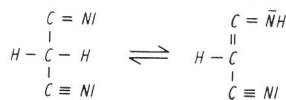
Die stark adsorbierende Wirkung von Hydroxygruppen ist auch bei Carbonsäuren zu erkennen. So hat die Citronensäure in beiden Fließmitteln die hR_f -Werte 2 und die Dihydroxyfumarsäure bleibt am Startpunkt zurück.

Bei der Untersuchung des dünn-schichtchromatographischen Verhaltens von substituierten Malonsäure-Estern (119) ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der R_f -Werte von der Größe der Substituenten, wie folgendes Beispiel zeigt:



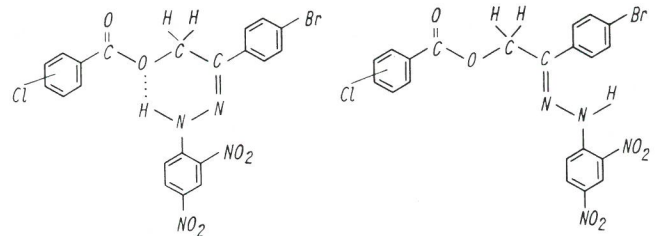
LIV a-c

Auch in Form ihrer Dinitrile zeigen die homologen Dicarbonsäuren mit wachsender Anzahl von CH_2 -Gruppen steigende R_f -Werte. Wie H. G. Eulenhöfer (23) bei seinen Versuchen außerdem beobachtete, treten beim Malonsäuredinitril zwei Flecken auf, die als die tautomeren Formen des Dinitrils anzusehen sind:



Malonsäuredinitril Malonsäureiminonitril

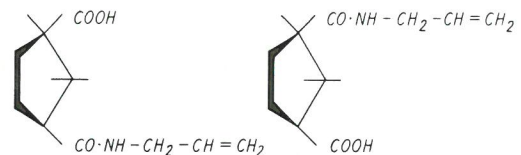
Zur Analyse von Mischungen Chlor-substituierter Benzoesäuren stellte E. D. Stedman (113) zunächst die *p*-Bromphenacyl-ester her und setzte diese dann mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin um. Bei der Dünnschichtchromatographie der so erhaltenen Hydrazone (LV a und b) sind jeweils zwei Substanzflecken auf dem Chromatogramm beobachtet worden, wobei es sich um die isomeren *syn*- und *anti*-Formen der Hydrazone handelte. Die *syn*-Form ist zur Ausbildung einer innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung befähigt.



LV a

LV b

Eine interessante Arbeit führten H. G. Henein und A. David (37) an Kieselgel mit dem Fließmittelsystem *n*-Butanol-Wasser (100 + 20) durch, indem sie die α - und β -Form der *N*-Allyl-*dl*-Campheramidsäure (LVI) trennten. Dabei besaß die β -Form eine stärkere Adsorptionsaffinität.



α

β

LVI

10.1 Aliphatische Amine und Cycloalkylamine

Unter der großen Zahl von Veröffentlichungen über die Dünnschichtchromatographie von Stickstoffverbindungen befinden sich nur verhältnismäßig wenige, die sich mit der adsorptionschromatographischen Trennung von aliphatischen Verbindungen beschäftigen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die von H. Grasshof (31) bei der Dünnschichtchromatographie von aliphatischen Aminen gewonnene Erkenntnis wichtig, daß das Adsorptionsvermögen von primären Aminen stark ausgeprägt ist, während sekundäre Amine nur eine schwache Adsorption zeigen. Wachsende Kettenlänge oder Molekülvergrößerung bei den primären Aminen lassen die R_f -Werte ansteigen. Außerdem werden offenbar die R_f -Werte außer durch die eluotrope Wirkung des Fließmittels auch durch die Basizität der Amine in demselben und damit durch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst.

J. A. Bell und I. Dunstan (7) beschreiben die Dünnschichtchromatographie von aliphatischen Nitraminen. Aus den Ergebnissen der Versuche mit Benzol oder Chloroform im Gemisch mit Nitromethan als Fließmittel läßt sich ersehen, daß die Kettenlänge und die Art der Endgruppen das chromatographische Verhalten beeinflussen. Mit wachsender Kettenlänge werden die R_f -Werte kleiner. Bei unveränderter Kettenlänge bestimmt die jeweilige Endgruppe den R_f -Wert in der Reihenfolge:



H. Feldkamp und F. Koch (24) beschreiben die Trennung stereoisomerer Derivate von Cycloalkylaminen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der Dünnschichtchromatographie der Menthole (92) besitzt bei den Methyl-cyclohexylaminen stets das Isomere den höheren R_f -Wert, das auch den höheren Anteil an axialständigen Amino-Gruppen aufweist.

10.2 Aromatische Amine und Nitroverbindungen

Ausführlich ist die adsorptionschromatographische Trennung aromatischer Amine und Nitroverbindungen bearbeitet worden. G. Pastuska und H. -J. Petrowitz (73) verwendeten dabei Kieselgel als Sorptionsmittel, während I. Gemzova und J. Gasparič (28) mit Aluminiumoxid und A. Bassl und Mitarbeiter (6) mit Natriumacetat gepuffertem Kieselgel arbeiteten. Durch die Pufferung werden die R_f -Werte der Amine direkt beeinflusst. Mit zunehmendem Acetatgehalt werden zwar die Unterschiede der R_f -Werte kleiner, aber verschiedene Fließmittelsysteme können universeller zur Trennung

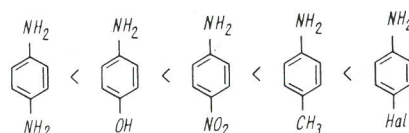
kompliziert zusammengesetzter Mischungen angewandt werden.

An solchen gepufferten Schichten konnte bei gleicher Stellung der Substituenten zur Aminogruppe folgende Reihe zunehmender R_f -Werte beobachtet werden:



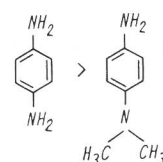
Bei mehrfacher Substitution addieren sich die Einflüsse auf den R_f -Wert.

Bei der Adsorptionschromatographie ändert sich die Reihenfolge etwas und es gilt für die R_f -Werte:

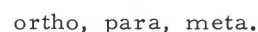


Diese Reihenfolge wurde bei Verwenden von Benzol-Methanol (80 + 20) als (schwach polares) Fließmittel beobachtet; an Aluminiumoxid mit Benzol tritt schließlich ein weiterer Platzwechsel der zwei ersten Glieder ein.

Eine deutliche Herabsetzung der Adsorption erfahren N-substituierte Verbindungen:



Die Dünnschichtchromatographie von ortho-, meta- und para-Chlornitrobenzolen führten K. Berei und L. Vasaros (8) durch und fanden beim Chromatographieren mit reinen Kohlenwasserstoff-Fließmitteln ein Ansteigen der R_f -Werte in der Reihenfolge:



Andere Fließmittel trennen solche Isomerengemische in der Reihenfolge:



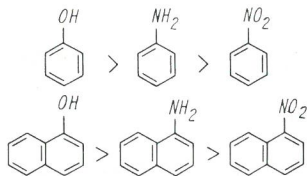
Mit wachsendem Atomgewicht des Halogen-Substituenten steigen auch bei den aromatischen Aminen die R_f -Werte an:



Das gilt auch für aromatische Nitroverbindungen:

2, 4-Dinitrofluorbenzol < 2, 4-Dinitrochlorbenzol.

Die Einführung einer Nitrogruppe in ein aromatisches Ringsystem übt auf die Adsorptionsaffinität erwartungsgemäß nur einen schwachen Einfluß aus:



Das Hinzukommen weiterer Substituenten verändert aber das chromatographische Verhalten deutlich. Die Hydroxyl-Gruppe mit einer ortho-ständigen Nitro-Gruppe vermag eine Wasserstoffbrücke zu bilden, die die Adsorptionsaffinität der Verbindung stark herabsetzt, so daß der R_f -Wert gegenüber dem der meta- oder para-substituierten Verbindung deutlich höher liegt. Die Einführung von Aldehyd- oder Carboxyl-Gruppen in aromatische Nitroverbindungen ergibt prinzipiell die gleichen Effekte wie bei den Phenolen. Durch die Carboxyl-Gruppe wird die Adsorption der Substanzen am Kieselgel stärker erhöht als durch die Aldehyd-Gruppe. Interessant erscheint die Beobachtung, daß o-Nitrobenzoesäure einen kleineren R_f -Wert als die Benzoesäure trotz des zusätzlichen Substituenten besitzt. Dieses Verhalten dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Carboxyl-Gruppe durch die ortho-ständige Nitro-Gruppe etwas aus der Ringebene herausgedrückt wird; das nun "sperrige" Molekül wird stärker vom Sorptionsmittel adsorbiert.

Der Abschnitt über die Chromatographie aromatischer Stickstoff-Verbindungen soll mit einigen Betrachtungen über mögliche Zusammenhänge zwischen beobachteten R_f -Werten und anderen physikalisch-chemischen Moleküleigenschaften abgeschlossen werden.

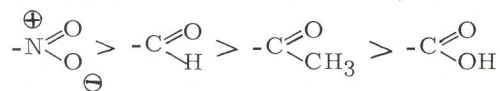
A. Bassl und Mitarbeiter (6) fanden in der Reihe der methylsubstituierten Aniline eine deutliche Parallele zwischen den beobachteten R_f -Werten und den Dipolmomenten der Amine.

Auf mögliche Parallelen zwischen dem optischen Verhalten im UV-Bereich und den chromatographischen Eigenschaften berichten G. Pastuska und H. -J. Petrowitz (73). Zunächst kann davon ausgegangen werden, daß die verschiedene Einwirkung der Substituenten 1. und 2. Ordnung auf das Elektronensystem einer Molekel von Bedeutung für das chromatographische Verhalten ist. Arbeiten von F. A. Matsen (62) ergaben, daß der spektroskopische Substituenteneffekt bei den Substituenten der 1. Ordnung umso größer ist, je kleiner die Elektronegativität der Substituenten, d. h. je größer die Neigung zur Abgabe von Elektronen ist, da der spektroskopische Effekt auf die Beteiligung der einsamen Elektronenpaare an der Konjugation zurückzuführen ist. Es ergibt sich eine bathochrome Verschiebung:



Ein Vergleich mit den R_f -Werten zeigt, daß die Abnahme der bathochromen Verschiebung mit der Abnahme der R_f -Werte parallel läuft.

Die bathochrome Wirksamkeit der Substituenten 2. Ordnung nimmt in der folgenden Reihe ab:

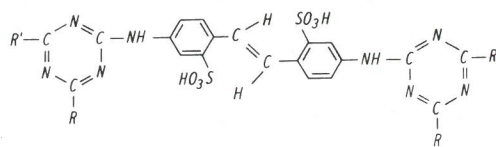


Ein Vergleich mit den R_f -Werten zeigt gute Übereinstimmung: Nitrobenzol 82; Benzaldehyd 74; Acetophenon 75; Benzoesäure 22. Auch hier zeigt sich, daß die Abnahme der Adsorption an der Kieselgelschicht mit der bathochromen Verschiebung parallel geht. Allerdings erfolgt weder die bathochrome Verschiebung noch die R_f -Wert-Zunahme in gleich großen Schritten.

Alkylgruppen wirken ähnlich wie Substituenten 1. Ordnung, obwohl sie keine einsamen Elektronenpaare besitzen. Ihre Auswirkung auf die Bandenverschiebung ist gering. Dies entspricht ihrem chromatographischen Verhalten. Auch dort haben sie nur geringe Wirkung, wenn sie nicht sterische Effekte bewirken.

