

Über die Enantioselektive Adsorption chiraler Azofarbstoffe an Seide, Wolle, Stärke und Cellulose

Gerd Konrad und Hans Musso *

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 22. Juni 1983

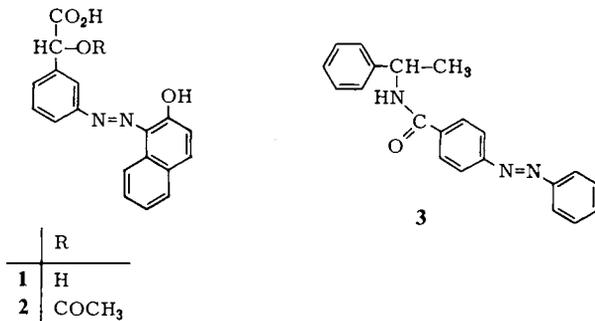
Enantioselective Adsorption of Chiral Azo Dye-stuffs on Silk and Wool as well as Starch and Cellulose

The racemic azo compounds **1** or **2** from diazotised *m*-amino mandelic acid and β -naphthol could not even slightly be resolved by adsorption on wool as it has been reported. On powdered silk and potato starch **2** was resolved partly by chromatography. All attempts with the amide **3** from 1-phenylethylamine and *p*-azobenzene-carboxylic acid have not been successful so far.

Willstätter¹⁾ hat bereits 1904 geäußert, daß die Enantiomeren chiraler Farbstoffe an chiralen Fasern wie Wolle verschieden fest adsorbiert und verschieden leicht wieder abgelöst werden sollten.

Porter und Ihrig²⁾ berichteten 1923 erstmals über eine experimentelle Bestätigung dieser Vorstellung. Der racemische Azofarbstoff **1** aus diazotierter *m*-Aminomandelsäure und β -Naphthol färbt Wolle enantioselektiv, denn sie geben an, in der Flotte das fast reine (–)-drehende Enantiomere beobachtet zu haben. Brode und Adams³⁾ konnten dieses Ergebnis trotz sorgfältiger Prüfung 1926 nicht bestätigen.

Da es lohnend erscheint, alle leicht zugänglichen chiralen polymeren Naturstoffe wie Stärke⁴⁾, Cellulose⁵⁾, Seide und Wolle auf deren Brauchbarkeit als Adsorptionsmittel für die chromatographische Enantiomerentrennung zu prüfen, haben wir diesen Widerspruch zu klären versucht.



Zunächst wurde bei der Synthese von **1** nach der Lit.^{2,3)} festgestellt, daß beim Umkristallisieren des Endproduktes aus Eisessig/Wasser kein einheitliches Produkt erhalten werden kann. Im Dünnschichtchromatogramm erkennt man mit dem Fließmittel Dichlormethan/Eisessig (9:1) stets zwei Flecken. Die schneller wandernde Acetylverbindung **2** wird rein erhalten, wenn man die

Mischung mit Acetanhydrid in Eisessig kocht; den langsamer wandernden Farbstoff **1** bekommt man frei von **2**, indem man mit wäßrigem Kaliumhydroxid hydrolysiert, ansäuert und aus DMSO/H₂O umkristallisiert.

Es war nicht möglich, die Versuche von *Porter* und *Ihrig* zu wiederholen, denn **1** und **2** waren in Eisessig nicht in der angegebenen Konzentration löslich. Mit kalt gesättigter Lösung war an Wolle die adsorbierte Farbstoffmenge so gering, daß keine Konzentrationsabnahme gemessen werden konnte. Nach mehrtägigem Stehenlassen über Wolle zeigte die Lösung tatsächlich einen schwach negativen Drehwert, der aber auch auftrat, wenn Wolle die gleiche Zeit in reinem Eisessig stand. Als besseres Lösungsmittel wurde dann *n*-Propanol genommen. Unter Bedingungen, unter denen ca. 40% des Farbstoffes auf die Wolle zogen, ließ sich in der Flotte keine Drehung messen; bei einer weitgehenden Adsorption eines Enantiomeren müßte ein Drehwert von $[\alpha]_D^{20} \approx 0.028^\circ$ zu beobachten sein. Auch an Cellulose konnte bei Adsorption von 40% kein Effekt gemessen werden; an Seide und Kartoffelstärke wurde zu wenig Farbstoff festgehalten, so daß keine Chance bestand, einen Drehwert zu erkennen.

