

# CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG STICKSTOFFHALTIGER STOFFE IM SYSTEM GAS-FLÜSSIGKEIT II.\*

## ÜBER DIE TRENNUNG EINIGER PYRROLE

M. ŠAFÁŘ, V. GALÍK und S. LANDA

*Laboratorium für synthetische Treibstoffe,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 25. Januar 1971

Es wurden einige Alkylpyrrole synthetisiert und die relativen spezifischen Elutionsvolumina dieser Verbindungen: Pyrrol, 1-Methyl-, 2-Methyl-, 2,4- und 2,5-Dimethyl-, 2,3,5-Trimethyl-, 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol und 2,3,5-Trimethyl-4-äthylpyrrol an den stationären Phasen Polyäthylenglykol 1500, XE-60, Diäthylenglykolterephthalat und Silikonöl bestimmt. Eine vollkommene Separierung wurde an den stationären Phasen XE-60 und Diäthylenglykolterephthalat durchgeführt. Als Träger der stationären Phasen diente poröser gesinterter Korund.

Das Studium der Zusammensetzung der in Erdöl und Erdölprodukten enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen<sup>2,3</sup> und der bei der Hochdruckhydrierung der grundlegenden stickstoffhaltigen Verbindungstypen an Sulfidkatalysatoren<sup>4,5</sup> ablaufenden Reaktionen erforderte die Ausarbeitung einer geeigneten Analysenmethode. Wegen der Schnelligkeit und Flexibilität richteten wir das Augenmerk auf die Gaschromatographie. Wie wir feststellten, ist die Zahl der Arbeiten, die die Gaschromatographie der Pyrrole behandeln, nicht groß. Bean<sup>6</sup> befaßte sich hauptsächlich mit der chromatographischen Trennung der 2- und 3-Alkylpyrrole. Weitere Autoren<sup>7</sup> konzentrierten sich hauptsächlich auf 1-substituierte Pyrrole bzw. 1-substituierte Alkylpyrrole. Fessenden und Crowe<sup>8</sup> untersuchten die Beziehung zwischen der Stellung der Methylgruppe am Pyrrolkern und der Retentionsreihenfolge. Auch die Arbeiten<sup>9-12</sup> befassen sich mit der gaschromatographischen Analyse von Pyrrol und seiner Homologen.

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Apparatur:* Der mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion ausgestattete Chromatograph war eigener Konstruktion. Zur Registrierung diente der Schreiber EZ-4 (0—1 mV, Laboratorní přístroje, Prag). Als Trägergas gelangte Stickstoff zur Anwendung, und die in ihm enthaltenen Sauerstoffspuren wurden mit Kupfer auf Kieselgur bei 160—170°C entfernt.

*Säulen und Füllungen:* Die Glassäulen in U-Form waren 90 cm lang und von 6 mm lichter Weite; die Stickstoffdurchflußmenge betrug etwa 50 ml pro Minute. Die Temperatur der Glaseinspritzkammer wurde jeweils auf 200°C gehalten. Als Träger wurde gesinterter poröser Korund (Jiskra, Tábor) der Korngröße 60—80 mesh verwendet und als stationäre Phasen XE-60, Carbowax 20 M (Carlo Erba, Mailand), Polyäthylenglykol vom Mol. Gew. 1500 (Lachema, Brno),

\* Als I. Mitteilung gilt die Arbeit in Zit.<sup>1</sup>.

Silikonöl AK 30 000 (Wacker, München) und Diäthylenglykolterephthalat (Institut für die theoretischen Grundlagen der chemischen Technik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag) (Tab. I).

TABELLE I  
Säulenfüllung

Säule	Stationäre Phase	Konzentration Massen-%	Gewicht der Füllung, g
A	Polyäthylenglykol 1 500	2,5	39,8
B	XE-60	2,0	37,5
C	Diäthylenglykolterephthalat	2,5	38,5
D	Carbowax 20M + Silikonöl AK-30.000	0,4 2,5	36,3