Wiegand und Merckel (120) fanden, daß aus den Spektren Rückschlüsse auf die sterischen Verhältnisse der Verbindungen gezogen werden können. So liegen die Absorptionsmaxima für cis-Stilben bei 280 m μ und für trans-Stilben bei 300 m μ in Äthanol. Vergleichbare Verhältnisse finden sich auch bei der dünnenschichtchromatographischen Trennung der Stilbene. Der bathochromen Verschiebung der trans-Verbindung kann der höhere R_f -Wert gegenübergestellt werden. Die R_f -Werte betragen: cis-Stilben 0; trans-Stilben 54 in Cyclohexan/Benzol (8/2).

Stereochemische Probleme spielen bei Verbindungen vom Stilben-Typ, die technisch als optische Aufheller genutzt werden, eine besondere Rolle (115). Solche Verbindungen (LVII), die sich von der 4, 4'-Diaminostilbendisulfonsäure-(2, 2') ableiten, sind



LVII

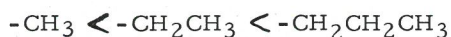
anwendungstechnisch nur in der trans-Form interessant. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß die cis-Isomeren nicht fluoreszieren und auf den Chromatogrammen erst sichtbar werden, nachdem sie sich im UV-Licht in die entsprechende trans-Form umgelagert haben. Bei der Dünnenschichtchromatographie wandert die trans-Verbindung vor der cis-Verbindung (58, 116), doch sind auch einige chromatographische

11. Heterocyclische Verbindungen

11.1 Heterocyclische Stickstoffverbindungen

Die Dünnschichtchromatographie heterocyclischer Stickstoffverbindungen der Pyridin- und Chinolin-Reihe sowie von fünfgliedrigen cyclischen Verbindungen ist von Petrowitz und Mitarbeitern (93, 94) ausführlich beschrieben worden.

Betrachtet man die in der Tabelle 11 aufgeführten Verbindungen, die jeweils in 2-Position monosubstituiert sind, so läßt sich leicht die Abhängigkeit der R_f -Werte von der wachsenden Kettenlänge des Substituenten feststellen:



Verbindung	hR _f -Werte in		
	A	B	C
Pyridin	4	29	54
2-Methyl-pyridin (α -Picolin)	3	30	54
3-Methyl-pyridin (β -Picolin)	6	35	55
4-Methyl-pyridin (γ -Picolin)	4	27	48
2,4-Dimethyl-pyridin (2,4-Lutidin)	4	28	49
2,6-Dimethyl-pyridin (2,6-Lutidin)	6	36	59
2,4,6-Trimethyl-pyridin (2,4,6-Kollidin)	2	26	51
2-Äthyl-pyridin	3	42	62
2-n-Propyl-pyridin (Conyryn)	12	47	64

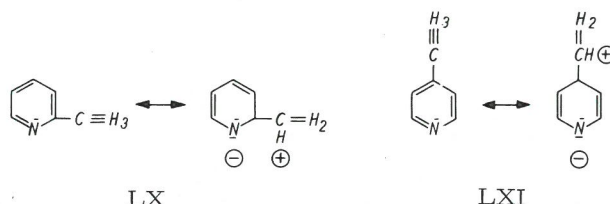
A = Chloroform
B = Essigsäureäthylester
C = Aceton

Tabelle 11
hR_f-Werte von Pyridin-Derivaten

Dabei ist der Sprung beim Übergang von der Methyl- zur Äthyl-Gruppe mehr als doppelt so groß wie beim Übergang von der Äthyl- zur n-Propyl-Gruppe, während auffallenderweise die Werte für Pyridin und 2-Methyl-pyridin praktisch gleich sind. Wie am Kalottenmodell leicht zu erkennen ist, kann dieses Verhalten bei Substituenten größerer Kettenlänge auf sterische Hinderung zurückgeführt werden.

Interessant ist das Verhalten der isomeren Picoline, die z. B. mit Essigester an Kieselgel in der Reihenfolge β -, α - und γ -Picolin wandern. Es zeigen also gerade die in α - und γ -Stellung mit einer Methylgruppe substituierten Verbindungen eine größere Adsorptionsaffinität, die, verglichen mit dem β -Picolin, auch eine größere Reaktionsfähigkeit besitzen. Der Grund für dieses Verhalten ist nach W. Hückel (44) das Auftreten einer Hyperkonjugation, die offensichtlich auch das adsorptionschromatographische Verhalten beeinflusst.

Demnach wird α - und γ -Picolin (LX, LXI) darum stärker adsorbiert, weil infolge der Wechselwirkung der C-H-Bindungselektronen des Alkyls mit den Elektronen des konjugierten Systems die Bindung zwischen dem Alkyl-Kohlenstoff und dem Ring-Kohlenstoff



den Charakter einer Doppelbindung erhält.

In der Tabelle 12 sind solche Pyridin-Derivate aufgeführt, die funktionelle Gruppen enthalten. Es zeigte sich bei den Versuchen, daß teilweise die R_f -Werte der drei Isomeren beachtliche Unterschiede aufweisen. Es zeigte sich auch, daß die Pyridine stärker adsorbiert als die entsprechenden Benzol-Derivate werden, was den Einfluß des heterocyclischen Stickstoffatoms auf die Adsorptionsaffinität unterstreicht.

Verbindung	hR _f -Werte in		
	A	B	C
2-Hydroxy-pyridin	0	6	20
3-Hydroxy-pyridin	0	23	53
4-Hydroxy-pyridin	0	0	2
2-Amino-pyridin	0	27	50
3-Amino-pyridin	0	18	45
4-Amino-pyridin	0	5	14
Pyridin-2-carbinol	0	18	45
Pyridin-3-carbinol	0	13	39
Pyridin-4-carbinol	0	4	39
Pyridin-2-aldehyd	11	51	67
Pyridin-3-aldehyd	4	33	58
Pyridin-4-aldehyd	5	36	56
Pyridin-2-carbonsäure (Picolinsäure)	0	2	4
Pyridin-3-carbonsäure (Nicotinsäure)	0	6	6
Pyridin-4-carbonsäure (Isonicotinsäure)	0	5	5
Pyridin-2,6-dicarbonsäure (Dipicolinsäure)	4	3	5
2-Acetyl-pyridin	20	57	69
2-Benzoyl-pyridin	9	62	71
2-Fluor-pyridin	24	62	69
2-Chlor-pyridin	28	61	70
2-Brom-pyridin	26	63	72
3-Chlor-pyridin	16	56	65
3-Brom-pyridin	13	57	67
3-Jod-pyridin	13	58	70

A = Chloroform
B = Essigsäureäthylester
C = Aceton

Tabelle 12
hR_f-Werte von Pyridin-Verbindungen mit funktionellen Gruppen

Weiterhin wird die Adsorptionsstärke der Verbindungen an Kieselgel durch die Natur des jeweiligen Substituenten und durch dessen Stellung zum heterocyclischen Stickstoffatom bestimmt. Auf diese Weise ergeben sich zwei Möglichkeiten, die ermittelten R_f -Werte miteinander zu vergleichen, wie es mit Hilfe der folgenden Übersichten geschehen soll.

Ähnlich wie es Brockmann und Volpers (14) bei monosubstituierten Aromaten feststellten, ergibt sich auch bei den Pyridin-Verbindungen eine durch die verschiedenen Substituenten hervorgerufene Reihenfolge bei der Adsorption. Dabei verhalten sich die α -, β - und γ -substituierten Pyridine unterschiedlich, wie aus Tabelle 13 zu ersehen ist.




Stellung der Substituenten	Fließmittel	Reihenfolge abnehmender Adsorption
	A	-COOH, -OH, -CH ₂ OH, -NH ₂ , -CH ₃ , -CHO, -Hal
	B	-COOH, -OH, -CH ₂ OH, -NH ₂ , -CH ₃ , -CHO, -Hal
	A	-COOH, -CH ₂ OH, -NH ₂ , -OH, -CH ₃ , -CHO, -Hal
	B	-COOH, -CH ₂ OH, -NH ₂ , -OH, -CHO, -CH ₃ , -Hal
	A	-OH, -COOH, -NH ₂ , -CH ₂ OH, -CH ₃ , -CHO
	B	-OH, -COOH, -NH ₂ , -CH ₂ OH, -CH ₃ , -CHO

Tabelle 13
Adsorption von Pyridin-Derivaten bei der Dünnschicht-Chromatographie

Das unterschiedliche Verhalten der Isomeren wird in der Tabelle dargestellt. In einigen Fällen sind die Unterschiede der R_f -Werte gering, was durch das Zeichen \cong gekennzeichnet worden ist. Nachdem auf die Methyl-pyridine bereits näher eingegangen worden ist, sollen nun die übrigen Pyridin-Derivate betrachtet werden, wobei die in der Tabelle 14 gewählte Reihenfolge beibehalten wird.

Substituent	Reihenfolge der R_f -Werte in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten mit dem Fließmittel	
	Aceton	Essigester
-CH ₃	para < ortho \cong meta	para < ortho < meta
-OH	para < ortho < meta	para < ortho < meta
-NH ₂	para < meta < ortho	para < meta < ortho
-CH ₂ OH	para = meta < ortho	meta \cong para < ortho
-CHO	para \cong meta < ortho	meta \cong para < ortho
-COOH	ortho \cong para \cong meta	ortho < para \cong meta
-Hal	meta < ortho	meta < ortho

Tabelle 14
Adsorptionsverhalten der Isomeren von Pyridin-Derivaten bei der Dünnschicht-Chromatographie

Bei den Hydroxy-pyridinen fallen sofort die großen Unterschiede in den R_f -Werten auf. Sie deuten bereits an, daß hier der Einfluß der Hydroxy-Gruppe, den wir an zahlreichen Verbindungen untersuchten (70), uneinheitlich ist und die Isomeren getrennt betrachtet werden müssen. In die-

sem Zusammenhang ist es wichtig, auf einige Eigenschaften der Hydroxy-pyridine, die zur Erklärung beitragen können, kurz hinzuweisen. Der Name "Hydroxy-" soll hier beibehalten werden, obgleich im Molekül eine Hydroxy-Gruppe nicht unbedingt vorliegen muß, sondern die Verbindung auch in der Amidform NH-CO oder in einer Zwitterionenform auftreten kann. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß die Bezeichnung "Pyridon", die besonders für das 2- und 4-Hydroxypyridin gebräuchlich ist, abzulehnen ist, weil die Verbindungen keine Ketoneigenschaften besitzen. Die von uns durchgeführten chromatographischen Versuche deuten ebenfalls nicht auf Carbonyleigenschaften, was besonders durch die auffallend starke Adsorption des 4-Hydroxy-pyridins deutlich wird. Wichtig ist schließlich die Feststellung, daß die Hydroxy-pyridine nitriert, bromiert und mit diazotiertem Anilin gekuppelt werden können, wie Phenol also leicht elektrophile Substitutionen eingehen. Ihr molekularer Aufbau ist nicht chinoid, denn Chinone reagieren unter Addition. Lediglich bei der Methylierung tritt bevorzugt eine N-Methylierung an Stelle der O-Methylierung ein. Durch Reaktion mit Diazomethan lassen sich aber die 3 isomeren Methoxy-pyridine darstellen.

