

## TRENNUNG SUBSTITUIERTER AZOBENZOLE AUF FADENCHROMATOGRAPHISCHEM WEGE

Von

M. SZABÓ, L. MÉSZÁROS, G. HORVÁTH und F. SIROKMÁN  
Institut für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 1. Oktober 1974)

Die von uns entwickelte fadenchromatographische Methode ermöglicht, bei einfacher Durchführung, eine schnelle Bestimmung bzw. Trennung sehr geringer Stoffmengen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Trennung substituierter Azobenzole an Fäden aus verschiedenem Material mit und ohne Silikagel-Träger untersucht.

Von den zur Trennung geringer Materialmengen benutzten Methoden ist die Fadenchromatographie als einfaches, leicht zu handhabendes Verfahren besonders vorteilhaft.

Wir haben mehrere chromatographische Methoden zur Trennung verschiedener Stoffgemische ausgearbeitet [1, 2]. Kürzlich wurde diese Methode auch zur Trennung radioaktiv markierter Stoffe verwendet [3]. Mit der Methode können laut Literaturangaben [4] selbst Stoffgemische von nur 1—5 µg getrennt werden.

Bei der Fadenchromatographie treten bei der Trennung Adsorption, Dispersion und Ionenaustausch meistens gemeinsam auf, von denen dann — je nach den Versuchsbedingungen — die eine oder die andere Art die führende Rolle einnimmt. Die zahlreichen zu berücksichtigenden Parameter und ihre schwere Reproduzierbarkeit erschweren die eindeutige theoretische Beschreibung. Diesbezügliche theoretische Einzelheiten sind in den Arbeiten von BRENNER u. A. [5], LIGNY u. A. [6] und STEWART [7] zu finden.

Bei der Fadenchromatographie ist die Angabe des auf einen Standard-Stoff bezogenen  $R_f$ -Wertes besonders nötig, da die Feststellung der Stelle der Lösungsmittelfront in vielen Fällen schwierig ist [8, 9].

Der  $R_{f-st.} = \frac{\text{Entfernung des Probenfleckes vom Startpunkt}}{\text{Entfernung des Standardfleckes vom Startpunkt}}$  wird durch gleichzeitige Chromatographie des zu untersuchenden Stoffgemisches und des Standards bestimmt. Es empfiehlt sich, als Standard eine Verbindung zu wählen, deren Struktur einer der zu trennenden Verbindungen nahesteht.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Trennung von substituierten Azobenzolen und Nitrochlorbenzol-Isomeren an verschiedenen trägerfreien und Silikagelträger enthaltenden Fäden studiert.

Die zur Trennung verwendeten Fäden wurden auf einem aus einem Glasstab geformten, 13 cm breiten und 21 cm langen Rahmen mit Einkerbungen an den

gegenüberliegenden Seiten befestigt. Es ist darauf zu achten, daß die Fäden vertikal verlaufen, da eine schräge Stellung Fehler verursachen kann. Die Probe wurde 1 cm vom unteren Rahmenrand entfernt mittels Mikropipette aufgetragen. Chromatographie und Entwicklung erfolgen ähnlich wie bei der Dünnschichtchromatographie. In gewissen Fällen begünstigt das Auftragen einer fluoreszierenden Schicht die Identifizierung der Flecke.

Das Auftragen der verschiedenen Schichten auf die Fäden läßt sich durch Eintauchen in eine mit dem Lösungsmittel bereitete Suspension ermöglichen. Die Kombination des Fadenmaterials und der aufgetragenen Schicht erhöht die Trennungsmöglichkeit.

### *Trennung substituierter Azobenzole*

Art und Zahl der zu den Trennungen verwendeten Fäden sind in Tab. I angegeben.

Es wurden folgende Farbstoffe untersucht: Azobenzol, 4-Methoxyazobenzol, 4-Aminoazobenzol, 4-Hydroxyazobenzol.

*Tabelle I*

Bezeichnung des Fadens	Stoffklasse	Zahl der Elementarfäden
Glas	Glas	150
Diolen	Polyester	40
Dacron	Polyester	60
Trevira	Polyester	200
Viskose	Zellulose	60
Polyamid	Polyamid	80
Polyamid/Polypropylen	Polyamid/Polypropylen	80
Polypropylen	Polypropylen	150

Von den Farbstoffen wurden 0,01 Mol-Lösungen bereitete und davon 0,002 ml ( $\sim 4 \mu\text{g}$ ) auf die Fäden aufgetragen. Als Laufmittel diente 1:1 Benzol-Petroläther-Gemisch. Die Laufzeit war bei sämtlichen Fäden 6 Minuten. Die Identifizierung des Fleckes nach beendetem Lauf ist aufgrund der Eigenfarbe der Farbstoffe möglich. Die einzige Schwierigkeit dieser Chromatographie besteht darin, daß die Stelle der Lösungsmittelfront nicht sichtbar ist und so ein  $R_f$ -Wert nicht berechnet werden kann. Diese Schwierigkeit wäre zu beheben, wenn sich ein mit der Front laufender Farbstoff finden ließe, was jedoch schwer zu verwirklichen ist. Deshalb erweist sich die Angabe des obenerwähnten  $R_f$ -Standard-Wertes als am zweckmäßigsten. Die aus den an verschiedenen trägerfreien Fäden gemessenen Aufstiegshöhen berechneten auf Azobenzol bezogenen  $R_f$ -Standardwerte sind in Tab. II angegeben.

