

Laurinsäure (0,38) für eine eindeutige Unterscheidung nicht ausreicht. Da sich jedoch die in den natürlichen Fetten vorkommenden Säuren durch 2 C-Atome unterscheiden, ist dies für deren Analyse ohne Bedeutung.

Bild 2 zeigt die Aufspaltung von Fettsäuregemischen und die Analyse eines verseiften Cocosfetts.

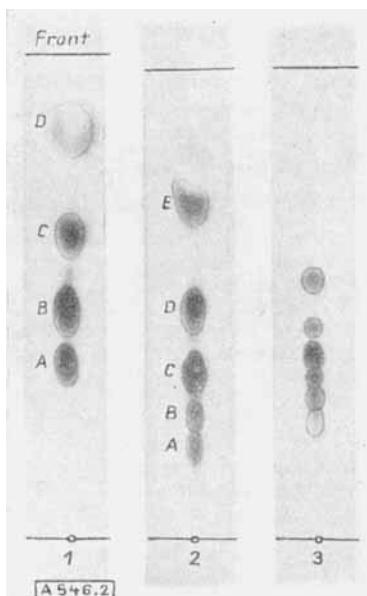


Bild 2

- 1.) Undecylsäure (A), Pelargonsäure (B), Önanthsäure (C), Valeriansäure (D).
- 2.) Myristinsäure (A), Laurinsäure (B), Caprinsäure (C), Caprylsäure (D), Capronsäure (E).
- 3.) Säuren eines Cocosfetts.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß nach den bisherigen Untersuchungen die gesättigten, geradkettigen Fett-säuren von C_6 bis C_{18} sich generell nach diesem Verfahren trennen lassen.

Zuschriften

Über die chromatographische Trennung der isomeren Phthalsäuren an Cellulosepapier

Von Prof. Dr. FRITZ MICHEEL
und Dipl.-Chem. HELMUT SCHWEPPPE,
Organisch-chemisches Institut der Universität Münster (W.)

Die Trennung und Identifizierung der isomeren Phthalsäuren hat ein gewisses Interesse bei der Untersuchung von Oxydationsprodukten aus Kohle oder aromatischen Verbindungen. Während sich o-Phthalsäure auf Cellulosepapier ohne weiteres von m- und p-Phthalsäure trennen läßt¹⁾, sind die beiden letzteren jedoch mit den üblichen Lösungsmittelgemischen wegen ihrer sehr ähnlichen R_f -Werte voneinander kaum zu unterscheiden. Eine sichere Bestimmung der Iso- und Terephthalsäure nebeneinander ist aber über ihre Hydroxamsäuren ohne Schwierigkeiten möglich. Man verestert das Gemisch der drei Phthalsäuren mit Diazomethan in ätherischer Lösung. Zur Überführung in die Hydroxamsäuren stellt man sich aus 1 Vol. m/1 Hydroxylamin-hydrochlorid und 2 Vol. n/1 Kaliumhydroxyd in Methanol und anschließendem Absaugen des ausgeschiedenen Kaliumchlorids eine Lösung von Hydroxylamin her. Zu 100 mg des Gemisches der Phthalsäure-methylester gibt man 6 cm³ dieser Lösung und erwärmt kurze Zeit. Diese Lösung der nunmehr gebildeten Hydroxamsäuren trägt man unmittelbar auf die Startlinie des Chromatogramms auf, wobei es für die Bestimmung der Komponenten am vorteilhaftesten ist, wenn letztere etwa in einer Menge von 150 µg vorliegen. Zur Entwicklung des Chromatogrammes (absteigend) wird ein

¹⁾ Long, Quayle u. Stedman, J. chem. Soc. [London] 1951, 2197; eine gewichtsanalytische Trennung von Iso- und Terephthalsäure ist über die Thallosalze möglich: Bryce-Smith, Chem. a. Ind. 1953, 244; vgl. diese Ztschr. 65, 357 [1953].