Bezüglich der Löslichkeiten in Wasser zeigen Pyridin und Benzol ein unterschiedliches Verhalten. Während die Substitution des Benzols beispielsweise durch eine Hydroxyl- oder Amino-Gruppe die Wasserlöslichkeit erhöht, setzen diese Substituenten die Löslichkeit bei den entsprechenden Pyridinderivaten herab. Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, ist das 3-Hydroxy-pyridin, welches die geringste Möglichkeit zur Tautomerisierung hat, bedeutend weniger wasserlöslich als die beiden anderen Isomeren. Das 3-Hydroxy-pyridin besitzt aber den höchsten R_f -Wert. So liegt es nahe, die Tautomerieverhältnisse (1, 61) den R_f -Werten gegenüberzustellen. Dabei zeigte sich, daß die besonders tautomeriefähigen Verbindungen eine starke Adsorptionsaffinität aufweisen,

Verbindung	Löslichkeit in Wasser bei 20°C
2-Hydroxy-pyridin	1 : 1
3-Hydroxy-pyridin	1 : 30
4-Hydroxy-pyridin	1 : 1
2,4-Dihydroxy-pyridin	1 : 160

Tabelle 15 a
Löslichkeit von Hydroxy-pyridinen in Wasser

Substanz	Tautomerieverhältnis ⁺)	hR_f -Wert
3-Hydroxy-pyridin	1	52
2-Hydroxy-pyridin	340	20
4-Hydroxy-pyridin	2200	1

⁺) Molekül Zwitterion und Amid je Molekül Enol

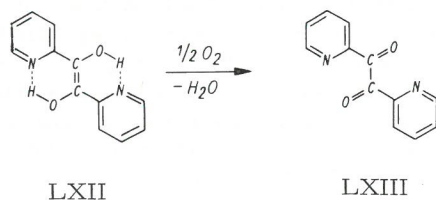
Tabelle 15 b
Tautomerie und hR_f -Wert bei Hydroxy-pyridinen

d.h. solche Verbindungen, die sich durch eine amidartige Struktur auszeichnen, wobei das 4-Hydroxy-pyridin als ein vinyloges Amid aufzufassen ist.

Bei den isomeren Amino-pyridinen läßt sich eine Zunahme der Adsorptionsaffinität mit wachsender Entfernung der Amino-Gruppe vom Ring-Stickstoff erkennen. Ob das chromatographische Verhalten in dieser Weise gedeutet werden kann, läßt sich aus den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen nicht mit Bestimmtheit sagen. Auch wird bei dieser Betrachtungsweise vorausgesetzt, daß die Verbindungen nicht in der Aminoform auftreten, sondern entsprechend der Annahme von Albert (2) die Struktur von Amidinen oder vinylogenen Amidinen haben.

Bei den Pyridincarbinolen wie auch bei den Pyridinaldehyden ist deutlich ein Ansteigen der R_f -Werte bei den in 2-Stellung substituierten Verbindungen zu erkennen. Die übrigen Isomeren besitzen in beiden Fällen weitgehend übereinstimmende R_f -Werte. Die verminderte Adsorptionsaffinität von Pyridin-2-carbinol und Pyridin-2-aldehyd dürfte auf sterische Hinderung zurückzuführen sein.

Von zwei Molekülen Pyridin-2-aldehyd ausgehend, entsteht durch Kondensation Pyridoin. Diese Verbindung besitzt nicht die in der Tabelle 16 angegebene Formel eines Ketols, sondern stabilisiert sich durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu einem orangefarbenen Endiol (LXII), welches in Lösung leicht zu 2, 2'-Pyridil (LXIII) oxydiert wird.



Verbindung	Struktur	hR _f -Werte in		
		A	B	C
2,2'-Pyridil		10	57	68
2,2'-Pyridoin		-	66	(71)
Bis-(2-pyridyl)-glykol		-	7	11

Tabelle 16
hR_f-Werte von Pyridin-Kondensationsprodukten

Beim Chromatographieren einer frisch bereiteten Lösung von Pyridoin in Chloroform findet bereits weitgehend Oxydation zu Pyridil statt. Es gelingt aber, Pyridoin neben Pyridil auf dem Chromatogramm nachzuweisen, wenn Mengen über 150 µg Pyridoin aufgesetzt werden und Essigsäureäthyl-

ester als Fließmittel benutzt wird. Das ausgeprägte Reduktionsvermögen der Endiolgruppierung konnte für die Identifizierung ausgenutzt werden; die entwickelten Platten wurden mit einer ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung besprüht, wobei das Pyridoin deutlich als schwarz-brauner Fleck zu erkennen war. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken vermindert das Adsorptionsvermögen stark, so daß Pyridoin noch weiter als das Pyridil wandert. Im Gegensatz dazu wird das Bis-(2-pyridyl)-glykol stark adsorbiert.

Die Pyridincarbonsäuren wandern mit den Fließmitteln Essigsäureäthylester und Aceton nur wenig über die Startlinie hinaus, mit Chloroform verbleiben sie am Startpunkt. Lediglich die Dipicolinsäure wandert auch in Chloroform eine kurze Strecke. Die ermittelten R_f -Werte besitzen hier einen Wert für Vergleiche mit den übrigen Pyridinderivaten und für das Einordnen in die in der Tabelle 13 wiedergegebenen Affinitätsreihen. Für Trennungen müssen stärker polare Fließmittelsysteme eingesetzt werden. Die R_f -Werte zeigen den starken Anstieg der Adsorptionsaffinität nach Einführung der Carboxylgruppe in den Pyridinring an.

Die Halogen-Pyridine zeigen in ihrem chromatographischen Verhalten mit den hier eingesetzten Fließmitteln nur geringe Unterschiede. Die R_f -Werte liegen dicht beieinander, jedoch gestatten sie Isomerentrennung. Es besteht sowohl bei den α -substituierten als auch bei den β -substituierten Halogenverbindungen eine lineare Beziehung zum Logarithmus der Molekulargewichte, indem mit wachsendem Molekulargewicht die R_f -Werte steigen, d.h. die Adsorptionsaffinität kleiner wird (Abb. 9).

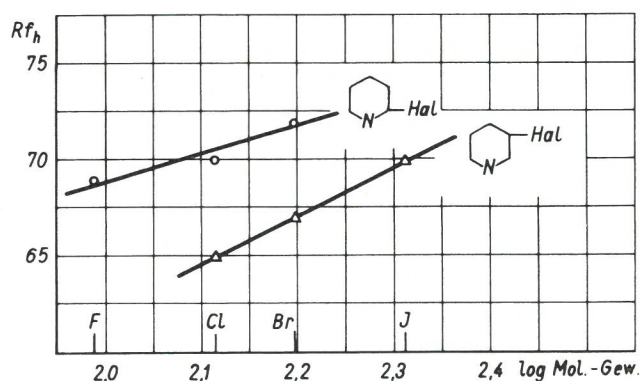


Abb. 9
Abhängigkeit der hR_f-Werte vom Molekulargewicht bei Halogen-Pyridinen

Von den Chinolinverbindungen, deren R_f -Werte in der Tabelle 17 zusammengestellt sind, verdienen diejenigen besondere Aufmerksamkeit, die am C-Atom 8 substituiert sind. Alle anderen zeigen mit Chloroform als Fließmittel wenig unterschiedliche R_f -Werte, wobei allerdings die Differenz zwischen den Monomethyl- und Dimethyl-chinolin etwas größer ist. Wichtig ist, daß die in Nachbarstellung zum Stickstoff stehenden Methyl-Gruppen im 2-Methyl-chinolin und im 3-Methyl-iso-

Verbindung	hR_f -Wert in Chloroform
Chinolin	11
Isochinolin	12
2-Methyl-chinolin (Chinaldin)	16
4-Methyl-chinolin (Lepidin)	13
6-Methyl-chinolin	18
7-Methyl-chinolin	16
8-Methyl-chinolin	31
3-Methyl-isochinolin	11
2,4-Dimethyl-chinolin	8
4,6-Dimethyl-chinolin	11
2,8-Dimethyl-chinolin	47
Acridin	19
3,4-Benzo-chinolin (Phenanthridin)	19
5,6-Benzo-chinolin	13
7,8-Benzo-chinolin	47
3,4-Benz-acridin	75

Tabelle 17
 hR_f -Werte von Chinolin-Derivaten

chinolin keinen wesentlichen Einfluß auf die Adsorptionseigenschaften ausüben. Befindet sich aber eine Methyl-Gruppe in 8-Stellung, so wird die Adsorptionsaffinität stark vermindert. Die Methyl-Gruppe am C-Atom 8 befindet sich in direkter Nachbarstellung zu den n-Elektronen (52) (non-bonding-(n)-electrons) des Stickstoffs, während in der 2-Stellung eine gewinkelte Anordnung vorliegt. Nach unseren Beobachtungen, die sich mit den von KLEMM und AIREE (51) mitgeteilten Ergebnissen decken, ist also für die Abnahme der Adsorptionsaffinität die parallel zu den n-Elektronen des Stickstoffs verlaufende und vom C-Atom 8 ausgehende Bindung verantwortlich. Ebenso wie bei 8-Methyl-chinolin und 2,8-Dimethyl-chinolin verursacht ein angular-kondensierter Benzolring in 7,8-Stellung die Verminderung der Adsorptionsaffinität. Zusätzlich erhöhen sich die R_f -Werte noch durch die Molekülvergrößerung, wobei, ausgehend vom 8-Methyl-chinolin über das 7,8-Benzo-chinolin zum 3,4-Benzacridin, ein linearer Anstieg zu verzeichnen ist.

An Kieselgel G-Schichten mit dem Fließmittel-system Benzol-n-Propanol (40 + 60) chromatographierten wir einige Chinolin-Derivate, die in 8-Position funktionelle Gruppen und in 2-Position

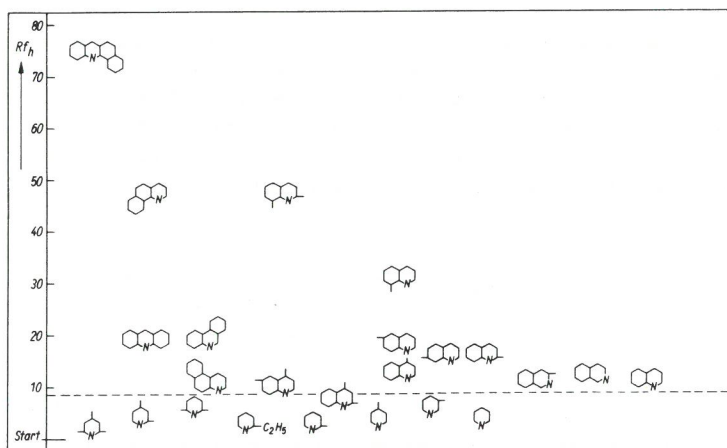
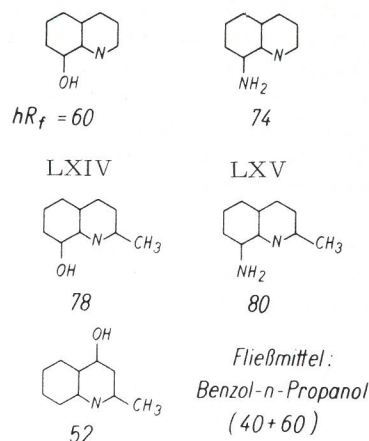
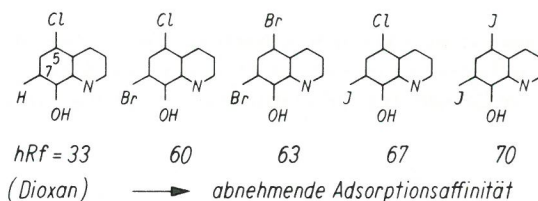


Abb. 10
Lage der dünn-schichtchromatographisch ermittelten hR_f -Werte von Pyridin- und Chinolin-Derivaten (Schicht: Kieselgel; Fließmittel: Chloroform)

eine Methyl-Gruppe enthielten. Sowohl bei dem 8-Hydroxy-chinolin (LXIV) als auch bei dem 8-Amino-chinolin (LXV) wird durch den hinzukommenden Substituenten am C-2-Atom der hR_f -Wert vergrößert. Die Differenz der hR_f -Werte ist allerdings bei den Amino-Verbindungen kleiner. Steht die OH-Gruppe in 4-Position, so tritt wiederum eine merkliche Zunahme der Adsorptionsaffinität ein. Diese erklärt sich durch den Fortfall einer Wechselwirkung der OH-Gruppe mit dem heterocyclischen Stickstoff-Atom bei Nachbarstellung.