Die substituierten Azobenzole wurden auch an Silikagel enthaltenden Dünnschichten mit 1:1 Benzol-Petroläther-Gemisch als Laufmittel getrennt, wobei für die genannten Farbstoffe folgende  $R_f$ -Werte erhalten wurden: Azobenzol: 0,82; 4-Methoxyazobenzol: 0,66; 4-Aminoazobenzol: 0,17; 4-Hydroxyazobenzol: 0,12.

Aus den verhältnismäßig nahe beieinander liegenden relativen  $R_f$ -Werten der Farbstoffe (Tabelle II) folgt, daß eine einwandfreie Trennung an trägerfreien Fäden nicht erreichbar ist. Propylen- und Diolen-Fäden erwiesen sich als am besten geeignet, besonders zur Trennung des 4-Methoxyazobenzols von anderen Derivaten.

Die Unterschied der von uns bestimmten  $R_f$ -Standard-Werte von den mittels Dünnschichtchromatographie erhaltenen  $R_f$ -Werten ist den verschiedenen Adsorptionseigenschaften und Kapillareigenschaften der Fäden zuzuschreiben.

Tabelle II

Bezeichnung des Fadens	Azobenzol $R_f - st$	4-Methoxy- azobenzol $R_f - st$	4-Hydroxy- azobenzol $R_f - st$	4-Amino- azobenzol $R_f - st$
Glas	1	0,93	0,87	0,95
Diolen	1	1,07	1,48	1,69
Dacron	1	1,38	1,14	0,87
Trevira	1	1,23	1,05	1,16
Viskose	1	0,83	1,14	0,84
Polyamid 66	1	0,97	1,18	1,07
Polypropylen	1	0,61	1,04	0,99
Polyamid-Polypropylen	1	0,84	1,16	0,99

An den aus den meisten Elementarfäden bestehenden Polypropylen- und Polyamid-66-Fäden sind die Aufstiegshöhen am größten und an den aus verhältnismäßig wenig Elementarfäden (40—60) bestehenden Diolen- und Dacron-Fäden am geringsten. Aus Stoffen gleicher Zusammensetzung bestehende Fäden — so Dacron, Diolen und Trevira, die alle Polyester sind — zeigen hinsichtlich der Trennung verschiedenes Verhalten.

Die Trennungsmöglichkeiten der Azobenzole wurde auch an Fäden mit Silikagelträger untersucht. Die an dem Glasstabrahmen befestigten, entsprechend entfetteten Fäden wurden in eine wässrige Silikagelsuspension (65 ml Wasser + 30 g Silikagel) getaucht und 1 Stunde bei 120 °C aktiviert. Das Laufmittel war auch hier 1:1-Benzol-Petroläther-Gemisch. Auf die Fäden wurden 0,002 ml einer 0,01 Mol-Lösung (~4 µg) aufgetragen. Die Laufzeit betrug 20 Minuten.

In dieser Versuchsreihe waren die in Tab. I angeführten. Viskose- und Polypropylen-Fäden nicht verwendbar, da sich keine gleichmäßige Schicht auftragen ließ und die Reproduzierbarkeit von der Dicke und Homogenität der aufgetragenen

Tabelle III

Bezeichnung des Fadens	Azobenzol $R_f - st$	4-Methoxy- azobenzol $R_f - st$	4-Amino- azobenzol $R_f - st$	4-Hydroxy- azobenzol $R_f - st$
Diolen	1	1,43	0,39	0,23
Dacron	1	1,51	0,41	0,19
Trevira	1	1,25	0,08	0,06
Polyamid 66	1	1,22	0,27	0,27
Polyamid-Polypropylen	1	0,70	0,11	0,82

Schicht beeinflusst wird. Tab. III enthält die an mit Silikagel überzogenen Fäden erhaltenen  $R_f$ -auf Azobenzol bezogene Standard-Werte.

