

Hochschmelzende Aromaten als stationäre Phase in der Gaschromatographie

Von F. A. Holdinghausen, D. Freitag, W. Ried und I. Halász[*]

Herrn Professor K. Winnacker zum 65. Geburtstag gewidmet

Feste organische Substanzen als stationäre Phasen^[1,2] vereinigen Vorteile der Gas-Festkörper-Chromatographie und der Verteilungschromatographie. Allerdings waren die früher benutzten organischen Verbindungen nicht besonders wärmebeständig. Wir verwendeten hochschmelzende feste Aromaten.

Die selbstgebaute gaschromatographische Apparatur^[3] enthielt einen Flammenionisationsdetektor mit entsprechend schnellem Schreiber und eine Druckprogrammereinheit^[4]. Eine stationäre Phase erhielten wir, indem in Benzol gelöstes Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthalen, $F_p \approx 330^\circ\text{C}$) bei Zimmertemperatur mit Glaskügelchen vermischt und das Lösungsmittel unter einer IR-Lampe verdampft wurde^[5]. Das Rubren haftet danach reibfest am Träger. Diese stationäre Phase besteht aus 1 Gew.-% Rubren und 99 Gew.-% Glaskügelchen. Das Phasenverhältnis erlaubt die gewünschte niedrige Analysentemperatur. In Abbildung 1 wird die Trennung der C_8 - bis C_{13} -n-Paraffine bei 54°C gezeigt. Der Probe wurde Methan zugemischt, um die Durchbruchzeit der Inertsubstanzen zu markieren. Außer der niedrigen Analysentemperatur und der großen Trenngeschwindigkeit ist bemerkenswert, daß die spät kommenden Banden auch bei hohen Kapazitätsverhältnissen ($k' \approx 50$) symmetrisch bleiben.

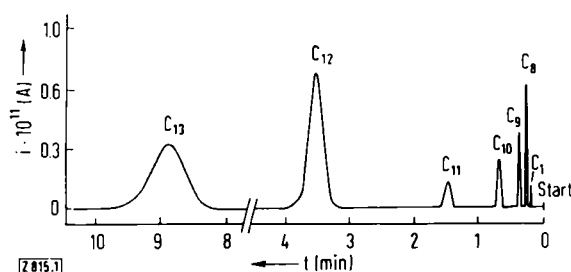


Abb. 1. Trennung der C_8 - bis C_{13} -n-Paraffine an Festschicht-Glaskügelchen. Stationäre Phase: 1% Rubren auf Glaskügeln; 50 mg Rubren pro Meter Säule. $T = 54^\circ\text{C}$. Innendurchmesser der Kolonne 2,3 mm; Siebfraktion 0,10–0,12 mm. Trägergas: N_2 . $\Delta p = 3,0 \text{ atm}$; $\bar{u} = 20 \text{ cm/sec}$. Probemenge: 5 μg . Ordinate. Ionenstrom des Flammenionisationsdetektors.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Säule ist die Sauerstoffempfindlichkeit des Rubrens. Werden Sauerstoffspuren im kommerziellen Stickstoff-Trägergas nicht entfernt, hält die Kolonne nur einige Wochen.

Interessante Trennungen können an graphitiertem Ruß durchgeführt werden^[2,6,7]. Diese stationäre Phase hat neben vielen Vorteilen zwei Nachteile: der gekörnte graphitierte Ruß ist mechanisch nicht fest genug, und es sind hohe Analysentemperaturen erforderlich.

Um diese Nachteile zu umgehen, wurde gekörnter graphitierter Ruß^[**] mit 1 Gew.-% 2',3',5',6',2'',3'',5'',6''-Octaphenyl-*p*-quinquiphenyl^[8] ($F_p \approx 470^\circ\text{C}$) belegt. Eine Lösung der Verbindung in siedendem Tetralin wird dazu mit graphitiertem Ruß vermischt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft. Das Produkt stäubt weder bei der Füllung der Kolonne noch bei der druckprogrammierten gaschromatographischen Analyse. Die günstigen relativen Retentionen einzelner Komponenten an graphitiertem Ruß bleiben bei dieser geringfügigen Belegung erhalten^[7], die

