

Chromatographie an elementarem Schwefel

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS
und JACQUES RUYSEN

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Bei Versuchen, ein hydrophobes Adsorbens zur Chromatographie in Wasser zu finden, prüften wir elementaren Schwefel in Gestalt handelsüblicher Schwefelblüte verschiedener Provenienz. Er muß zunächst benetzbar gemacht werden, was man durch Aufkochen mit Wasser, also unter Überschreiten des Umwandlungspunktes, am bequemsten erreicht. Er läßt sich dann unter schwachem Saugen gut auf Säulen füllen.

Der bequemen Untersuchungsmöglichkeit wegen prüften wir zunächst Gemische salzkartiger, wasserlöslicher Farbstoffe verschiedener Gruppen. An Lösungen, die für jede Komponente etwa 0,04–0,1 Prozentig waren, erreichten wir in 30 cm hohen Säulen unter Entwickeln mit dest. Wasser glatt folgende Trennungen (Reihenfolge der Schichten immer von oben nach unten, unter Angabe der Adsorptionsfarbe).

Von Sulfonphtaleinen (in schwach alkal. Lösung): Bromkresolgrün (blau) — Chlorphenolrot (purpur); Bromphenolblau (blau) — Chlorphenolrot; ebenso trennten sich Bromkresolgrün und Bromphenolblau in Schichten verschiedener Blautönung.

Von Tritanfarbstoffen: Kristallviolett (violett, beim Entwickeln blaugrün) — Fuchsin (rot-rosagelb); die Aufnahmekapazität des Schwefels ist gering: Man benötigt 100 g Schwefelblüte zur Trennung von 7 cm³ obiger Lösung; Kristallviolett — Rosolsäure (als Na-Salz gelöst) (rosenrot); Fuchsin — Rosolsäure; Kristallviolett — Fuchsin — Rosolsäure. Letztere wandert stets rasch durch. Es lassen sich also basische und saure Tritanfarbstoffe in gemeinsamer Lösung trennen.

Von Farbstoffen verschiedener Gruppen: Kristallviolett — Methylorange (orange); Fuchsin — Alizarin-Na (mauve); Alizarin — Rosolsäure (beide als Na-Salz); Methylenblau (blaugrün) — Alizarin-Na (gelbrosa); Methylrot (rot) — Methylenblau; die Schichten verbreitern sich beim Nachwaschen, bleiben aber getrennt.

Zur chromatographischen Trennung wasserlöslicher organischer Stoffe im analytischen Maßstab ist normale Handelschwefelblüte demnach geeignet. Verschiedene Sorten wiesen keine wesentlichen Unterschiede auf. Die Aufnahmekapazität für wasserlösliche Farbstoffe ist gering. Alkohol eluiert leicht.

Es handelt sich dem Anschein nach um einen Löslichkeits-Verteilungseffekt an der Grenzfläche und nicht um Austauschvorgänge etwa an sauren Gruppen der S-Oberfläche. Demgemäß waren alle Versuche zur Trennung anorganischer Salz-Ionen, etwa von Ni, Co, Cu (auch als Amminkomplexe), negativ, auch nach einer versuchten Aktivierung der niedere Oxyde und Säuren tragenden S-Oberfläche durch Reaktion mittels Thiosulfat- oder Sulfit-Lösung oder nach Aktivierung durch Vorbehandlung mit Dithionit-Lösung und anschließende Chromatographie in salzsaurer Lösung.

Frau Prof. Margot Goehring danken wir für wertvolle Diskussionen.
Eingeg. am 26. März 1955 [Z 180]

Zur papierchromatographischen Trennung von Phenolen

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS
und Dipl.-Chem. DIETER AMBROS

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

D. Schleede berichtet über die papierchromatographische Trennung von einfachen Phenolen¹⁾. Er empfiehlt als Lösungsmittel ein Gemisch aus Benzol/Cyclohexan im Verhältnis 1:10 bis 1:12, bei Zusatz von 1% Methanol. In früheren Arbeiten empfahlen Evans, Parr und Evans²⁾ ein Gemisch aus Butanol/Pyridin-Kochsalzlösung; Barton, Evans und Gardner³⁾ verwenden CO₂-haltiges Wasser.

Wir fanden vor einiger Zeit⁴⁾, daß für Phenole, insbes. für Phenylphenole u. a. ein Gemisch von Methanol/Ameisensäure-/Wasser im Verhältnis 5:1:5 besonders geeignet ist. Es wurde bei 18 °C aufsteigend auf Schleicher und Schüll-Papier Nr. 2043a gearbeitet; Papier 2043b ist noch etwas günstiger und zeigt bei Phenolen eine geringere Neigung zum „Zischen“ der Flecken („Schwanzbildung“). Zum Sichtbarmachen wurde das Papier

¹⁾ D. Schleede, Brennstoff-Chem. 36, 78 [1955].