Am Beispiel der Halogen-substituierten 8-Hydroxy-chinoline läßt sich gut zeigen, daß der in 7-Position befindliche Substituent einen stärkeren Einfluß auf die Adsorptionsaffinität ausübt als der Substituent in 5-Position. Außerdem ist ein deutliches Ansteigen der R_f -Werte mit zunehmendem Atomgewicht des Halogen-Substituenten zu beobachten. Von Bedeutung ist neben der Größe auch die Stellung des Halogens im Molekül.



Fünfgliedrige heterocyclische Stickstoffverbindungen und entsprechende Derivate mit einem ortho-kondensierten Benzolkern lassen sich dünn-schichtchromatographisch an Kieselgelschichten mit verschiedenen Fließmitteln trennen (94).

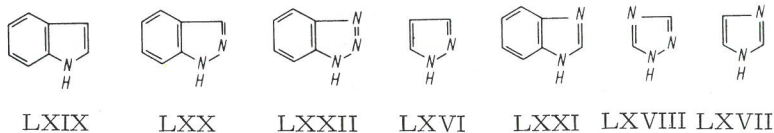
Verbindung	hR_f -Richtwerte mit				
	E	BM (90+5)	CM (90+10)	BA (80+20)	BA (50+50)
Pyrazol (LXVI)	33	6	25	47	34
Imidazol (LXVII)	3	1	12	25	6
1,2,4-Triazol (LXVIII)	7	0	11	33	12
Indol (LXIX)	69	48	61	70	64
Indazol (LXX)	52	14	33	59	50
Benzimidazol (LXXI)	8	2	18	44	17
1,2,3-Benzotriazol (LXXII)	45	6	26	45	47

Tabelle 18
Dünn-schicht-chromatographisches Verhalten fünfgliedriger heterocyclischer Stickstoffverbindungen und einiger Kondensationsprodukte

Essigsäureäthylester (E), Benzol-Methanol (BM) 90 + 5, Chloroform-Methanol (CM) 90 + 10 und 80 + 20 sowie Benzol-Aceton (BA) 50 + 50.

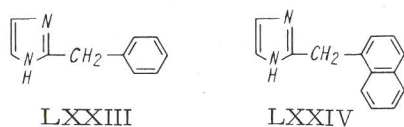
Die Isomerenpaare Pyrazol-Imidazol und Indazol-Benzimidazol unterscheiden sich deutlich im R_f -Wert bei allen benutzten Fließmitteln. Es ist wahrscheinlich, daß die Amidinstruktur des Imidazols, die auch für den stark basischen Charakter der Verbindung verantwortlich ist, das chromatographische Verhalten wesentlich beeinflusst. Die Basizität der Verbindungen stimmt annähernd mit der Lage der R_f -Werte überein: Das schwach basisch reagierende Pyrazol und das Indazol wandern beim Chromatographieren bedeutend weiter als das stark basische Benzimidazol, welches wiederum in der basischen Eigenschaft hinter Imidazol zurückbleibt und daher einen etwas größeren R_f -Wert als dieses besitzt.

Ordnet man die Verbindungen nach fallenden R_f -Werten, so ergibt sich folgende Reihe zunehmender Adsorptionsaffinität:



Es ist zu erkennen, daß das Orthokondensationsprodukt immer links von dem dazugehörigen Grundkörper steht, also jeweils eine geringere Adsorptionsaffinität aufweist. Zum Sichtbarmachen der Substanzen wurden die Schichten mit ammoniakalischer Silbernitratlösung besprüht und 5 Minuten im UV-Licht (254 nm) bestrahlt. Dabei entstehen weiße bis hellgraue Flecken auf dunklem Grund.

Imidazol-Derivate mit Substituenten in 2-Position zeigen beim Chromatographieren R_f -Werte, die von der Größe der Substituenten abhängig sind. Es gilt:



11.2 Heterocyclische Sauerstoff- und Schwefelverbindungen

Im Abschnitt über die Phenole ist bereits über Versuche von G. Pastuska, H.-J. Petrowitz und R. Krüger zur adsorptionschromatographischen Trennung von Flavonoiden berichtet worden (71). Über diese Verbindungen, die ebenso zu den Sauerstoff-Heterocyclen zählen, sei gesagt, daß die Substitution mit einer OH-Gruppe in 5-Position des Chromon-Skeletts deutlich von Einfluß ist, da sie eine Wasserstoffbrücke zum benachbarten Pyronring ermöglicht. Dabei entsteht ein System höherer Konjugation mit geringer Adsorptionsaffinität und somit hohem R_f -Wert. In diesem Falle steigt der R_f -Wert, obwohl das Molekül eine zusätzliche OH-Gruppe enthält.

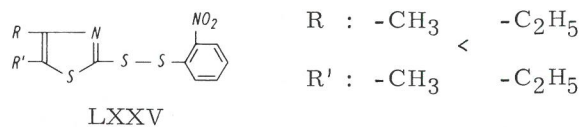
Wichtig aber ist die Feststellung, daß für das chromatographische Verhalten der Flavonoide nicht nur Art und Stellung der Substituenten von Bedeutung sind, sondern auch die geometrische Struktur der Moleküle. Der Übergang vom ebenen Flavon-Molekül durch Hydrierung einer Doppelbindung zum nicht-ebenen Flavan-Molekül führt zu einer erhöhten Adsorptionsaffinität. Diese Beobachtung bestätigt die von R. Hänsel und H. Rimpler (35) getroffene Feststellung bei der Dünnschichtchromatographie von 4-Methoxy- α -pyronen. Die Adsorptionsaffinität ist nicht eine einfache Funktion der Zahl der Doppelbindungen, vielmehr überlagert sich als wesentlicher Effekt der räumliche Bau des Gesamtmoleküls.

Zum Abschluß seien noch einige Arbeiten über die Chromatographie von S-Heterocyclen angeführt.

Bei alkyl-substituierten Thiophen-Verbindungen, die R. F. Curtis und G. T. Phillips (15) an Aluminiumoxid-Schichten mit Petroläther chromatographierten, ergaben sich Unterschiede, die durch Stellung, Anzahl und Größe der Substituenten hervorgerufen wurden. So wird das 2-Methyl-thiophen ($hR_f = 76$) stärker als das 3-Methyl-thiophen ($hR_f = 82$) adsorbiert. Eine weitere Methyl-Gruppe im 3,4-Dimethyl-thiophen erhöht den hR_f -Wert auf 95. Ebenso wirkt sich erhöhend auf den hR_f -Wert aus, wenn in 2-Position an Stelle der Methyl-Gruppe eine Äthyl-Gruppe steht (Äthyl-thiophen $hR_f = 92$).

H. W. Prinzler und Mitarbeiter (99) fanden bei der Dünnschichtchromatographie von Alkylsulfiden ein stärkeres Adsorptionsvermögen als es Alkylthiole besitzen. Wichtig ist schließlich eine Arbeit von R. Mayer, P. Rosmus und J. Fabian (64). Sie konnten zeigen, daß 5-Phenyltrithione mit para-ständigen Substituenten am Benzol-Kern und Trithione mit Elektronenacceptoren eine Änderung der R_f -Werte entsprechend der Brockmann'schen Regel aufweisen. Damit ist die zunächst für aromatische Ringsysteme aufgestellte Regel auf Schwefel-Heterocyclen und von H.-J. Petrowitz (95) auf heterocyclische Verbindungen der Pyridinreihe erweitert worden.

Bei der Dünnschichtchromatographie einer Reihe von unsymmetrischen Disulfiden des Thiazols ließen sich einige deutliche Beziehungen zwischen dem chromatographischen Verhalten und der Natur von Substituenten erkennen (103). Bei Verbindungen mit der Struktur (LXXV) steigen die R_f -Werte



mit wachsender Größe der Substituenten an. Diese Tendenz bleibt auch bei solchen Derivaten erhalten, die nur an einer der beiden Positionen mit einer Methyl- oder Phenyl-Gruppe substituiert sind ($R = H$). Solche Verbindungen zeigen aber





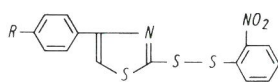
Verbindung	Strukturformel	hR _f -Wert
Fluoren		24
Diphenylenoxid		24
Diphenylensulfid		24
Carbazol		0

Tabelle 19
hR_f-Werte von heterocyclischen Teerölkomponenten

gegenüber den disubstituierten eine abgeschwächte Adsorptionsaffinität. Verbindungen, deren Konstitution das Formelbild (LXXVI) wiedergibt, besitzen eine umso schwächere Adsorptionsaffinität je größer das Atomgewicht des Halogen-Substituenten R ist.

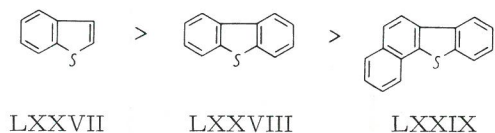


LXXVI

Auch Substituenten an dem der Disulfidbrücke benachbarten Phenylkern beeinflussen das chromatographische Verhalten: Der Ersatz einer Nitrogruppe durch Chlor läßt den R_f-Wert deutlich steigen, die Einführung einer zweiten Nitrogruppe setzt den R_f-Wert herab.

Eine Übersicht über einige heterocyclische Teerölkomponenten gibt Tabelle 19 (77). Diese kondensierten tricyclischen Systeme, in denen Furan, Thiophen bzw. Pyrol mit je zwei Benzolkernen orthokondensiert sind, stehen den mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen nahe. Die Verbindungen weisen mit Heptan als Fließmittel bis auf das am Startpunkt zurückbleibende Carbazol keine unterschiedlichen R_f-Werte auf. Die Trennung des Fluorens vom Diphenylenoxid gelingt mit der Mehrfach-Dünnschichtchromatographie nach dem dritten Lauf. Dabei wandert das Diphenylenoxid schneller als Fluoren, was darauf schließen läßt, daß die im Fluoren enthaltene aktive Methylengruppe einen, wenn auch geringen, Einfluß auf die Adsorptions-Affinität ausübt.

Bei der Untersuchung hochsiedender Petroleumfraktionen konnten H. V. Drushel und A. L. Sommers (20) an Kieselgel einige heterocyclische Schwefelverbindungen trennen.

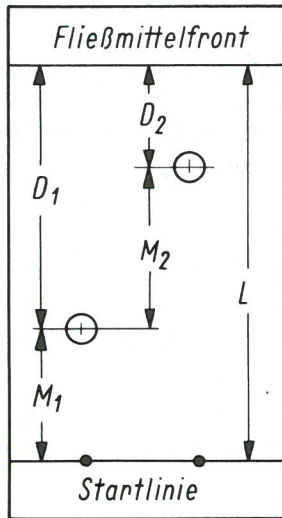


Es zeigt sich dabei, daß mit wachsender Molekülgröße die R_f-Werte kleiner werden.

