

[3] W. S. Knowles u. M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* 1968, 1445.

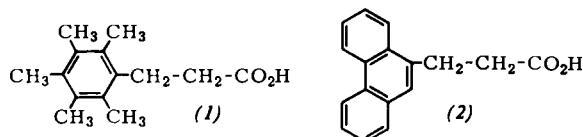
[4] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann u. P. Beck, *Tetrahedron Letters* 1961, 161.

[5] G. Winkhaus u. H. Singer, *Chem. Ber.* 99, 3602 (1967).

Bildung von Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen als Prinzip für die spezifische Adsorption

Von H. Stetter und J. Schroeder^[*]

Wir haben geprüft, ob sich die Bildung von Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen an Hochmolekularen^[1] für spezifische Adsorptionen in der Chromatographie verwenden lässt. Am besten eigneten sich die Celluloseester der β -Pentamethylphenyl-propionsäure (1) und der β -(9-Phenanthryl)-propionsäure (2)^[2]; die aus mercerisierter Cellulose und den Chloriden der beiden Säuren^[3] hergestellt wurden. Jede Glucoseeinheit ließ sich mit 2–3 mol Säure verestern.



Die neuen Celluloseester ermöglichen eine wesentlich bessere Trennung von aromatischen Nitroverbindungen und von Chinonen als käufliches Cellulosepulver und Kieselgel (Abb. 1 und 2).

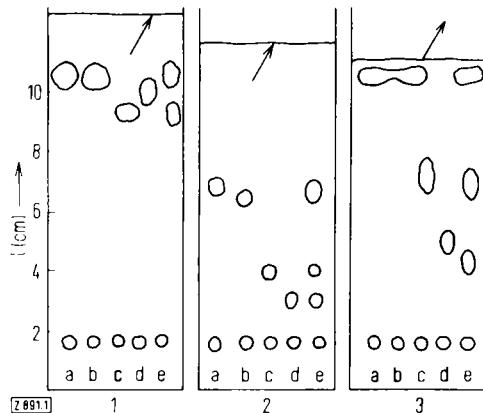


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm von a) *m*-Nitrotoluol, b) *p*-Nitrotoluol, c) 2,4-Dinitrotoluol, d) 2,4,6-Trinitrotoluol, e) Gemisch; 1 = MN Kieselgel G, 2 = Cellulosester von (1), 3 = Cellulosester von (2). Fließmittel: Äther/Petroläther/Aceton 50:40:10 v/v. Farbe der Komplexe: gelb-rot.

Außerdem ist die Lage der Substanzen auf der Platte durch die Farbe der entstandenen Donor-Acceptor-Komplexe leicht zu ermitteln. Wir halten dieses Prinzip der spezifischen Adsorption für ausbaufähig.

Celluloseester von (1):

10,6 g mercerisierte Cellulose^[4] werden in 22 ml Pyridin und 78 ml Dioxan aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 56 g des Säurechlorids von (1), gelöst in 200 ml Dioxan, erhitzt man

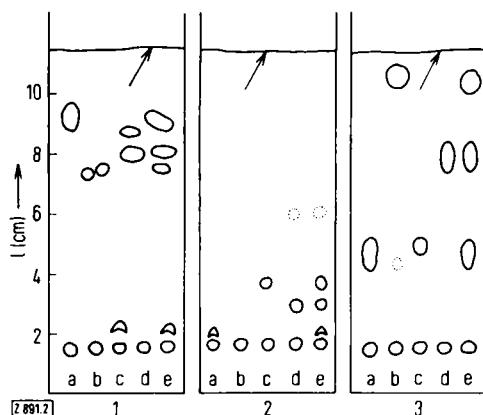


Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm von a) Chloranil, b) Tetrachlorhydrochinon, c) 1,2-Naphthochinon, d) 1,4-Naphthochinon, e) Gemisch. Adsorptionsmittel und Fließmittel s. Abb. 1. Farbe der Komplexe: gelb-rot.

24 Std. auf 95 °C und fällt darauf den Ester durch Eingießen in 500 ml Methanol. Der isolierte Ester wird mit Aceton ausgekocht, 3 Std. in der Kugelmühle mit wenig Methanol gemahlen, abfiltriert und getrocknet. (Ausbeute 39,6 g, unlöslich in Alkoholen, wenig löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen. Verseifungszahl: gef. 75,0% Acyl, ber. für Diester 71,7%, für Triester 79,3%).

Celluloseester von (2):

11,3 g Cellulose in 23 ml Pyridin und 150 ml Dioxan werden mit 68 g des Säurechlorids von (2) in 220 ml Dioxan 48 Std. wie oben erhitzt. Die viskose Lösung wird durch Eingießen in 1000 ml Methanol + 500 ml Aceton gefällt. Der Ester wird abfiltriert, zweimal mit Methanol/Aceton gemörsert und 2 Std. in der Kugelmühle mit wenig Aceton gemahlen. Der Ester ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. (Ausbeute 50 g, Verseifungszahl: gef. 75,3% Acyl, ber. 74,4% für Diester.)

Zur Dünnschichtchromatographie wurden 5 g des Celluloseesters von (1) mit 0,3 g Gips, 8 ml Methanol und 5 ml Wasser mit dem Vibrator homogenisiert. Beim Ester von (2) wurden 4 g mit 0,2 g Gips, 20 ml Methanol und 5 ml Wasser ebenso behandelt. Nach dem Auftragen auf die Glasplatten wurde an der Luft getrocknet und vor Gebrauch kurz auf 90–100 °C erhitzt.

Eingegangen am 12. September 1968 [Z 891]

[*] Prof. Dr. H. Stetter und Dr. J. Schroeder
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[1] G. Smets, V. Balogh u. Y. Castille, *J. Polymer Sci.*, Part C 4, 1467 (1966); H. Sugiyama u. H. Kamogawa, *ibid.* Part C 4, 2281 (1966); M. Kryszewski, *ibid.* Part C 4, 4595 (1966); H. Hoegl, *J. physic. Chem.* 69, 755 (1965); K. Yagi u. M. Hanai, *J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kōgyō Kagaku Zasshi)* 69, 881 (1966); D. A. Seanor, *Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.* 4, 317 (1965); W. Kloepfle u. H. Rabenhorst, *Angew. Chem.* 79, 278 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 268 (1967); G. Manecke u. G. Kossmehl, *Chemie-Ing.-Techn.* 39, 1052, 1079 (1967).

[2] J. Schroeder, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

[3] R. R. Aitken, G. M. Badger u. J. W. Cook, *J. chem. Soc. (London)* 1950, 331; G. M. Badger, W. Caruthers, J. W. Cook u. R. Schoental, *ibid.* 1949, 171.

[4] Cellulose NM 300 für Dünnschichtchromatographie der Firma Macherey und Nagel, Düren, wurde nach H. Staudinger u. W. Döhle, *J. prakt. Chem.* (2) 161, 219 (1943), mercerisiert.