Versuche^{a)}

Die Fettsäuren werden in ätherischer Lösung mit Diazomethan in bekannter Weise verestert. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit einer alkalischen Lösung von Hydroxylamin, die am besten pro Mol. Ester 1 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Kaliumhydroxyd enthält, 2–3 min auf dem Wasserbade gekocht. Man erhält diese Lösung, indem man zu einer methanolischen Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid (1 Mol.) n/1 KOH (2 Mol.) in Methanol gibt und vom abgeschiedenen Kaliumchlorid absaugt. Die Lösung der Fettsäure-hydroxamate wird mit Tetrahydrofuran-Eisessig (4:1) neutralisiert und kann unmittelbar zum Chromatographieren verwendet werden.

Vorbereitung eines Fettes für die chromatographische Analyse:

100 mg des wasserfreien Fettes werden mit einer Mischung von 1 cm³ m/1 Hydroxylamin-hydrochlorid und 2 cm³ n/1 Kaliumhydroxyd in Methanol 2–3 min auf dem Wasserbade gekocht bzw. bis die Lösung homogen ist. Es wird vom Kaliumchlorid abgesaugt und mit Tetrahydrofuran/Eisessig (4:1) neutralisiert. Von dieser Lösung werden solche Mengen auf die Startlinie des Papiers aufgetragen, daß von jeder darin erwarteten Fettsäure 20–50 µg vorhanden sind.

Die chromatographische Trennung

Auf ein Celluloseacetat-Papier vom Acetyl-Gehalt 22–26 % (dargestellt wie früher beschrieben¹⁾) werden in bekannter Weise die Lösungen mit einem Gehalt von 20–50 µg pro Fettsäure aufgetragen. Lösungsmittelgemisch: Essigsäure-äthylester/Tetrahydrofuran/Wasser (0,6 : 3,5 : 4,7 Vol.). Bei aufsteigender Chromatographie ist nach 5–6 Std. eine Strecke von 30–35 cm erreicht. Das Papier wird 5 min bei 90 °C getrocknet und sodann mit einer Lösung von 2 % Eisen(III)-chlorid in Äthanol/n-Butanol (1:4) besprüht. Man erhält purpur-rote bis rotbraune Flecken.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln für diese Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Eingeg. am 21. Januar 1954 [A 546]

^{a)} Ausführliche Angaben über die Herstellung eines geeigneten Acetatpapiers und über das gesamte Verfahren seiner Verwendung zur chromatographischen Trennung hydrophober Substanzen finden sich außer in der Veröffentlichung Mikrochim. Acta 1954, 53 in der Dissertation H. Schewppé, Münster 1954.

Gemisch von Essigsäure-n-butylester-Eisessig-Wasser (4:2,5:1 Vol.) verwendet. Nach dem Trocknen des Papiers wird mit einer 2proz. Lösung von Eisen(III)-chlorid in Äthanol-n-Butanol (1:4) besprüht: man erhält violette Flecke. o-Phthalsäure läßt sich unter diesen Bedingungen nicht nachweisen. Ihre Abtrennung von den beiden anderen gelingt aber, wie erwähnt, ohne weiteres nach der üblichen Trennung an Cellulosepapier. Die Iso- und die Terephthalsäure geben jede 3 Flecke, die sehr verschiedenen R_f -Werten entsprechen. Möglicherweise handelt es sich bei zweien von ihnen um eine Mono- und eine Di-hydroxamsäure. Die R_f -Werte sind:

	I	II	III
Iso-phthalsäure	0,18	0,46	0,72
Tere-phthalsäure	0,16	0,46	0,72

Nur die Flecke I sind analytisch verwertbar. Man läßt die Flecke III am besten mit der Lösungsmittelfront aus dem Papier herauslaufen und erhält ein Chromatogramm entsprechend Bild 1.

Bild 1
Durchlaufchromatogramm

- 1.) Gemisch der Hydroxamsäuren von Iso- und Terephthalsäure
- 2.) Terephthal-hydroxamsäuren (2a: R_f = 0,16; 2b: R_f = 0,46)
- 3.) Iso-phthal-hydroxamsäuren (3a: R_f = 0,18; 3b: R_f = 0,46).

Eingeg. am 21. Januar 1954 [Z 99]