Zur Mehrfach-Dünnschichtchromatographie

Ableitung der in Abb. 3 wiedergegebenen Gleichung

$$R_f = 1 - \sqrt[n]{1 - nR_f}$$



- L = Entfernung Startlinie - Fließmittelfront
 - M = Entfernung Startlinie - Mittelpunkt Substanzfleck
 - D = Entfernung Mittelpunkt Substanzfleck - Fließmittelfront
- $$R_f = \frac{M}{L}$$
- $$M = R_f \cdot L$$
- $$D = L - M$$

Nach dem 1. Lauf gilt:

$$D_1 = L - M_1 \quad (a)$$

und $M_1 = L \cdot R_f \quad (b)$

Durch Einsetzen von (b) in (a) wird:

$$D_1 = L - L \cdot R_f$$

$$D_1 = L(1 - R_f) \quad (c)$$

Nach dem 2. Lauf gilt:

$$D_2 = D_1 - M_2 \quad (d)$$

und $R_f = \frac{M_2}{D_1} \quad (e)$

Aus (d) wird durch Einsetzen in (e):

$$D_2 = D_1 - D_1 \cdot R_f$$

$$D_2 = D_1(1 - R_f) \quad (f)$$

Schreibt man für die Wanderungsstrecke

$$M_1 + M_2 = S \quad \text{so gilt}$$

$$S = L - D_2 \quad (g)$$

Durch Einsetzen von (c) und (f) wird:

$$S = L - D_1(1 - R_f)$$

$$= L - L(1 - R_f)(1 - R_f)$$

$$= L - L(1 - R_f)^2$$

$$S = L[1 - (1 - R_f)^2] \quad (h)$$

$$\frac{S}{L} = 1 - (1 - R_f)^2 \quad (i)$$

$\frac{S}{L}$ ist aber der nR_f -Wert nach dem 2. Lauf.

Für n Läufe gilt:

$${}^nR_f = 1 - (1 - R_f)^n \quad (j)$$

$${}^nR_f + (1 - R_f)^n = 1$$

$$(1 - R_f)^n = 1 - {}^nR_f$$

$$1 - R_f = \sqrt[n]{1 - {}^nR_f}$$

$$R_f = 1 - \sqrt[n]{1 - {}^nR_f} \quad (k)$$

Verbindung	Zahl der Läufe	nR_f -Werte					
		I	II	III	IV	V	VI
α -Naphthol	1	27	11	18	32	23	7
	2	24(42)	11(20)	18(33)	31(53)	21(38)	7(14)
	3	24(56)	10(26)	18(44)	28(62)	21(50)	7(19)
	4	-	-	-	-	20(60)	6(21)
β -Naphthol	1	17	8	13	22	17	4
	2	16(30)	8(15)	13(24)	23(40)	17(31)	4(7)
	3	17(43)	7(19)	13(35)	20(49)	17(42)	4(11)
	4	-	-	-	-	16(50)	3(12)

- I Kieselgel auf Glas (Benzol)
- II Aluminiumoxid auf Glas (Chloroform)
- iii Kieselgel auf Kunststoff-Folie (Benzol)
- IV Kieselgel auf Aluminium (Benzol)
- V Kieselgel in Glasfaser eingearbeitet (n-Heptan)
- VI Kieselgel in Glasfaser eingearbeitet (Tetrachlorkohlenstoff) (Anteil des Sorptionsmittels in V kleiner als in VI).

Tabelle 20

Vergleichende Übersicht der hR_f -Werte der isomeren Naphthole nach Mehrfach-Dünnschicht-Chromatographie

Die Beziehung (k) gilt für die Papierchromatographie ebenso wie für die Dünnschichtchromatographie. Wir prüften ihre Gültigkeit besonders auch bei Verwendung von Fertigschichten, die teilweise beachtliche Unterschiede in ihrer Beschaffenheit aufweisen [79]. Um die Allgemeingültigkeit der Gleichung (k) deutlich werden zu lassen, sind alle bei der Mehrfach-Dünnschichtchromatographie von α - und β -Naphthol an verschiedenen Schichten gemessenen nR_f -Werte (in Klammern) und die daraus errechneten R_f -Werte in einer Tabelle 20 zusammengefaßt.

Die Glasfaser/Kieselgel-Schichten verdienen insofern noch besondere Aufmerksamkeit als sie bei der Wahl des Fließmittels den Spielraum erweitern. Das gilt vor allem im unpolaren Bereich, wie aus Abb. 11 hervorgeht. Während die Naphthole an normalen Kieselgelschichten mit Benzol oder Chloroform im unteren Chromatogramm-Bereich zu finden sind, wandern sie damit an GELMAN-DC-Schichten bis nahe an die Fließmittelfront. Mit Heptan läßt sich bereits eine brauchbare Trennung erzielen, die mit anderen, innerhalb der eluotropen Reihe nahe beieinander stehenden Fließmitteln noch beachtlich verbessert werden kann.

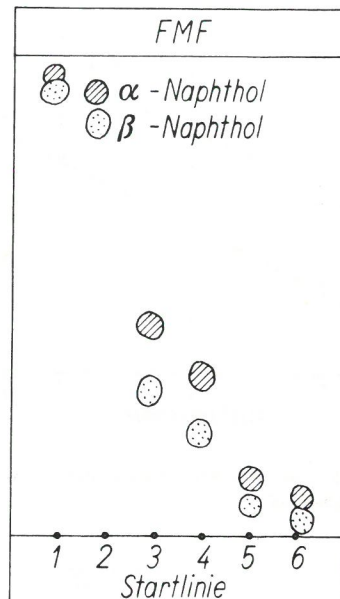


Abb. 11

Dünnschicht-Chromatographie von α - und β -Naphthol an GELMAN-ITLC-Schichten mit verschiedenen Fließmitteln (1 Chloroform, 2 Benzol, 3 Tetrachlorkohlenstoff, 4 Heptan/Benzol (80 + 20), 5 Heptan, 6 Cyclohexan)

Zur quantitativen Direktauswertung von Dünnschichtchromatogrammen

Bei der Beschreibung des dünnschichtchromatographischen Verhaltens von Kohlenwasserstoffen ist bereits auf die Möglichkeit fluorometrischer Messungen hingewiesen worden. Die Fluorometrie ist gut zur quantitativen Direktauswertung von Dünnschichtchromatogrammen geeignet; wenn einige Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden, dann können auch empfindliche Substanzen quantitativ bestimmt werden, die entsprechend der Abb. 12

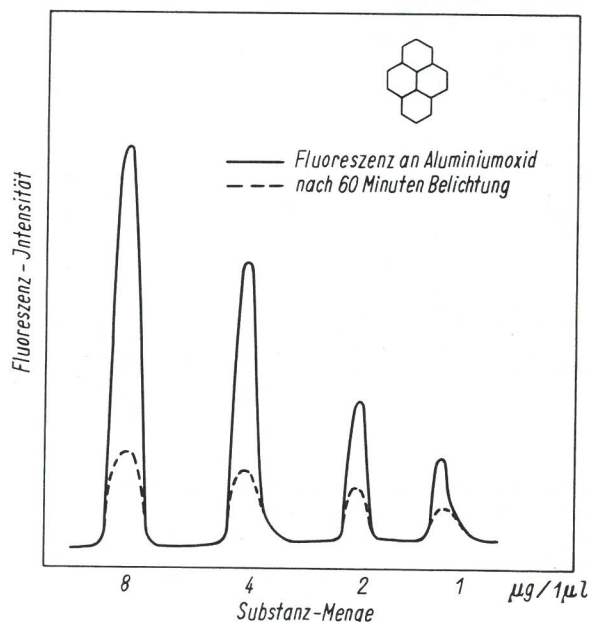


Abb. 12

Abnahme der Fluoreszenz-Intensität von Pyren an Aluminiumoxid-Schichten nach Belichtung

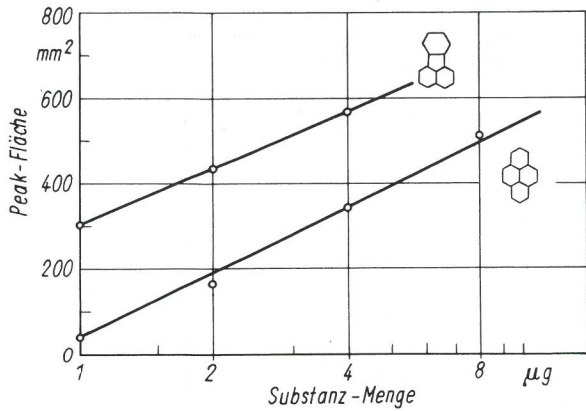


Abb. 13
Eichgeraden von Pyren und Fluoranthen nach Fluorometrie an Aluminiumoxid-Schichten

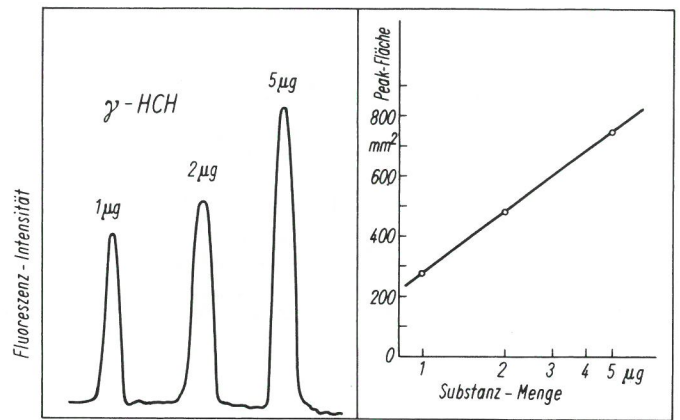


Abb. 15
Fluorometrische Bestimmung von γ -HCH nach Reaktion mit N,N,N',N'-Tetraäthylbenzidin

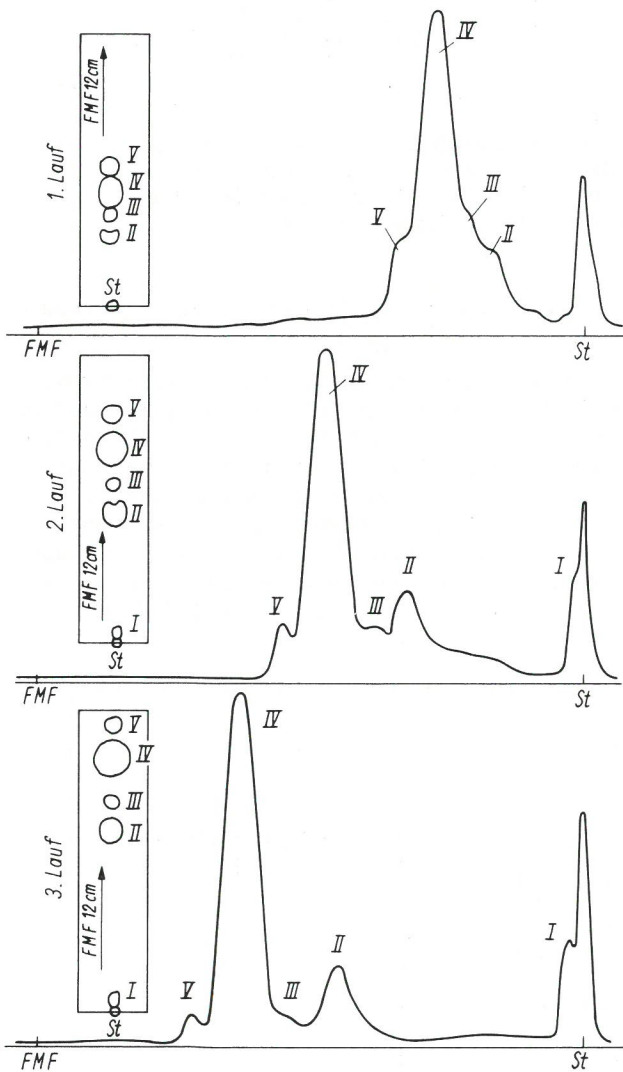


Abb. 14
Fluorometrische Messungen nach Mehrfach-Dünnschicht-Chromatographie einer Steinkohlenteeröl-Fraktion
I = Acridin II = Benzpyren-Isomeres
III = Fluoranthen IV = Pyren
V = Anthracen

bei Lichteinwirkung photochemische Zersetzungen erleiden. Nach dünn-schichtchromatographischer Trennung an Aluminiumoxid mit n-Heptan unter Ausschluß von Licht konnten die in Abb. 13 wiedergegebenen Eichgeraden für Pyren und Fluoranthen erhalten werden. Die fluorometrischen Messungen einer Steinkohlenteeröl-Fraktion nach Mehrfach-Dünnschichtchromatographie in einer Sandwich-Kammer (System CAMAG) sind in Abb. 14 gezeigt. Die zur Chromatographie aufgesetzte Teerölmengung von $40\mu\text{g}$ war in $1\mu\text{l}$ Chloroform gelöst.