*Darstellung der Pyrrole.* Die zur Messung benutzten Substanzen wurden nach Literaturmethoden bereit; die physikalischen Konstanten waren im Einklang mit der zitierten Literatur. Die Siede- und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Pyrrol (Handelspräparat) Sdp. 129—130°C. 2-Methylpyrrol, Sdp. 148—149°C, wurde aus 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrrol<sup>13</sup> durch Verseifen und Decarboxylierung<sup>14</sup> bereit. 2,4-Dimethylpyrrol, Sdp. 63°C/10 Torr, wurde durch Decarboxylierung von 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäure bereit; die Ausgangssäure wurde durch Verseifen ihres Äthylesters erhalten, den man aus Nitrosoacetessigester und Acetessigester mit Zink bereit hatte<sup>14-16</sup>. 2,5-Dimethylpyrrol, Sdp. 68—69°C/12 Torr, wurde aus Acetylaceton und Ammoniumcarbonat bereit<sup>17</sup>. 2,3,5-Trimethylpyrrol, Sdp. 81—82°C/12 Torr, wurde aus 2,3,5-Trimethyl-4-carbäthoxypyrrrol durch Verseifen und Decarboxylieren bereit<sup>18,19</sup>. 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol, Smp. 111—112°C, wurde durch Reduktion von 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäure-äthylester<sup>20</sup> mit Lithiumaluminiumhydrid und 2,3,5-Trimethyl-4-äthylpyrrol, Smp. 68—69°C, durch Reduktion von 2,3,5-Trimethyl-4-acetylpyrrol mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>21</sup> bereit. 1-Methylpyrrol, Sdp. 112—113°C, wurde durch Alkylieren von Pyrrolkalium bereit<sup>22</sup>.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Charakterisierung des chromatographischen Verhaltens der untersuchten Verbindungen wurde das spezifische Retentionsvolumen von Pyrrol berechnet und dieses als die Grundlage für die übrigen Verbindungen gesetzt. Eine Übersicht der spezifischen Retentionsvolumina gibt Tabelle II. Am größten ist das spezifische Retentionsvolumen von Pyrrol an polarem Polyäthylenglykol (Tab. II, Säule A). An dieser stationären Phase kommt es zu intensiven zwischenmolekularen Wechselwirkungen besonders durch Ausbildung von Wasserstoffbindungen zwischen dem Sauerstoffatom der stationären Phase, d.i. dem Elektronendonator, und dem Wasserstoffatom

der N—H-Gruppe des Pyrrols. Dies geht aus dem erheblichen Unterschied des spezifischen Retentionsvolumens von Pyrrol (1,00) und 1-Methylpyrrol (0,16) hervor, der dadurch verursacht wird, daß das Stickstoffatom in 1-Methylpyrrol nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbindungen fähig ist. Die gleiche Retentionsfolge von Pyrrol, 1-Methyl- und 2-Methylpyrrol wurde auch in Arbeit<sup>8</sup> angegeben. In der Größe der sterischen Abschirmung der Methylgruppen in 2,4- und 2,5-Stellung besteht bei Bildung der Wasserstoffbindung mit der stationären Phase kein bedeutsamer Unterschied. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß die Festigkeit der Wasserstoffbindung in 2,4- und 2,5-Dimethylpyrrol, der infrarotspektroskopischen Messung nach, praktisch gleich ist<sup>23</sup>, was bedeutet, daß in den sterischen Anforderungen für die Ausbildung einer Wasserstoffbindung bei den beiden Isomeren kein bedeutender Unterschied besteht. Dadurch läßt sich das übereinstimmende spezifische Retentionsvolumen von 2,4- und 2,5-Dimethylpyrrol an Polyäthylenglykol erklären.

TABELLE II

Relative spezifische Elutionsvolumina von Pyrrol und der Alkylpyrrole

Verbindung	Säule			
	A: 140°C	B: 105°C	C: 115°C	D: 125°C
Pyrrol	1,00	1,00	1,00	1,00
2-Methylpyrrol	1,22	1,71	1,43	1,42
2,4-Dimethylpyrrol	1,54	2,35	1,78	2,17
2,5-Dimethylpyrrol	1,54	2,70	2,09	2,17
2,3,5-Trimethylpyrrol	2,05	3,88	2,83	3,33
2,3,4,5-Tetramethylpyrrol	3,22	6,52	4,57	5,92
2,3,5-Trimethyl-4-äthylpyrrol	4,03	8,36	5,26	8,17
1-Methylpyrrol	0,16	0,35	0,22	0,42
$V_g^0$ von Pyrrol, ml	304	201	198	94
Theor. Böden/m <sup>a</sup>	1 250	1 650	900	1 200

<sup>a</sup> Bestimmt nach Zitation<sup>24</sup> für 2,5-Dimethylpyrrol.

Die vollkommene Separierung der untersuchten Pyrrole wurde an den stationären Phasen XE-60 und Diäthylenglykolterephthalat durchgeführt, wobei Trennung von 2,4- und 2,5-Dimethylpyrrol eintrat. Die polare Nitrilgruppen enthaltende stationäre Phase XE-60 beteiligt sich an der Trennung der Pyrrole durch Sorptionskräfte, einerseits in Form von Wasserstoffbindungen, andererseits in Form der Wechselwirkung der freien Elektronen der stationären Phase mit Pyrrol als deren

Akzeptor. Aus der Natur der Wasserstoffbrücke (kleinere Elektronegativität von N als von O) kann man voraussetzen, daß an XE-60 der Anteil der Wasserstoffbindungen an der Gesamtsorption kleiner ist als an Polyäthylenglykol, was im Einklang mit dem spezifischen Retentionsvolumen von Pyrrol (1,00) und 1-Methylpyrrol (0,39) ist. Wahrscheinlich ist also der größere Anteil der Induktionskräfte der Grund für die Trennung des 2,4- und 2,5-Dimethylpyrrol-Isomerenpaares. Dies läßt sich durch den positiven Induktionseffekt der Methylgruppen in 2- und 5-Stellung erklären, die geeignetere Elektronenstrukturen für die Assoziation mit der stationären Phase bilden als die Methylgruppen in 2- und 4-Stellung. 2,5-Dimethylpyrrol hat somit ein größeres Retentionsvolumen als 2,4-Dimethylpyrrol.

