

FRITZ MICHEEL und WOLFGANG SCHMINKE

**Darstellung eines  $\beta$ -Aminoäthyl-cellulose-Papiers und seine Verwendung zur chromatographischen Analyse**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 10. Februar 1958)

Cellulosepapier wird mit Äthylenimin zum partiell verätherten  $\beta$ -Aminoäthyl-cellulose-Papier umgesetzt, das sich wegen seiner großen Trennwirkung vorzüglich zur papierchromatographischen Trennung isomerer Carbonsäuren und Phenolderivate, wie *o*-, *m*- und *p*-Phthalsäuren, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzoesäuren, *o*-, *m*- und *p*-Hydroxy-benzoesäuren sowie *o*-, *m*- und *p*-Nitro-phenole, eignet.

Wir beschrieben früher die nach verschiedenen Methoden mit abgewandelten Cellulosepapieren durchgeführten chromatographischen Trennungen isomerer Disubstitutionsprodukte des Benzols<sup>1,2)</sup>, z. B. zweiwertiger Phenole, Kresole, Toluidine, Nitraniline und Phthalsäuren.

Ein basisches Papier, das wir durch Verestern von Cellulosepapier mit Monochlor-essigsäure und anschließende Umsetzung des Halogens mit Dimethylamin herstellten (Dimethylamino-acetyl-cellulose-Papier), war recht umständlich zu gewinnen. Seine Fähigkeit zur Trennung von Säuren war jedoch in vielen Fällen ausreichend gut, z. B. in dem der isomeren Hydroxybenzoesäuren<sup>2)</sup>. Wir haben nunmehr durch Umsetzen von Cellulosepapier mit Äthylenimin<sup>3)</sup> ein  $\beta$ -Aminoäthyl-cellulose-Papier hergestellt, das bis zu 3% Stickstoff enthält. Daraus berechnet sich eine durchschnittliche Besetzung der Hydroxylgruppen von 12%. Das Papier ist gleichmäßig veräthert und

*R<sub>F</sub>*-Werte der getrennten Verbindungsgruppen (aufsteigend)

	<i>R<sub>F</sub></i> -Wert	Lösungsmittelgemisch
Terephthalsäure	0.00	sek.-Butanol/Ameisensäure/Wasser
<i>o</i> -Phthalsäure	0.44	(7.5:1.5:1.0)
Isophthalsäure	0.84	
<i>o</i> -Nitro-benzoesäure	0.17	n-Butanol/Eisessig/Wasser
<i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.71	(4:1:5)
<i>m</i> -Nitro-benzoesäure	0.76	
<i>m</i> -Hydroxy-benzoesäure	0.03	n-Butanol/Eisessig/Wasser
<i>o</i> -Hydroxy-benzoesäure	0.51	(4:1:5)
<i>p</i> -Hydroxy-benzoesäure	0.90	
<i>o</i> -Nitro-phenol	0.43	n-Butanol/Pyridin/Wasser
<i>p</i> -Nitro-phenol	0.59	(3:1:1)
<i>m</i> -Nitro-phenol	0.96	

1) F. MICHEEL und H. SCHWEPPE, Mikrochim. Acta 1954, 53; Angew. Chem. 66, 137 [1954].

2) F. MICHEEL und P. ALBERS, Chem. Ber. 89, 140 [1956].

3) Wir danken den FARBWERKEN HOECHST für die Überlassung des Äthylenimins.

zeigt eine glatte, feste Oberfläche. Wegen der Giftigkeit des Äthylenimins muß seine Zubereitung unter einem gutziehenden Abzuge erfolgen. Das Papier wurde mit hervorragendem Erfolg zur Trennung isomerer Säuren der aromatischen Reihe (deren  $R_F$ -Werte sehr weit auseinander liegen) angewandt. Es wurden so getrennt die 3 isomeren Phthalsäuren, Nitrobenzoesäuren, Hydroxybenzoesäuren und Nitrophenole (s. Tab.). Der Nachweis erfolgt am besten im UV-Licht (254  $m\mu$ ).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *$\beta$ -Aminoäthyl-cellulose-Papier*

Ein Bogen Whatman-Papier Nr. 1 wird in 9 cm breite und 60 cm lange Streifen geschnitten und über Nacht mit einem Gemisch aus Eisessig und Benzolsulfonsäure (200:10) vorbehandelt. Nach 2stdg. Trocknen an der Luft rollt man die vorbehandelten Streifen nacheinander spiralförmig auf und bringt sie in ein 2-l-Einkochglas mit durchbohrtem Deckel und aufgesetztem Rückflußkühler. Sie werden darin 2 Stdn. bei 55° im Thermostaten mit einem Gemisch von 1 l Dioxan, 100 ccm Äthylenimin und 5 Tropfen Überchlorsäure behandelt. Nach dem Abgießen des Gemisches wird das Papier 2 mal mit Methanol und darauf gründlich mit Wasser ausgewaschen. Anschließend wäscht man mit einer 1-proz. Ammoniaklösung und trocknet die Papiere bei 80°. — Das so dargestellte  $\beta$ -Aminoäthyl-cellulose-Papier ist gleichmäßig veräthert und zeigt eine glatte, feste Oberfläche. Der N-Gehalt wurde zu 3 % ermittelt.

Die Trennung der isomeren Phthalsäuren, Hydroxybenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren und Nitrophenole wurde in üblicher Weise aufsteigend ausgeführt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

## FRITZ MICHEEL und WOLFGANG BUSSE

### Über einen Abbau des Serins zu Brenztraubensäure

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 14. Februar 1958)

Das Lacton des *N*-[6-Carboxy-2,4-bis-carbomethoxy-phenyl]-DL-serin-methylesters (II) geht beim Behandeln mit verd. Lauge in hoher Ausbeute in Brenztraubensäure und 1-Amino-benzol-tricarbonsäure-(2.4.6) (Aminotrimessinsäure) (VI) über.

Nach bisherigen Beobachtungen bildet sich aus Serin beim Zersetzen mit Alkali<sup>1)</sup> in geringen Mengen Brenztraubensäure. Bei energischer Einwirkung von Acetanhydrid auf Serin erhielten M. BERGMANN und D. DELIS<sup>2)</sup> 24% Brenztraubensäure

<sup>1)</sup> TH. WIELAND und L. WIRTH, Chem. Ber. **82**, 468 [1949].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **458**, 76 [1927].