Bei der Chromatographie der Acetylverbindung **2** an gepulverter Seide in Alkohol wurde in der Spitzenfraktion eindeutig der rechtsdrehende Farbstoff angereichert und in der Endfraktion der linksdrehende.

An Kartoffelstärke brachte die Chromatographie in 0.5 M Citratpuffer mit 10% *n*-Propanol keine klare Trennung, aber in den ersten Fraktionen das reine (+)-Enantiomere mit $[\alpha]_D^{20} \approx 100^\circ$ und im Schwanz etwa -90° , also eine starke Anreicherung des (-)-Enantiomeren.

Ähnliche Versuche mit Cellulosederivaten und mit dem Racemat des chiralen Azobenzolcarbonsäure- α -phenylethylamids **3** brachten keine meßbare Trennung.

Somit scheint nun der eingangs erwähnte Widerspruch aus der Literatur geklärt zu sein. Außerdem zeigen diese Versuche, daß es für die chromatographische Trennung von Enantiomeren nicht günstig ist, diese in Form von Azobenzolderivaten auf der Säule sichtbar zu machen. Durch die Adsorption des nicht chiralen Farbstoffteiles am chiralen Adsorbens tritt nur Schwanzbildung und somit Verschlechterung der Trennung ein. Sperrige Gruppen am Azobenzolteil mögen diesen Nachteil zurückdrängen, machen aber den achiralen Klumpen am zu trennenden Material noch größer.

Herrn Prof. Dr. *H. Zahn*, Aachen, danken wir für die rohe Wolle und Seide. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmp. Kofler-Heiztischmikroskop der Firma Reichert, Wien, IR-Perkin-Elmer 221, Frankfurt; ¹H-NMR: Bruker Cryospec WM 250; MS: CH5 Varian-Atlas; UV und sichtbares Gebiet: Cary-14-Spektrometer; Polarimeter Perkin-Elmer 141, 10-cm-Küvette. Bei der Chromatographie wurde ein UV-Detektor Uvicord S 2138 und ein Fraktionscollector Ultracor II 2070 LKB verwendet.

3-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)mandelsäure (1)^{2,3}: Das nach der Literatur erhaltene Rohprodukt wird mit heißem Wasser gewaschen und nicht aus Eisessig sondern aus DMSO/Wasser umkristallisiert. Ausb. 83%, Schmp. 210–229°C (Zers.). Lit.³) 205–206°C. – IR (KBr): 3510, 3050–2200 (OH), 1720 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.5\text{--}4.5$ breit (2 OH + H₂O), s 5.12 (Benzyl-H), m 6.85–8.57 (10 arom. H), s 15.83 (Phenol-OH, ass.).

C₁₈H₁₄N₂O₄ (322.3) Ber. C 67.08 H 4.38 N 8.67 Gef. C 66.95 H 4.38 N 8.51

O-Acetyl-3-(2-hydroxy-1-naphthylazo)mandelsäure (2): 1.0 g **1** werden in 50 ml Eisessig und 1.5 ml Acetanhydrid 0.5 h unter Rückfluß gekocht, dann wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Chloroform/*n*-Hexan oder Ethanol umkristallisiert; 1.13 g (99%) rote Kristalle vom Schmp. 190–193°C. – IR (KBr): 3300, 3050–2200 breit (OH), 1750 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = s 2.19 (COCH₃), 3.2–3.5 breit (OH, H₂O), s 6.00 (Benzyl-H), m 6.9–8.6 (10 arom. H), s 15.75 (Phenol-OH, ass.).

C₂₀H₁₆N₂O₅ (364.9) Ber. C 65.93 H 4.43 N 7.69 Gef. C 66.19 H 4.33 N 7.46

4-Phenylazo-*N*-(1-phenylethyl)benzamid (3): Zu einer Lösung von 1.05 g (4.30 mmol) 4-Phenylazobenzoylchlorid in 40 ml trockenem Benzol wird eine Lösung von 0.56 g (4.62 mmol) (+)-1-Phenylethylamin und 1.10 g (13.9 mmol) trockenem Pyridin in 10 ml trockenem Benzol langsam zutropft. Das Amid fällt zum Teil als orangeroter, kristalliner Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, mit verd. Salzsäure, NaHCO₃-Lösung sowie Wasser gewaschen und getrocknet. Die benzolische Lösung wird 2mal mit je 20 ml verd. Salzsäure, anschließend mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand gemeinsam mit dem Niederschlag aus CHCl₃/Ethanol umkristallisiert; 1.12 g (79%) orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 199.5°C (ab 195°C Erweichen und Rekrystallisation). [α]_D²⁰ = –121 ± 5° (CH₃OH, c = 1.2).