Banden werden wesentlich symmetrischer, die Analysentemperatur kann etwas niedriger gewählt werden. Der Dampfdruck dieser stationären Phase bei 300°C ist kleiner als 10^{-4} Torr ; deshalb „blutet“ die Kolonne nicht, hat eine lange Lebensdauer und bedingt eine einwandfreie Basislinie. In Abbildung 2

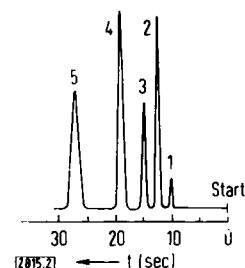


Abb. 2. Trennung von Fettsäure-äthylestern an graphitiertem Ruß mit 1% Octaphenylquinquiphenyl. 1: Methan; 2: Essigsäure-äthylester; 3: Propionsäure-äthylester; 4: Buttersäure-äthylester; 5: Valeriansäure-äthylester. $T = 300^\circ\text{C}$, 1 m lange Säule, Innendurchmesser 2 mm; Siebfraktion 0,20–0,25 mm. Trägergas: N_2 . $p_i = 2,4 \text{ atm}$, $p_o = 1,6 \text{ atm}$; $\bar{u} = 10 \text{ cm/sec}$. Probemenge: 5 μg

wird die Trennung von vier Fettsäure-äthylestern bei 300°C innerhalb von 30 sec gezeigt. Bei der Trennung höherer Fettsäure-methylester unter den gleichen Bedingungen werden sogar bei außerordentlich hohen Kapazitätsverhältnissen ($k' = 215$) die Banden noch immer symmetrisch.

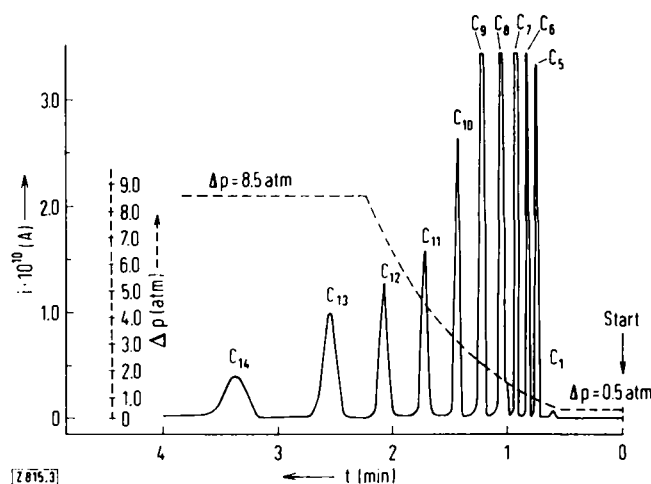


Abb. 3. Druckprogrammierte Trennung von C_5 - bis C_{14} -n-Paraffinen. Stationäre Phase wie bei Abb. 2. $T = 320^\circ\text{C}$, 2 m lange Säule, Innendurchmesser 2,3 mm, Siebfraktion 0,20–0,25 mm, Trägergas: N_2 . Probemenge: 50 μg . Ordinate s. Abb. 1.

In Abbildung 3 ist die druckprogrammierte Trennung der C_5 - bis C_{14} -n-Paraffine an der gleichen stationären Phase gezeigt. Die gestrichelte Linie beschreibt den – von C_1 bis C_8 praktisch exponentiell ansteigenden – Druckabfall an der Säule als Funktion der Zeit.

Eingegangen am 24. Juni 1968 [Z 815]

[*] F. A. Holdinghausen und Prof. Dr. I. Halász
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Str. 11
D. Freitag und Prof. Dr. W. Ried
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Str. 7–9

[**] Degussa, Frankfurt/Main, Typ CK 3; graphitiert bei Siemens-Plania-Werke AG, Meitingen bei Augsburg.