Eine Reihe von Substanzen, die keine Eigenfluoreszenz besitzen, können ebenfalls fluorometrisch gemessen werden, nachdem sie durch Reaktion mit bestimmten Chemikalien in fluoreszierende Derivate übergeführt worden sind. Als Beispiel dafür sei die Fluorometrie von γ -Hexachlorcyclohexan genannt Abb. 15. Diese Verbindung läßt sich auf der Dünnschichtplatte durch Besprühen mit einer Lösung von N,N,N',N'-Tetraäthylbenzidin in einem Gemisch aus Aceton und frisch destilliertem Dimethylformamid in einen Farbstoff vom Typ des Wurster'schen Rots überführen. Dieser Farbstoff fluoresziert nach Besprühen mit einer Lösung von Äthylmethylketon/Dimethylformamid.

- 1 Albert, A. u. J. N. Phillips
Ionization constants of heterocyclic substances. II.
Hydroxy-derivatives of nitrogenous six-membered
ring compounds
J. chem. Soc. (London) 1956, 1294-1304
- 2 Albert, A.
Chemie der Heterocyclen
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962
- 3 Attaway, J. A., L. J. Barabas u. R. W. Wolford
Analysis of Terpene Hydrocarbons by Thin Layer Chromatography
Anal. Chemistry 37 (1965) 1289-1290
- 4 Banthorpe, D. V. u. K. W. Turnbull
Thin-layer chromatography of thujyl compounds
J. Chromatog. 37 (1968) 366-368
- 5 Bark, L. S. u. R. J. T. Graham
Studies in the relationship between molecular structure and
chromatographic behaviour V
J. Chromatog. 23 (1966) 120-133 (dort weitere Literatur)
- 6 Bassl, A., H. J. Heckemann u. E. Baumann
Dünnschichtchromatographie primärer aromatischer Amine I
J. prakt. Chem. 36 (1967) 265-273
- 7 Bell, J. A. u. I. Dunstan
Thin-layer chromatography of aliphatic nitramines
J. Chromatog. 24 (1966) 253-257
- 8 Berei, K. u. L. Vasaros
Thin-layer chromatography of o-, m- and p-chloronitrobenzene
J. Chromatog. 26 (1967) 301-303
- 9 Berthold, P. H.
Über die Beziehungen zwischen Adsorptionsverhalten und
Ringgehalt bei mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen
Erdöl u. Kohle 19 (1966) 21-27, 114-117
- 10 Braun, D. u. G. Vorendohre
Dünnschichtchromatographie einiger ungesättigter polymerisier-
barer Verbindungen
Z. Anal. Chem. 199 (1963) 37-41
- 11 Braun, D. u. H.-T. Heimes
Zur Dünnschichtchromatographie von zinnorganischen Verbindungen
Z. Anal. Chem. 239 (1968) 6-14
- 12 Braun, D. u. G. Vorendohre
Über den dünnschichtchromatographischen Nachweis von pheno-
lischen Komponenten in Weichmachern
Z. Anal. Chem. 207 (1965) 26-30
- 13 Braun, D. u. E. Mai
Dünnschichtchromatographische Analyse von Polyurethanen
Kunststoffe 58 (1968) 637-641

- 14 Brockmann, H. u. F. Volpers
Zur Kenntnis der chromatographischen Adsorption IV. Mittel.:
Trennung farbloser Stoffe an fluoreszierenden Adsorbentien.
Chem. Ber. 82 (1949) 95-104
- 15 Curtis, R. F. u. G. T. Phillips
Thin-layer chromatography of thiophene derivatives
J. Chromatog. 9 (1962) 366-368
- 16 Demole, E.
Recent progress in thin-layer chromatography
Chromatographic Reviews, Vol. 4
Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1962 S. 30-48
- 17 Deters, R.
Die Analyse öligler Holzschutzmittel
Holz als Roh- u. Werkstoff 21 (1963) 362-368
- 18 Diamond, P. F.
The analysis of (nC₁-C₁₂)p-alkylphenols by a thin-layer
chromatographic method.
J. Chromatog. 32 (1968) 419-421
- 19 Diemair, W., K. Pfeilsticker u. I. Hölscher
Zur Analytik der Weichmacher in Kunststoffen
Z. Anal. Chem. 234 (1968) 418-423
- 20 Drushel, H. V. u. A. L. Sommers
Isolation and Characterization of Sulfur Compounds in High-Boiling
Petroleum Fractions Anal. Chemistry 39 (1967) 1819-1829
- 21 Durisinova, L. u. D. Bellus
Thin-layer chromatography of 2-hydroxybenzophenones
J. Chromatog. 32 (1968) 584-587
- 22 Harry, M. u. Edwards, jr.
Thin-layer chromatography of stereoisomeric 2,4-Dinitrophenyl-
hydrazones of aliphatic aldehydes
J. Chromatog. 22 (1966) 29-35
- 23 Eulenhöfer, H. G.
Dünnschichtchromatographische Trennung von Dinitrilen unter
besonderer Berücksichtigung tautomerer Formen des Malonsäure-
dinitrils und einfache Nachweisreaktion
J. Chromatog. 36 (1968) 198-204
- 24 Feltkamp, H. u. F. Koch
Die dünnschichtchromatographische Trennung stereoisomerer
Cyclohexylamine
J. Chromatog. 15 (1964) 314-323
- 25 Fishbein, L.
Detection and thin-layer chromatography of isomeric chlorophenols
and their derivatives
I. N-Trichloroacetyl carbamates
J. Chromatog. 24 (1966) 245-250
- 26 Franc, J. u. J. Šenkýřová
The thin-layer chromatography of organosilicon compounds
J. Chromatog. 36 (1968) 512-517
- 27 Franc, J. u. M. Hájková
Separation and determination of aminoanthraquinones by means
of thin-layer chromatography
J. Chromatog. 16 (1964) 345-349

- 28 Gemzova, I. u. J. Gasparic
Identifizierung organischer Verbindungen LXV. Dünnschichtchromatographie primärer aromatischer Amine an Aluminiumoxid
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 31 (1966) 2525-2533
- 29 Geyer, S. u. R. Mayer
Über die Dünnschichtchromatographie der Monoterpene
Z. Chem. 5 (1965) 308
- 30 Goenechea, S.
Dünnschichtchromatographischer Nachweis von vier therapeutisch wichtigen Imidazolinderivaten
J. Chromatog. 36 (1968) 375-377
- 31 Grasshof, H.
Dünnschicht-Chromatographie von Aminen
J. Chromatog. 20 (1965) 165-167
- 32 Green, J. u. S. Marcinkiewicz
Paper chromatography and chemical structure
Chromatographic Reviews V (1963) 58-160
- 33 Halmekoski, J. u. H. Hannikainen
The Relationship between the Structures of Homologous Phenols and Their R_M Values in Paper and Thin-Layer Chromatography
Suomen Kemistilehti B 36 (1963) 24-28
- 34 Hänsel, R., L. Langhammer, J. Frenzel u. G. Ranft
Dünnschichtchromatographische Untersuchungen an Anthochlor-Pigmenten. Vergleich des natürlichen Bractein-Aglykons mit synthetischem 4, 6, 3', 4', 5'-Pentaoxy-Auron
J. Chromatog. 11 (1963) 369-375
- 35 Hänsel, R. u. H. Rimpler
Dünnschichtchromatographische Trennung von C₆-substituierten 4-Methoxy- α -pyronen
Z. Anal. Chem. 207 (1965) 270-279
- 36 Haub, H.-G. u. H. Kämmerer
Dünnschichtchromatographie von struktur- und molekulareinheitlichen p-Kresol-Formaldehyd-Kondensaten
J. Chromatog. 11 (1963) 487-491
- 37 Henein, H.G. u. A. David
Thin-layer chromatography of the α and β structural isomers of N-allyl-dl-camphoramic acid
J. Chromatog. 36 (1968) 543-545
- 38 Hermanek, S., V. Gregor u. J. Plešek
Chemistry of Boranes XII. Chromatography of o-Carboranes on a Silicia Gel Layer
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 33 (1968) 1609-1611
- 39 Hervieu, J., H. Jensen u. E. Neuzil
Chromatographie des quelques composés apparentés à la ninhydrine
J. Chromatog. 29 (1967) 274-276
- 40 Hörhammer, L., H. Wagner u. K. Hein
Kieselgel-Dünnschichtchromatographie von Flavonoiden
J. Chromatog. 13 (1964) 235-237
- 41 Hranisavljevic-Jakovljevic, M., I. Pejkovic-Tadic u. A. Stojiljkovic
Thin-Layer chromatography of isomeric oximes I.
J. Chromatog. 12 (1963) 70-73