Diese Beobachtungen unterscheiden sich von den Angaben von Bean<sup>6</sup>, der eine umgekehrte Retentionsreihenfolge des 2,4- und 2,5-Dimethylpyrrols angibt. Aus diesem Grund haben wir die Struktur der von uns analysierten 2,4- und 2,5-Dimethylpyrrol-Standardpräparate massen- und infrarotspektroskopisch überprüft und ihre Struktur bestätigt. Die gaschromatographische Analyse dieser isomeren Pyrrole an 4% XE-60 auf silanisiertem Chromosorb G bestätigte wieder die Tatsache, daß 2,5-Dimethylpyrrol ein größeres Retentionsvolumen besitzt als das 2,4-Isomer.

Die Trennfähigkeit von Diäthylenglykolterephthalat entspricht dem Übergewicht der Wechselwirkungskräfte des Induktionstyps, die aus dem erheblichen Gehalt der  $\pi$ -Elektronen im Molekül der stationären Phase resultieren. Die Säule D mit der Silikonphase eignet sich für die Analyse der Pyrrole nach ihrem Siedepunkt.

*Die Autoren danken Dr. Ing. J. Málek, Institut für die theoretischen Grundlagen der chemischen Technik, für die freundliche Überlassung von Diäthylenglykolterephthalat, Dr. V. Kubelka, Technische Hochschule für Chemie, für die Durchführung der Massenanalysen von 2,4- und 2,5-Dimethylpyrrol mit dem Gerät LKB 9000 und Dr. A. Kohoutová für die Aufnahme der IR-Spektren.*

#### LITERATUR

1. Šafář M., Kafka Z., Galik V., Landa S.: Sbornik Vysoké školy chemicko-technologické D 13, 97 (1967).
2. Galik V., Landa S.: Sbornik Vysoké školy chemicko-technologické D 13, 87 (1967).
3. Landa S., Galik V.: *Konferenz über die Chemie und Chemische Verarbeitung des Erdöls und Erdgases*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1968.
4. Landa S., Kafka Z., Galik V., Šafář M.: diese Zeitschrift 34, 3588 (1969).
5. Landa S., Kafka Z., Galik V., Šafář M.: diese Zeitschrift 34, 3967 (1969).
6. Bean G. P.: Anal. Chem. 37, 756 (1965).
7. Kaluza G. A., Martin F.: J. Gas Chromatog. 5, 562 (1967).
8. Fessenden R., Crowe D. F.: J. Org. Chem. 25, 598 (1960).
9. Hinman R. L., Theodoropoulos S.: J. Org. Chem. 28, 3052 (1963).
10. Booth H., Johnson A. W., Johnson F., Langdale-Smith R. A.: J. Chem. Soc. 1963, 650.
11. Griffin C. E., Obrycki R.: J. Org. Chem. 29, 3090 (1964).
12. Golovnja R. V., Mironov G. A., Žuravleva I. L.: Ž. Anal. Chim. 22, 797 (1967).
13. Treibs A., Oit W.: Ann. 615, 156 (1958).
14. Treibs A., Schmidt R.: Ann. 577, 110 (1952).

15. Bond G. R., Harriz C. G.: *Anal. Chem.* 29, 117 (1957).
16. Knorr L.: *Ann.* 236, 290 (1886).
17. Young D. M., Allen C. M. H.: *Org. Syntheses, Coll. Vol. 2*, 219 (1943).
18. Treibs A.: *Ann.* 524, 285 (1936).
19. Hess K., Wissing F., Suchier A.: *Ber.* 48, 1865 (1915).
20. Treibs A., Derra-Scherer H.: *Ann.* 589, 188 (1954).
21. Fischer H., Bartolomaus H.: *Z. Physiol. Chem.* 77, 197 (1912).
22. Hess K., Wissing F.: *Ber.* 47, 1416 (1914).
23. Abraham F. J., Bullock E., Mitra S. S.: *Can J. Chem.* 37, 1859 (1959).
24. Šingliar M.: *Plynová chromatografia v praxi*, S. 66. Slowakischer Verlag für Technische Literatur, Bratislava 1961.

Übersetzt von M. Wichsová.