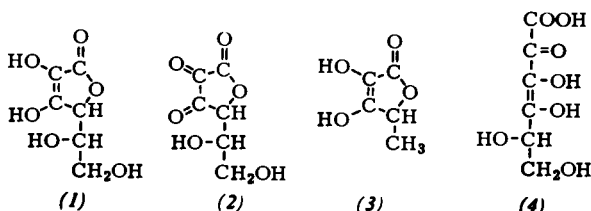
- [1] C. G. Scott in *M. van Swaay*: Gas Chromatography 1962, Hamburg. Butterworths, London 1962, S. 36 u. 176; *H. Kelker*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 698 (1963); *S. Dal Nogare*, Analytic. Chem. 37, 1450 (1965).
- [2] *I. Halász* u. *C. Horvath*, Analytic. Chem. 36, 1178 (1964).
- [3] *H. Bruderreck*, *W. Schneider* u. *I. Halász*, Analytic. Chem. 36, 461 (1964).
- [4] *I. Halász* u. *G. Deininger*, Z. analyt. Chem. 228, 321 (1967); *G. Deininger* u. *I. Halász*, ibid. 229, 14 (1967).
- [5] *Ch. Moureu*, *Ch. Dufrasse* u. *P. M. Dean*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 182, 1441 (1926).
- [6] *I. Halász* u. *C. Horvath*, Nature (London) 197, 71 (1963); *I. Halász*, *E. Heine*, *C. Horvath* u. *H. G. Sternagel*, Brennstoff-Chem. 44, 387 (1963); *L. D. Belyakova*, *A. V. Kiselev* u. *N. V. Kovaleva*, Analytic. Chem. 36, 1517 (1964); *T. F. Brodsky*, ibid. 36, 1604 (1964).
- [7] *W. Schneider*, *H. Bruderreck* u. *I. Halász*, Analytic. Chem. 36, 1553 (1964).
- [8] *W. Ried* u. *K. H. Bönninghausen*, Chem. Ber. 93, 1769 (1960).

Konstitution und Synthese eines beim nichtoxidativen Abbau der Dehydroascorbinsäure auftretenden *aci*-Reduktions [***]

Von K. Wissen, W. Heimann und E. Mögel[*]

L(+)-Ascorbinsäure (1) (Vitamin C) geht durch Zweielektroden-Oxidation in L(+)-Dehydroascorbinsäure (2) über, die in vivo und in vitro wieder zu (1) reduziert werden kann. Nichtoxidativ und nichtenzymatisch zersetzt sich (2) zu Produkten, die lebensmittelchemisch von Interesse sind, da sie Verfärbungen und geschmackliche Veränderungen hervorrufen.

Als Abbauprodukte sind nachgewiesen^[1-5]: CO₂, Oxalsäure, Threonsäure, Furfurol, L-Xyloson(?), Äthylglyoxal und 2-Keto-3-desoxy-pentono-γ-lacton (5-Hydroxymethyl-tetrahydro-2,3-furandion). Über den Abbau ist wenig Zuverlässiges bekannt. Eine beim Abbau von (2) auftretende, stark reduzierende Verbindung wurde als (3)^[1] sowie als (4)^[3] formuliert.

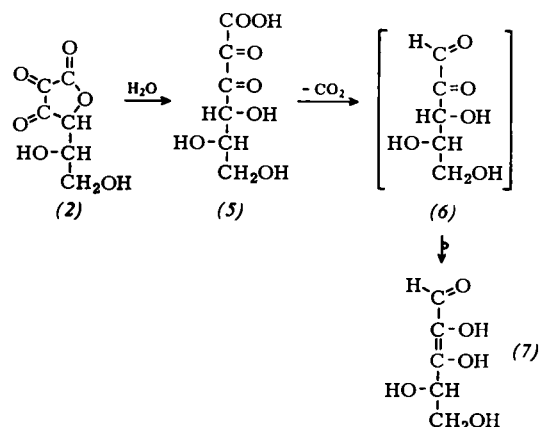


Bei der Entwicklung der Dünnschichtchromatogramme, die von (2) aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur an Kieselgel oder Aluminiumoxid gewonnen wurden, traten viele Zonen auf, die offensichtlich aus Produkten der katalytischen Zersetzung von (2) an Kieselgel oder Aluminiumoxid bestehen, von den meisten Autoren aber für das Anfangsstadium des Abbaus von (2) gehalten wurden. Bei der Dünnschichtchromatographie an Cellulose mit Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:1) tritt bei Raumtemperatur nach etwa 1 Std. 2,3-Diketogulonsäure (5) ($R_f = 0,1$) und nach einigen Wochen eine neue, analog (1) stark reduzierende Verbindung bei $R_f = 0,8$ auf. Diese Zone erweist sich in mehreren Laufmitteln und bei zweidimensionaler DC als einheitlich.

