

Arbeiten zur Chromatographie von Epoxydverbindungen. III¹⁾

Papierchromatographie der Allyläther des 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-2,2

Von H. JAHN und W. SCHÄFER

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Allyläther des 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-2,2 lassen sich auf mit Formamid vorbehandeltem Papier mit Gemischen von Benzin und Chloroform als Fließmittel chromatographieren und mit diazotiertem Benzidin bzw. Kaliumpermanganat nachweisen.

Dieses Verfahren ermöglicht eine laufende Kontrolle des Reaktionsverlaufs bei der präparativen Darstellung des 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-mono- und -diallyläthers sowie eine schnelle und exakte Untersuchung des Reinheitsgrades der Reaktionsprodukte.

Ferner stellt das von uns ausgearbeitete Verfahren eine neue Methode zur Untersuchung der CLAISEN-Umlagerung dar. Es konnte damit festgestellt werden, daß diese Umlagerung beim Diallyläther des 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-2,2 bereits bei 130 °C beginnt.

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über Epoxydverbindungen benötigten wir als Zwischenprodukte die in der Literatur bisher nicht beschriebenen Mono- und Diallyläther des 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-2,2 (Dian). Erst nach Abschluß der experimentellen Arbeiten gelangte uns ein Patent²⁾ zur Kenntnis, nach dem die CLAISEN-Umlagerungsprodukte dieser Äther zur Herstellung ungesättigter Polykarbonate eingesetzt werden.

Die Darstellung der Allyläther des Phenols sowie mehrwertiger Phenole erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung des Phenols mit Allylbromid im alkalischen Medium und anschließende Aufarbeitung durch Vakuumdestillation³⁻⁶⁾. CLAISEN⁴⁾ fand hierbei die nach ihm benannte

¹⁾ II. Mitteilung von W. SCHÄFER, W. NUCK u. H. JAHN, J. prakt. Chem. **11**, 11-19 (1960).

²⁾ DBP 1031965 vom 20. 11. 1958, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

³⁾ HENRY, Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 455 (1881).

⁴⁾ L. CLAISEN, Ann. Chem. **418**, 78 (1919).

⁵⁾ HAHN u. STENNER, Z. physiol. Chem. **181**, 88 (1929).

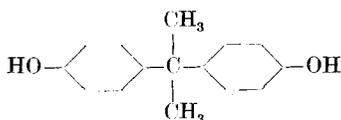
⁶⁾ L. F. FIESER u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2216 (1939).

Umlagerung der Phenylallyläther in die entsprechenden Allylphenole, die unter normalen Bedingungen bei etwa 180 °C beginnt.

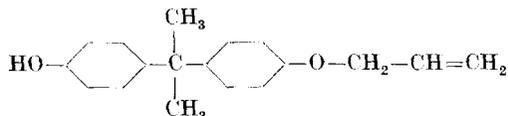
Bei unseren Versuchen zur Darstellung der Mono- und Diallyläther des 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-2,2 zeigte sich, daß nach der Reaktion des Dians mit Allylbromid bei der Aufarbeitung keine definierten Produkte isoliert werden konnten. Es muß angenommen werden, daß bei den erforderlichen Temperaturen (< 180 °C) bereits eine teilweise CLAISEN-Umlagerung eingetreten ist.

Auf Grund dieser Überlegungen werden im Reaktionsprodukt insbesondere nachfolgende Verbindungen vermutet:

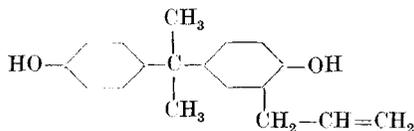
- a) Nicht umgesetztes 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-2,2 (Dian)



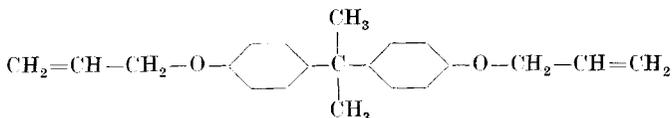
- b) 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-mono-allyläther (DMA)



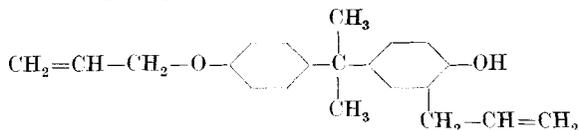
- c) Umgelagerter DMA (DMA-U)



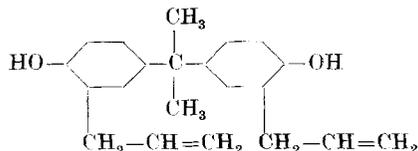
- d) 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-diallyläther (DDA)



- e) Einfach umgelagerter DDA (DDA-U 1)



- f) Doppelt umgelagerter DDA (DDA-U 2)



Eine präparative Trennung dieser Substanzen nach üblichen Methoden, z. B. durch Destillation, sowie eine analytische Charakterisierung des Gemisches erwies sich infolge des ähnlichen Verhaltens und der relativ großen Zahl der möglichen Komponenten als schwierig. Wir entwickelten deshalb ein Verfahren zur papierchromatographischen Identifizierung dieser Verbindungen.