- 42 II. --, -- u. S. Nestic
Thin-layer chromatography, Edited by G. B. Marini-Bettolo
Elsevier Publ. Comp. Amsterdam (1964) 160-164
- 43 Huber, W.
Papierchromatographie von Olefinen
Mikrochim. Acta, Wien (1960) 44-53
- 44 Hückel, W.
Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II. 5. Auflage
Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig (1948) 152
- 45 Inscoe, M. N.
Photochemical changes in thin-Layer chromatograms of polycyclic
aromatic hydrocarbons
Anal. Chemistry 36 (1964) 2502-2506
- 46 Izmailov, N. A. u. M. S. Schraiber
Tropfenchromatographische Analysenmethode und Anwendung in
der Pharmazie (russ.)
Farmatziya (Moskau) 3 (1938) 1
- 47 Kern, W., K. J. Rauterkus u. W. Weber
Synthese einiger Cyclodiurethane
Makromol. Chem. 43 (1961) 98-105
- 48 Kessler, H. u. E. Müller
Dünnschichtchromatographische Trennung mehrkerniger Aromaten
mit Pikrinsäure als Komplexbildner
J. Chromatog. 24 (1966) 469-473
- 49 Kirchner, J. G., J. M. Miller u. G. J. Keller
Separation and Identification of Some Terpenes by a New
Chromatographic Technique
Anal. Chemistry 23 (1951) 420-425
- 50 Klages, F.
Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II
Verlag Walter de Gruyter u. Co. (Berlin 1964) 170
- 51 Klemm, L. H. u. S. K. Airee
Gas-solid adsorption chromatography of some aromatic hydrocarbons
and nitrogen heterocycles on alumina
J. Chromatog. 13 (1964) 40-47
- 52 Klemm, L. H., C. E. Klopfenstein u. H. P. Kelly
Thin-layer chromatography of azines and of aromatic nitrogen
heterocycles on alumina
J. Chromatog. 23 (1966) 428-445
- 53 Klouven, M. H., R. terHeide u. J. G. J. Kok
Dünnschicht-Chromatographie II: Trennung aromatischer Aldehyde
Fette, Seifen, Anstrichmittel 65 (1963) 414-418
- 54 Knappe, E. u. I. Rohdewald
Die dünnschichtchromatographische Identifizierung der niederen
Phenole über ihre Kupplungsprodukte mit Echtrotsalz AL
Z. Anal. Chem. 200 (1964) 9-14
- 55 Knappe, E. u. I. Rohdewald
Dünnschichtchromatographie von substituierten Harnstoffen und
einfachen Urethanen
Z. Anal. Chem. 217 (1966) 110-113
- 56 Köhler, M., H. Golder u. R. Schiesser
Zweidimensionale Mischdünnschichtchromatographie polycyclischer
aromatischer Kohlenwasserstoffe
Z. Anal. Chem. 206 (1964) 430-433

- 57 Kucharczyk, N., J. Fohl u. J. Vymetal
Dünnschichtchromatographie von aromatischen Kohlenwasserstoffen
und einigen heterocyclischen Verbindungen
J. Chromatog. 11 (1963) 55-61
- 58 Latinak, J.
Chromatographie der optischen Aufhellmittel auf der Basis der
4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäuren
J. Chromatog. 14 (1964) 482
- 59 Lawrence, B. M.
The use of silver nitrate impregnated silica gel layers in the
separation of monoterpene hydrocarbons
J. Chromatog. 38 (1968) 535-537
- 60 Mainhard, J. E. u. N. F. Hall
Surface Chromatography
Anal. Chemistry 21 (1949) 185-188
- 61 Mason, S. F.
The tautomerism of N-heteroaromatic hydroxy compounds III.
Ionization constants
J. chem. Soc. (London) 1958 674-685
- 62 Matsen, F. A.
Applications of the theorie of electron spectra, in W. West, Chemical
applications of spectroscopy, New York 1956 S. 673
- 63 Matsushita, H., Y. Suzuki
Two-dimensional dual-band thin-layer chromatographic separation
of polynuclear hydrocarbons
Bull. Chem. Soc. Japan 42 (1969) 460-464
- 64 Mayer, R., P. Rosmus u. J. Fabian
Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen. 32. Mitt. Dünnschichtchro-
matographisch-spektroskopische Untersuchungen an Schwefel-
Heterocyclen
J. Chromatog. 15 (1964) 153-167
- 65 Mignat, S., H. Farnow u. F. Porsch
Das Menthol 3. Teil Physikalische Trennverfahren und Analysen-
methoden
Dragoco Report 8 (1961) 182-194
- 66 Muhs, M. A. u. F. T. Weis
Determination of equilibrium constants of silver-olefin complexes
using gas-chromatography
J. Amer. chem. Soc. 84 (1962) 4697
- 67 Nealey, R. H.
Separation of polyphenyl ethers by thin-layer chromatography
J. Chromatog. 14 (1964) 120-123
- 68 Ohloff, G. u. G. Uhde
Absolute Konfiguration von Terpinenol-(4)
Helv. Chim. Acta 48 (1965) 10-28
- 69 Parihar, D. B., S. P. Sharma u. K. C. Tewari
Thin-Layer chromatography of polynitrophenols, nitrosophenols,
nitrohydroquinones and related compounds
J. Chromatog. 24 (1966) 230-236
- 70 Pastuska, G. u. H.-J. Petrowitz
Dünnschicht-Chromatographie der Phenole
Chemiker-Ztg. 86 (1962) 311-317

- 71 Pastuska, G. u. H.-J. Petrowitz u. R. Krüger
Versuche zur Dünnschicht-Chromatographie von Flavonoiden auf
Fertigschichten
Z. Anal. Chem. 236 (1968) 333-340
- 72 Pastuska, G. u. H.-J. Petrowitz
Dünnschichtchromatographie cis-trans-isomerer Carbonsäuren
J. Chromatog. 10 (1963) 517-518
- 73 Pastuska, G. u. H.-J. Petrowitz
Dünnschichtchromatographie aromatischer Stickstoffverbindungen
Chemiker-Ztg. 88 (1964) 311-314
- 74 Petrowitz, H.-J.
Zur Dünnschichtchromatographie und Gaschromatographie von
Verbindungen der Cyclododecan-Reihe
Z. Anal. Chem. 213 (1965) 194-197
- 75 Petrowitz, H.-J.
Zur Praxis der Dünnschichtchromatographie
Riechstoffe u. Aromen 16 (1966) 345-348
- 76 Petrowitz, H.-J.
Zur Dünnschichtchromatographie mehrkerniger Kohlenwasserstoffe
Thin-Layer Chromatography, Ed. by G. B. Marini-Bettolo, Elsevier
Publ. Comp. (Amsterdam 1964) 132-137
- 77 Petrowitz, H.-J.
Über den Nachweis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe
mit Hilfe chromatographischer Verfahren
Chemiker-Ztg. 88 (1964) 235-241
- 78 Petrowitz, H.-J.
Zum Einfluß des räumlichen Molekülbaues auf das dünnschichtchro-
matographische Verhalten
Chemiker-Ztg. 90 (1966) 627-628
- 79 Petrowitz, H.-J.
Über Mehrfach-Dünnschicht-Chromatographie an Fertigschichten
Chemiker-Ztg. 93 (1969) 329-332
- 80 Petrowitz, H.-J. u. G. Pastuska
Die Dünnschichtchromatographie in der Materialprüfung
Materialprüf. 9 (1967) 291-295
- 81 Petrowitz, H.-J.
Anwendung der Fluorometrie bei der Analyse von Holzschutzmitteln
Holz als Roh- und Werkstoff 27 (1969) 270-277
- 82 Petrowitz, H.-J.
Nachweis chlorierter Kohlenwasserstoffe mit insektiziden und
fungiziden Eigenschaften mit Hilfe der Kieselgelschicht-Chromatographie
Chemiker-Ztg. 85 (1961) 867-870
- 83 Petrowitz, H.-J.
Verbesserung der Dünnschichtchromatographie von Pentachlorphenol
auch im Gemisch mit Kontaktinsektiziden
Chemiker-Ztg. 86 (1962) 815-816
- 84 Petrowitz, H.-J.
Zur Kieselgelschicht-Chromatographie der isomeren Xylenole
Erdöl u. Kohle 14 (1961) 923-925
- 85 Petrowitz, H.-J.
Zur Dünnschicht-Chromatographie stark adsorbierender Verbindungen
Z. Anal. Chem. 230 (1967) 250-254

- 86 Petrowitz, H.-J.
Über den Nachweis von Kontaktinsektiziden in öligen Holzschutzmitteln und in damit behandeltem Holz
Forschungsber. d. Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1876
Köln-Opladen: Westdeutscher Verlag (1967)
- 87 Petrowitz, H.-J.
Verfahren zum chromatographischen Nachweis von Hydroxyaldehyden auf Kieselgelschichtplatten
Z. Anal. Chem. 183 (1961) 432-434
- 88 Petrowitz, H.-J.
Zur Dünnschichtchromatographie von Chinonen
J. Chromatog. 26 (1967) 515-517
- 89 Petrowitz, H.-J. u. G. Pastuska
Über die Kieselgelschicht-Chromatographie gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren
J. Chromatog. 7 (1962) 128-130
- 90 Petrowitz, H.-J.
Unveröffentlichte Versuche
- 91 Petrowitz, H.-J.
Unveröffentlichte Versuche
- 92 Petrowitz, H.-J.
Zur Kieselgelschicht-Chromatographie der stereoisomeren Menthole
Angew. Chem. 72 (1960) 921-922
- 93 Petrowitz, H.-J., G. Pastuska u. S. Wagner
Über Dünnschichtchromatographie heterocyclischer Stickstoff-Verbindungen der Pyridin- und Chinolin-Reihe
Chemiker-Ztg. 89 (1965) 7-12
- 94 Petrowitz, H.-J.
Beitrag zur Dünnschichtchromatographie heterocyclischer Stickstoffverbindungen
Chimia 19 (1965) 426
- 95 Petrowitz, H.-J.
Über die Adsorptionsaffinität von Pyridinverbindungen
Chimia 18 (1964) 137
- 96 Petrowitz, H.-J.
Zur dünn-schichtchromatographischen Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Großringketonen
Chemiker-Ztg. 94 (1970) 883-884
- 97 Petrowitz, H.-J.
Über die Trennung stereoisomerer 2,4-Dinitrophenylhydrazone parasubstituierter Benzophenone
J. Chromatog. 40 (1969) 462-464
- 98 Prey, V., A. Berger u. H. Berbalk
Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen V.
Papier- und Dünnschichtchromatographie ungesättigter Verbindungen
Z. Anal. Chem. 185 (1962) 113-121
- 99 Prinzler, H. W., D. Pape u. M. Teppke
Zur Dünnschichtchromatographie organischer Schwefelverbindungen vom Typ RSH und RSR'
J. Chromatog. 19 (1965) 375-381
- 100 Rink, M., R. Lenhard u. H. Jäger
Dünnschichtchromatographische Trennung homologer Reihen von n-Alkylhalogeniden
J. Chromatog. 29 (1967) 396-397

- 101 Röhr, M. u. D. Chiari
Dünnschichtchromatographische Trennung der Xanthogenate niederer
Alkohole auf Zelluloseschichten
Mikrochim. Acta (Wien 1967) 137-139
- 102 Roseira, A.N. u. L.C. Guedes
Dünnschichtchromatographie der phenolischen Komponente
der Steinkohlenteerfraktionen
J. Chromatog. 23 (1966) 483-486
- 103 Runge, F., A. Jumar u. F. Koehler
Über einige unsymmetrische heterocyclische Disulfide
J. prakt. Chem. 21 (1963) 39-49
- 104 Schantz, M.v., S. Juvonen u. R. Hemming
Trennung von Monoterpenen mittels Silbernitrat-Kieselgel-
dünnschichten
J. Chromatog. 20 (1965) 618-620
- 105 Schmidt, O.Th. u. W. Mayer
Natürliche Gerbstoffe
Angew. Chem. 68 (1956) 103-115
- 106 Slentz, R.D., R.E. Gilman u. K.T. Finley
Thin-Layer chromatographic separations of cycloketone
2,4-dinitrophenylhydrazones
J. Chromatog. 44 (1969) 563-568
- 107 Snyder, L.R.
 R_f -values in thin-layer chromatography on alumina and silica.
in Advances in Chromatography Vol. 4
M. Dekker Inc. New York (1967) 3-46
- 108 Snyder, L.R.
Principles of Adsorption Chromatography
M. Dekker Inc. New York (1968)
- 109 Stahl, E., G. Schröter, G. Kraft u. R. Renz
Dünnschicht-Chromatographie I. Mitt.: Methode, Einflußfaktoren
und einige Anwendungsbeispiele
Pharmazie 11 (1956) 633-637
- 110 Stahl, E.
Dünnschicht-Chromatographie II. Mitt.: Standardisierung, Sichtbar-
machung, Dokumentation und Anwendung
Chemiker-Ztg. 82 (1958) 323-329
- 111 Stahl, E.
Dünnschicht-Chromatographie III. Mitt.: Einsatzmöglichkeiten in
der Riechstoffindustrie, Elutionsmittelwahl, Zirkular- und Keilstrei-
fentechnik
Parfümerie u. Kosmet. 39 (1958) 564-568
- 112 Stahl, E.
Dünnschicht-Chromatographie IV. Mitt.: Einsatzschema, Rand-
effekt, "saure und basische" Schichten, Stufentechnik
Arch. Pharm. 292/64 (1959) 411-416
- 113 Stedman, E.D.
Chlorobenzoic Acids and Derivatives: Analysis of Mixtures by
Thin-Layer Chromatography
Analyst 94 (1969) 594-598