Beim Einsatz von ¹⁴C-1-markiertem (2) ergibt die Autoradiographie der Chromatogramme, daß die neue Verbindung das C-Atom 1 nicht mehr enthält; offensichtlich decarboxyliert (5) langsam schon bei Raumtemperatur. Die Polarographie der eluierten Zone weist auf eine Endiol-Gruppierung und eine durch Konjugation aktivierte Aldehyd-Gruppe hin. K_{Diss} bei der Sulfit-Addition wurde (ebenfalls polarographisch) zu $1,1 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Das IR-Spektrum enthält eine scharfe Absorptionsbande bei 1700 cm^{-1} ; Verbindungen vom Tetrondioltyp wie (1), (3), 3,4-Dihydroxy-2,5-dihydro-2-furanon und die entsprechenden deuterierten Verbindungen zeigen hingegen zwei scharfe Banden zwischen 1630 und 1665 cm^{-1} sowie zwischen 1737 und 1754 cm^{-1} . Die Verbin-

dung hat bei pH = 5 eine UV-Bande mit $\lambda_{max} = 291\text{ nm}$, ähnlich der von Trioseredukton ($\lambda_{max} = 288\text{ nm}$).

Aus diesen Daten ergibt sich, daß der Abbau von (2) über (5) und (6) zu (7) führt, das auch aus L-Arabinose über das Osazon und das Oson^[6,7] dargestellt wurde. Die Enolisierung des Arabosons zu (7) verläuft analog der protonenkatalysierten Isomerisierung von Hydroxybrenztraubenaldehyd zu Trioseredukton^[8].



Der aus L-Arabinose dargestellte L-2,3,4,5-Tetrahydro-2-penten-1-al (7) ist chromatographisch, polarographisch, UV- und IR-spektrographisch identisch mit dem Produkt des nichtoxidativen Abbaus von (2).

Die in mg-Mengen gewonnene Substanz (7) ist sirupös, gelb und zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam unter Braunfärbung. Wir möchten sie als L-Pentoseredukton oder Erythroredukton bezeichnen.

Das beim Erwärmen von (2) in verdünnter Schwefelsäure entstehende *aci*-Reduktion ist nicht, wie postuliert^[1], Verbindung (3); authentisches (3) hat andere UV- und IR-Spektren. Das nach^[1] isolierte Produkt besteht zum größeren Teil aus einer noch nicht identifizierten, reduzierenden Verbindung, zum kleineren Teil aus (7).

Eingegangen am 9. Mai 1968, ergänzt am 7. Juni 1968 [Z 828]

[*] Dr. K. Wissen, Prof. Dr.-Ing. W. Heimann und Lebensmittelchemiker E. Mögel
Institut für Lebensmittelchemie der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstr. 12

[**] Dem Bundeswirtschaftsministerium und dem Forschungsbereich der Ernährungsindustrie e.V. danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

- [1] *H. v. Euler* u. *B. Eistert*: Chemie und Biochemie der Reduktionen und Reduktonate. F. Enke, Stuttgart 1957, S. 223–237.
- [2] *B. Drevon*, *C. Nofre* u. *A. Cier*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 607 (1956).
- [3] *C. Nofre*, *A. Cier* u. *B. Drevon*, Bull. Soc. chim. France 27, 245 (1960).
- [4] *D. Nomura* u. *T. Uehara*, Hakkō-Kogaku Zasshi (J. Ferment. Technol.) 36, 290 (1958).
- [5] *T. Kurata*, *H. Wakabayashi* u. *Y. Sakurai*, Agric. biol. Chem. (Tokyo) 31, 101, 170, 177 (1967).
- [6] *W. T. Haskins*, *R. M. Mann* u. *C. S. Hudson*, J. Amer. chem. Soc. 68, 1766 (1946).
- [7] *S. G. Bayne*, *G. A. Collie* u. *J. A. Fewster*, J. chem. Soc. (London) 1952, 2766.
- [8] Siehe [1], dort S. 45.

Ein spirocyclisches Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)-methan-Wasserstoffperoxid-1:2-Addukt^[1]

Von J. Ellermann und D. Schirmacher[*]

Im Gegensatz zu Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan^[2] (1), das sich mit H₂O₂ direkt zu Tetrakis(diphenylphosphorylmethyl)methan^[3] (2) umsetzt, bildet Tetrakis(diphenylarsinomethyl)methan^[4] (3) mit H₂O₂ zunächst ein