2. Papierchromatographische Untersuchung der Reaktionsgemische

Über die Papierchromatographie von Phenolen und ihren Derivaten liegen bereits zahlreiche Arbeiten vor (Literaturübersicht⁷⁾⁸⁾⁹⁾). Diese Untersuchungen beziehen sich jedoch nur auf ein- und mehrwertige

Phenole, Methylphenole sowie Phenolkarbonsäuren und ähnliche Phenolderivate. Phenoläther, insbesondere Allyläther, sowie deren CLAISEN-Umlagerungsprodukte, wurden bisher nicht chromatographiert.

Unter Berücksichtigung des chemischen Charakters der zu trennenden Verbindungen wurde durch orientierende Versuche gefunden, daß die besten Trennungen derartiger Substanzen auf mit Formamid imprägniertem Papier unter Verwendung von Gemischen von Benzin und Chloroform als Fließmittel erzielt werden. Diese chromatographische Technik hat sich bei den nachstehend beschriebenen Untersuchungen gut bewährt.

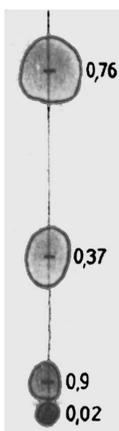


Abb. 1. Papierchromatogramm der Hauptfraktion eines DDA-Ansatzes. Molverhältnis: Dian:Allylbromid:Kaliumkarbonat = 1:2:2; Fließmittel: Benzin:Chloroform = 9:1

Zunächst wurden die nach Umsetzung von Dian mit Allylbromid und anschließender Vakuumdestillation erhaltenen Fraktionen der Papierchromatographie unterworfen. In Abb. 1 ist als typisches Beispiel das Chromatogramm der Hauptfraktion eines solchen Ansatzes dargestellt. Dian verbleibt im angewandten Fließmittel (Benzin: Chloroform = 9:1) am Startpunkt. Da aber keine weiteren definierten Testsubstanzen zur Verfügung standen, war eine Zuordnung der übrigen Flecken zu bestimmten Verbindungen anfänglich nicht möglich.

Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes wurden während der Umsetzung von Dian mit überschüssigem Allylbromid laufend Proben entnommen und sofort chromatographiert (Abb. 2). Dabei wird ein bräunlicher Fleck

⁷⁾ A. GRÜNE, *Chimia* **11**, 173–203, 213–256 (1957).

⁸⁾ J. M. HAYS u. K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Jena 311–341 (1958).

⁹⁾ S. HUDEČEK, *Chem. listy* **49**, 60 (1955).

(mittlerer R_F -Wert 0,44) beobachtet, der nach anfänglicher Verstärkung mit fortschreitender Reaktion schwächer wird und schließlich verschwindet. Gleichzeitig nimmt der Fleck für Dian langsam an Intensität ab und ist schließlich nicht mehr sichtbar. Durch Sprühen mit Kaliumpermanganat wird an der Front eine Substanz festgestellt, die erst nach Verschwinden des Fleckes R_F 0,44 ihre höchste Konzentration erreicht hat und mit diazotiertem Benzidin nicht nachgewiesen werden kann. Da angenommen werden darf, daß bei der Umsetzung von Dian mit Allylbromid als erstes Zwischenprodukt DMA entsteht, kann es sich bei dem Fleck R_F 0,44 nur um DMA und bei dem nur mit Kaliumpermanganat nachweisbaren Fleck R_F 1,0 auf Grund der Farbreaktion nur um DDA handeln.

Nach vollständiger Umsetzung des Dians und des DMA und schonender Entfernung des Allylbromid-Überschusses sowie der Lösungsmittel wurde das Reaktionsprodukt auf 180 °C erhitzt und laufend Proben zur papierchromatographischen Untersuchung der CLAISEN-Umlagerung des DDA entnommen (Abb. 3). Zunächst tritt ein brauner Fleck R_F 0,80 auf, während sich später ein roter Fleck R_F 0,11 zeigt. Der erste Fleck R_F 0,80 muß auf Grund des chemischen Aufbaues der Umlagerungsprodukte dem DDA-U 1 und der Fleck R_F 0,11 dem DDA-U 2 zugeordnet werden. Bei der Umlagerung eines DMA-Ansatzes, der neben DDA noch nicht umgesetztes Dian und DMA enthält (Abb. 4), wird der Fleck am Startpunkt stärker und verschiebt sich sehr wenig nach oben. Durch Erhöhung des Chloroformanteils im

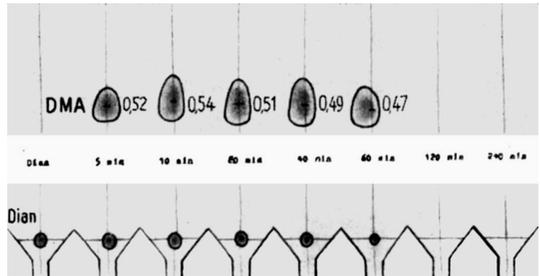


Abb. 2. Papierchromatogramm der einem DDA-Ansatz während der Umsetzung entnommenen Proben. Molverhältnis: Dian:Allylbromid:Kaliumkarbonat = 1:2:2,5; Fließmittel: Benzin:Chloroform = 9:1