- 114 Svec, P., R. Seifert u. M. Zbirovsky
Chromatographic studies of some halogenated quinones
I. Thin-layer chromatography of some chlorinated derivatives of
p-benzoquinones
J. Chromatog. 53 (1970) 587-89
- 115 Theidel, H.
Zur Stereochemie optischer Aufheller vom Stilben-Typ
Melliand Textilber. 45 (1964) 514-519
- 116 Theidel, H.
Analyse optischer Aufheller
J. Chromatog. 27 (1967) 413-422
- 117 Uhle, K.
Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Silanolen,
Siloxanen und Silanen
Z. Chem. 7 (1967) 236-237
- 118 Uhle, K.
Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Organosilicium-
verbindungen
J. Chromatog. 34 (1968) 432-434
- 119 Walker, H. u. P. R. Bhandari
Thin-layer chromatography of some substituted esters and diamides
of malonic acid on silica gel
J. Chromatog. 45 (1969) 322-323
- 120 Wiegand, Chr. u. E. Merckel
Beziehungen zwischen Ultraviolettabsorption und Molekülbau
Naturwiss. 34 (1947) 122
- 121 Wildenhain, W. u. G. Henseke
Dünnschichtchromatographische Trennung phenolischer Verbindungen
als 2,4-Dinitrophenyläther
J. Chromatog. 19 (1965) 438-440
- 122 Wildenhain, W. u. G. Henseke
Dünnschicht-Chromatographie von Nitroguanylhydrazonen
J. Chromatog. 28 (1967) 468-469
- 123 Winterstein, A. u. K. Schön
siehe dazu H. Brockmann: Die chromatographische Adsorption.
in: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie
Verlag Chemie (1944) 547-570

14. Zusammenfassung aller von 1960 bis 1970 veröffentlichten Arbeiten der BAM zur Dünnschichtchromatographie

Untersuchung von Teerölen mit Hilfe der Kieselgelschicht-Chromatographie

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Materialprüf. 2 (1960) 309/10

Zur Kieselgelschicht-Chromatographie der stereoisomeren Menthole

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Angew. Chemie 72 (1960) 921

Zur Kieselgelschicht-Chromatographie der isomeren Xylenole

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Erdöl u. Kohle 14 (1961) 923/25

Die Dünnschichtchromatographie und ihre Anwendung bei der Untersuchung öligiger Holzschutzmittel

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Mitt. Dt. Ges. f. Holzforsch. 48 (1961) 57/61

Nachweis chlorierter Kohlenwasserstoffe mit insektiziden und fungiziden Eigenschaften mit Hilfe der Kieselgelschicht-Chromatographie

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 85 (1961) 867/70

Verfahren zum chromatographischen Nachweis von Hydroxylaldehyden auf Kieselgelschichtplatten

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Z. analyt. Chem. 183 (1961) 432/34

Über die Anwendung chromatographischer Verfahren bei der Trennung der isomeren Methylchinoline

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 85 (1961) 143/45

Textilchemische Prüfungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie

Dipl.-Ing. L. Meckel, Dr.-Ing. H. Milster u. M. Krause
Textil-Praxis 16 (1961) 1052/57

Über den Nachweis von Kunstharz-Appreturen

Dipl.-Ing. L. Meckel u. Dr.-Ing. H. Milster
Textil-Rdsch. 16 (1961) 593/603

Die Kieselgelschicht-Chromatographie von Phenolen und Phenolcarbonsäuren

Dr. rer. nat. G. Pastuska
Z. analyt. Chem. 179 (1961) 355/58

Untersuchungen über die qualitative und quantitative Bestimmung der Zucker mit Hilfe der Kieselgelschicht-Chromatographie

Dr. rer. nat. G. Pastuska
Z. analyt. Chem. 179 (1961) 427/29

Die Dünnschicht-Elektrophorese und ihre Anwendung zur Trennung von Phenolen und Phenolcarbonsäuren

Dr. rer. nat. G. Pastuska u. H. Trinks
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 85 (1961) 535/38

Über die Kieselgelschicht-Chromatographie gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz u. Dr. rer. nat. G. Pastuska
J. Chromatog. 7 (1962) 128/30

- Verbesserung der Dünnschichtchromatographie von Pentachlorphenol auch im Gemisch mit Kontaktinsektiziden
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 86 (1962) 815/16
- Dünnschicht-Chromatographie der Phenole
Dr. rer. nat. G. Pastuska u. Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 86 (1962) 311/17
- Untersuchungen mit Hilfe der Dünnschicht-Elektrophorese
Dr. rer. nat. G. Pastuska u. H. Trinks
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 86 (1962) 135/38
- Dünnschicht-Chromatographie cis-trans isomerer Carbonsäuren
Dr. rer. nat. G. Pastuska u. Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
J. Chromatog. 10 (1963) 517/18
- Zur Dünnschichtchromatographie mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Scientific Reports of the Institute Superiore di Sanita, Rom 1963
Amsterdam: Elsevier Publ. Comp. (1964) 132/37
- Über den Nachweis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe chromatographischer Verfahren
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 88 (1964) 235/41
- Über die Adsorptionsaffinität von Pyridinverbindungen
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chimia 18 (1964) 137
- Dünnschichtchromatographie aromatischer Stickstoffverbindungen
Dr. rer. nat. G. Pastuska u. Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 88 (1964) 311/14
- Über Dünnschichtchromatographie heterocyclischer Stickstoffverbindungen der Pyridin- und Chinolin-Reihe
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz, Dr. rer. nat. G. Pastuska u. S. Wagner
Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 89 (1965) 7/12
- Zur Dünnschichtchromatographie und Gaschromatographie von Verbindungen der Cyclododecan-Reihe
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Z. analyt. Chem. 213 (1965) 194/97
- Beitrag zur Dünnschichtchromatographie heterocyclischer Stickstoffverbindungen
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chimia 19 (1965) 426
- Analyse von Wirkstoffen in öligen Holzschutzmitteln
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Mitt. Dt. Ges. Holzforsch. 53 (1966) 6/10
- Zum Einfluß des räumlichen Molekülbaues auf das dünnschichtchromatographische Verhalten
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz
Chemiker-Ztg. 90 (1966) 627/28
- Nachweis und Trennung von Tensiden
Dr.-Ing. H. Milster, Dr.-Ing. L. Meckel u. W. Schimming
Z. ges. Textilindustrie 69 (1967) 555/59
- Dünnschichtchromatographie vegetabilischer Gerbextrakte auf Fertigschichten
Dr. rer. nat. G. Pastuska u. R. Krüger
Z. analyt. Chem. 230 (1967) 34/40

Die Dünnschicht-Chromatographie in der Materialprüfung
Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz u. Dr. rer. nat. G. Pastuska
Materialprüf. 9 (1967) 291/95

Organische Synthetica

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

In: Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie. Ein Laboratoriums-
handbuch 2. Aufl. Berlin-Heidelberg: Springer-Verl. (1967) 626/54

Über den Nachweis von Kontaktinsektiziden in öligen Holzschutz-
mitteln und in damit behandeltem Holz

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Forschungsber. d. Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1876
Köln-Opladen: Westdeutscher Verlag 1967

Zur Dünnschichtchromatographie stark adsorbierender Verbindungen

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Z. analyt. Chem. 230 (1967) 250/54

Zur Dünnschichtchromatographie von Chinonen

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

J. Chromatog. 26 (1967) 515/17

Neue Entwicklungen bei der Dünnschicht-Elektrophorese

Dr. rer. nat. G. Pastuska u. R. Krüger

In: Symposium IV - Chromatographie, Elektrophorese.

Brüssel: Presses Académ. Europ. (1968) 180/86

Versuche zur Dünnschicht-Chromatographie von Flavonoiden
auf Fertigschichten

Dr. rer. nat. G. Pastuska, Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz u. R. Krüger

Z. analyt. Chem. 236 (1968) 333/40

Internationales Symposium über Papier- und Dünnschichtchromato-
graphie, 2. bis 5. Oktober in Liblice/Tschechoslowakei

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Materialprüf. 10 (1968) 61/62

Die Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie im Rahmen
von DIN-Vorschriften

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

J. Chromatog. 33 (1968) 280/81

Der Einfluß von Alkyl- und Halogen-Substituenten bei der Dünnschicht-
Chromatographie

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

In: Symposium IV - Chromatographie, Electrophorese.

Brüssel: Presses Académ. Europ. (1968) 187/93

Pyrolyse-Dünnschichtchromatographie von Hochpolymeren

Dr. rer. nat. G. Pastuska

Gummi-Asbest-Kunststoffe 22 (1969) 718/21

Dünnschichtchromatographie vegetabilischer Gerbextrakte auf
Polyamidfertigschichten

Dr. rer. nat. G. Pastuska u. R. Krüger

Z. analyt. Chem. 246 (1969) 260/61

Über die Trennung stereoisomerer 2,4-Dinitrophenylhydrazone
parasubstituierter Benzophenone

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

J. Chromatog. 40 (1969) 462/64

Über Mehrfach-Dünnschicht-Chromatographie an Fertigschichten

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 93 (1969) 329/32

Synthetic Organic Products. Chapter TS

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

In: Stahl, E.: Thin-layer Chromatography. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verl. (1969) 657/86

Anwendung der Fluorometrie bei der Analyse von Holzschutzmitteln

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Holz als Roh- und Werkstoff 27 (1969) 270/77

The relation between the structure and chromatographic behaviour of organic compounds

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Faculty of Science, Universität Nagoya, Japan 26. Mai 1969

Adsorption-chromatographic behaviour and chemical constitution on the basis of selected examples

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokio, Japan. 26. August 1969

The constitution of organic compounds on the chromatographic behaviour

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

62nd Gas Chromatography Meeting of the Chemical Society of Japan. Tokio, Japan. 26. September 1969

Thin-layer chromatography and chemical structure

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Für Professoren und Assistenten der Tokio-Universität Tokio, Japan. 7. Oktober 1969

Thin-layer chromatography - a new analytical method

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Chemistry Research Centre, National Taiwan University Taipei, Taiwan. 28. Oktober 1969

Thin-layer chromatography - a new analytical method

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Universität Chulalongkorn. Bangkok, Thailand. 6. November 1969

Thin-layer chromatography and the analysis of insecticides and fungicides

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Royal Forest Department. Bangkok, Thailand. 7. November 1969

Durch brennende Kunststoffe bewirkte Korrosion

Dr. rer. nat. G. Pastuska

Umschau (1970) 682

Zur dünnschichtchromatographischen Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Großringketonen

Dr.-Ing. H.-J. Petrowitz

Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 94 (1970) 883/84