Aus Tabelle III ist ersichtlich, daß an den mit Silikagel-Schicht versehenen Fäden die Azobenzole ebensogut trennbar sind, wie mit dem Dünnschichtverfahren, nur ist die Reihenfolge der  $R_f$ -Werte eine andere. Dies zeigt, daß die Grundeigenschaften der Fäden die Trennung bedeutend beeinflussen. Azobenzol, das im Dünnschichtverfahren den höchsten  $R_f$ -Wert hat, steigt nur am Polyamid-Propylenfaden am höchsten; an den übrigen Fäden zeigt 4-Methoxyazobenzol die größte Aufstiegshöhe. Während die materialmäßig gleichartigen Dacron- und Diolen Fäden (beide Polyester) ohne Silikagel-Trägersicht verschiedene Trennungseigenschaften zeigten, waren ihre Aufstiegshöhen mit Silikagelschicht und die relativen  $R_f$ -Werte annähernd gleich und stimmten auch mit den durch Dünnschichtchromatographie erhaltenen Werten überein.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die mit Silikagelträger versehenen Fäden für chromatographische Trennungszwecke ebenso gut geeignet sind, wie die dünnschichtchromatographische Methode, Sie ermöglichen aber auch die Trennung sehr geringer Stoffmengen.

#### *Trennung von ortho- und para-Nitrochlorbenzol-Isomeren an silikagelhaltigen Diolenfäden*

Die Trennung des durch Nitrierung von Chlorbenzol im Fadenreaktor [10] gewonnenen Isomerengemisches wurde fadenchromatographisch durchgeführt.

Da sich in den obigen Versuchen der Diolenfäden für das Auftragen einer gleichmäßigen Silikagelschicht als am besten geeignet erwiesen hatte, haben wir zur Trennung der Nitrochlorbenzol-Isomeren dieses benutzt, wobei verschiedene Laufmittelgemische verwendet wurden.

Die Lokalisierung des Fleckes erfolgte im UV-Licht aufgrund der für Nitro-Verbindungen charakteristischen dunkelbraunen Farbe [11].

Tabelle IV

Bezeichnung des Fadens	Laufmittel	<i>o</i> -Nitrochlorbenzol	<i>p</i> -Nitrochlorbenzol
Diolen	Cyklohexan	1	0,49
Diolen	Cyklohexan mit 5% Formamid	1	0,30
Diolen	Butanol mit 2,5% Essigsäure	1	0,53
Klassische Dünnschicht	Cyklohexan	1	0,86

Die auf den Faden aufgetragene Materialmenge war 0,002 ml einer 0,1 Mol-Lösung. Angewandte Laufmittelgemische: Cyklohexan; Cyklohexan mit 5% Formamid; Butanol mit 2,5% Essigsäure.

Die Stelle der Lösungsmittelfront war auch in diesem Falle nicht zu ermitteln, deshalb sind in Tab. IV. aufgrund der Aufstiegshöhe auf *o*-Nitrochlorbenzol-Standard bezogene  $R_f$ -Werte angegeben.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Nitrochlorbenzol-Isomeren an mit Silikagel überzogenen Diolenfäden in Cyklohexan mit 5% Formamid als Laufmittel gut trennbar sind. Mit Cyklohexan als Laufmittel ist am Faden eine bessere Trennung zu erreichen, als mit der klassischen Dünnschichtchromatographie.

Unsere fadenchromatographischen Untersuchungen beweisen, daß diese Methode bei Benutzung entsprechender Fäden und Laufmittel zur Trennung kleiner Stoffmengen sehr gut anwendbar ist.

#### Literatur

- [1] *Mészáros, L., I. Mészáros*: Fette, Seifen, Anstrichmittel **70**, 486 (1968).
- [2] *Mészáros, L.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel **72**, 870 (1970).
- [3] *Sirokmán, F., E. Köves, M. Szabó, L. Mészáros*: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 183 (1974).
- [4] *Lenk, A. P., H. Gruber*: Mikrochim. Acta (Wien) **1972**, 646.
- [5] *Brenner, M., A. Niederwieser, G. Pataki, A. R. Fahmy*: Experientia **18**, 101 (1962).
- [6] *De Ligny, C. L., A. G. Remisne*: J. Chromatography **33**, 242 (1968).
- [7] *Stewart, G. H.*: Separation Technique in Chemistry and Biochemistry. M. Dekker, New York, 1967.
- [8] *Stahl, E.*: Dünnschicht-Chromatographie. Springer-Verlag, Berlin, 1962.
- [9] *Barrolier, J.*: Naturwissenschaften **48**, 404 (1961).
- [10] *Mészáros, L., F. Sirokmán, S. A. Gilde*: Acta Phys. et Chem. Szeged, Supplementum (im Druck).
- [11] *Hais, I. M., K. Macek*: Handbuch der Papierchromatographie. G. Fischer. Verlag, Jena, 1958.

#### РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЗО-БЕНЗОЛОВ МЕТОДОМ НИТЕВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*М. Сабо, Л. Месарош, Г. Хорват, Ф. Широцман*

Разработан метод нитевой хроматографии для быстрого разделения малых количеств различных веществ. В данной работе изучено разделение замещенных азо-бензолов на нитях без носителей и на нитях покрытых силикагелевым носителем.