C₂₁H₁₉N₃O (329.4) Ber. C 76.57 H 5.81 N 12.76

(–) Gef. C 76.80 H 5.79 N 12.54

(+) Gef. C 76.60 H 5.69 N 12.77

rac. Gef. C 76.71 H 5.88 N 12.81

(+)-**3** wurde analog aus (–)-1-Phenylethylamin mit 77% und Schmp. 200°C erhalten. [α]_D²⁰ = +118 ± 5° (CH₃OH, c = 1.3).

rac. **3** wurde durch Umkristallisieren gleicher Mengen (+)- und (–)-**3** aus Chloroform/Ethanol erhalten. Schmp. 203.5°C (ab 195°C Erweichen und Rekrystallisation). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = d 1.64 (CH₃), m 5.32 (Benzyl-H), d 6.37 (NH), m 7.25–7.94 (14 arom. H).

Chromatographie an Kartoffelstärke⁴⁾

Eine Lösung von 11 mg **2** in 1 ml Laufmittel wird auf eine 130 × 2.0-cm-Säule aus Kartoffelstärke⁴⁾ aufgetragen und mit 0.5 M Natriumcitratpuffer pH 7.0 mit 10% *n*-Propanol bei 5 ml/h eluiert. Diese Fließgeschwindigkeit wurde mit einem Überdruck durch eine ca. 2 m hohe Flüssigkeitssäule erreicht. Das Elutionsdiagramm ließ kein zweites Maximum erkennen. Die spezifischen Drehungen [α]_D²⁰ = 100 ± 10° der ersten Fraktionen wurden aus den gemessenen Rotationen α = +0.020–0.030° ± 0.002 und den Extinktionen berechnet. Aus den Spitzenfraktionen wurde der Farbstoff durch Verdünnen mit *n*-Propanol isoliert. Dabei trennt sich das System, der Farbstoff wird aus der *n*-Propanol-Phase kristallisiert erhalten. 1.5 mg vom Schmp. 197–200°C; [α]_D²⁰ = +100 ± 10°.

Im Laufmittel 1.0 M Citratpuffer pH 7.0 mit 13% Ethanol war gerade der Beginn eines zweiten Maximums im Elutionsdiagramm zu erkennen.

Chromatographie an Seidepulver

Kleingeschnittene Rohseide wurde in 100proz. Ameisensäure 5 min gequollen, der Überschuss abgossen, und das Seidengel mit Trockeneis im Mörser kleingestoßen und dann in einer elektrischen Kaffeemühle gemahlen. Das kalte Pulver wurde mit Wasser und Aceton auf der Nutsche gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Siebfraction < 50 µ wurde mit 60proz. Ethanol in eine 57 × 1.1-cm-Säule geschlämmt. Eine Lösung von 80 mg **2** in 2.1 ml *n*-Propanol wurde auf diese Säule aufgetragen und mit 60proz., wäßrigem Ethanol bei 7 ml/h eluiert. Das Elutionsdiagramm zeigt lediglich einen steilen Anstieg und flachen Abfall der Bande. Die einzelnen Eluatfraktionen wurden im Ölpumpenvakuum abgedampft, in 95proz. Ethanol aufgenommen, filtriert

und deren Drehwerte bestimmt. Die spezifischen Drehungen wurden aus den gemessenen Rotationen $\alpha = 0.005 - 0.020^\circ \pm 0.002^\circ$ und den Extinktionen berechnet. Sie lagen in der Spitzenfraktion bei $[\alpha]_D^{20} = +88 \pm 10^\circ$.

- ¹⁾ R. Willstätter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3758 (1904).
- ²⁾ C. W. Porter und H. K. Ihrig, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1990 (1923).
- ³⁾ W. R. Brode und R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2193, 2202 (1926); A. W. Ingersoll und R. Adams, ebenda **44**, 2930 (1922).
- ⁴⁾ H. Musso, Chem. Ber. **91**, 349 (1958); W. Steckelberg, M. Bloch und H. Musso, ebenda **101**, 1599 (1968); H. Hess, G. Burger und H. Musso, Angew. Chem. **90**, 645 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 612 (1978).
- ⁵⁾ G. Hesse und R. Hagel, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 996; A. Mannschreck, A. Eiglsperger und G. Stühler, Chem. Ber. **115**, 1568 (1982).

[212/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1984 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the U.S.: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.