²⁾ R. A. Evans, W. H. Parr u. W. G. Evans, Nature [London] 164, 674 [1949].

³⁾ C. M. Barton, R. A. Evans u. J. A. P. Gardner, ebenda 170, 249 [1952].

⁴⁾ Diplomarbeit D. Ambros, Freiburg i. Br. 1954.

chromatogramm in warmer Luft getrocknet und mit diazotierter Sulfanilsäure⁵⁾ besprüht. Gefundene R_f-Werte:

Substanz	R _f -Wert	Farbe des Flecks nach Kupplung
o-Phenylphenol	0,86	gelborange
p-Phenylphenol	0,78	rosarot
2,6-Diphenylphenol	0,59	rosa
2,5-Diphenylphenol	0,55	ocker
2,4-Diphenylphenol	0,61	rosa
o-β-Naphthylphenol	0,67	hellbraun
o-Phenyl-α-naphthol	0,63	weinrot

Wir fanden in Übereinstimmung mit Woolfolk⁶⁾, Sweeney und Bullman⁷⁾ sowie Le Rosen⁸⁾, daß die o-substituierten Phenole im allgemeinen rascher wandern als die p-Isomeren. Lediglich die Angabe von Hossfeld⁹⁾, der für Phenole ein Gemisch von Butanol-Wasser, Butanol/Wasser/Äthanol und besonders Methyläthylketon/Wasser empfiehlt, weicht davon ab. Bei ihm wandert z. B. p-Phenylphenol etwas rascher als das o-Isomere. Genaue Angaben vgl.¹⁰⁾.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung unseres Institutes, den Farbenfabriken Bayer (Dr. D. Delfs) für die Überlassung größerer Mengen der Beiprodukte von der alkalischen Chlorbenzol-Hydrolyse.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 181]

Schnellverfahren zur Darstellung von Trifluoressigsäure aus m-Amino-trifluormethylbenzol

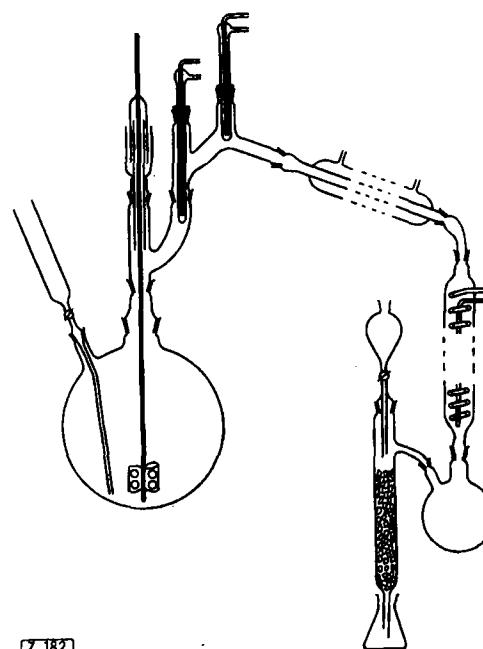
Von Dr. RUDOLF WÄCHTER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die Darstellung von Trifluoressigsäure aus m-Amino-trifluormethylbenzol durch CrO₃-Oxydation nach den Methoden von Swarts¹⁰⁾, F. Weygand¹¹⁾ und O. Th. Schmidt¹²⁾ bringen in Routineversuchen Ausbeuten bis zu 75%; die Bildung von p,p'-Bistrifluormethyl-Azobenzol in Mengen bis zu 25% läßt sich dabei nicht vermeiden. Die nachstehende Arbeitsweise bietet folgende Vorteile:

- 1.) Wesentliche Verkürzung der Arbeitszeit;
- 2.) Ausbeuteerhöhung an Trifluoressigsäure auf 90–95% d. Th.

Die Apparatur (s. Bild 1) ist leicht zu errichten. Wesentlich ist nur die Verwendung eines völlig dichten KPG-Rührers oder



[Z 182]

Bild 1

⁵⁾ F. Cramer: Papierchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim 1953.

⁶⁾ E. O. Woolfolk, Bull. Soc. chim. France 487, 7 [1950].

⁷⁾ T. R. Sweeney u. J. D. Bullman, Analytic. Chem. 25, 1358 [1953].

⁸⁾ A. Le Rosen, ebenda 24, 979 [1952].

⁹⁾ R. Hossfeld, J. Amer. chem. Soc. 73, 852 [1951]; Wen Hua Chang, R. Hossfeld, M. Sandström, ebenda 74, 5766 [1952].

¹⁰⁾ Swarts, Bull. Soc. Chim. Belg. 1923, 67.

¹¹⁾ Weygand, Chem. Ber. 87, 211 [1954].

¹²⁾ O. Th. Schmidt, ebenda 87, 391 [1954].