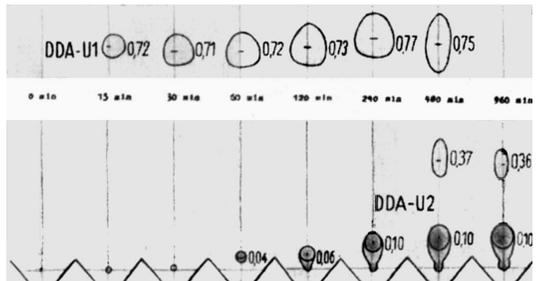


Abb. 3. Papierchromatogramm der CLAISEN-Umlagerung von DDA bei 180 °C. Molverhältnis: Dian:Allylbromid:Kaliumkarbonat = 1:4:2,5; Fließmittel: Benzin:Chloroform = 9:1. Zahlenangaben = Umlagerungsdauer in Minuten

Fließmittel (Benzin: Chloroform = 5:5), erhält man eine Auftrennung des Flecks am Startpunkt in den Dian-Fleck und einen neuen rötlichen Fleck R_F 0,10 (Abb. 5), der offenbar dem DMA-U entspricht.

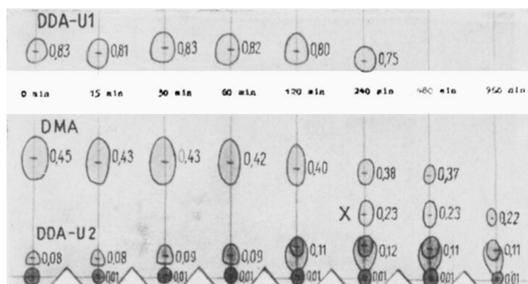


Abb. 4

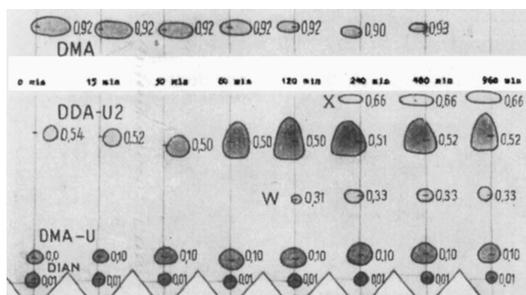


Abb. 5

Abb. 4 und 5. Papierchromatogramm der CLAISEN-Umlagerung eines Gemisches von DDA und DMA bei 180 °C. Molverhältnis: Dian: Allylbromid: Kaliumkarbonat = 1:1:1; Zahlenangaben = Umlagerungsdauer in Minuten. Abb. 4. Fließmittel: Benzin: Chloroform = 9:1. Abb. 5. Fließmittel: Benzin: Chloroform = 5:5

Bei fast allen untersuchten Verbindungen, insbesondere aber bei DDA-U 2, zeigt sich eine Abhängigkeit des R_F -Wertes von der Konzentration. Außerdem wird der R_F -Wert oft von den daneben liegenden Substanzen beeinflusst. Ferner üben bei imprägnierten Papieren bekanntlich die Kammer-sättigung und die Reinheit der verwendeten Imprägnierlösung einen starken Einfluß auf die R_F -Werte aus. Deshalb waren von vornherein keine gut reproduzierbaren R_F -Werte zu erwarten und es ist zweckmäßig, stets ein Gemisch der in Frage kommenden Substanzen als Leitchromatogramm zu verwenden. Die in Tab. 1 zusammengestellten R_F -Werte sind Mittelwerte aus zahlreichen Chromato-

grammen, wobei die Schwankungsbreite etwa $\pm 0,08$ beträgt. Die Reihenfolge dieser R_F -Werte entspricht den Erwartungen auf Grund des chemischen Charakters dieser Verbindungen (Gehalt an Hydroxy-, Allyläther- und Allyl-Gruppen).

Neben den vermuteten Verbindungen treten bei langer Umlagerungsdauer, hohen Umlagerungstemperaturen sowie in den höheren Fraktionen und im Rückstand der Hochvakuumdestillation einige Verbindungen auf, die mit diazotiertem Benzidin reagieren. Es handelt sich hierbei um die mit W, X, Y und Z (Abb. 4–7, Tab. 1) bezeichneten bisher nicht näher identifizierten Flecken.

3. Folgerungen für die Darstellung der Allyläther des 4,4'-Dioxydiphenyl-propan-2,2

Die experimentellen Bedingungen der Reaktion zwischen Dian und Allylbromid wurden systematisch variiert, und die Reaktionsprodukte zur Beurteilung des Reinheitsgrades der Papierchromatographie unterworfen. Dabei zeigte sich, daß die einzelnen Fraktionen der Hochvakuumdestillation stets ein Gemisch mehrerer Komponenten darstellen. Selbst bei sehr sorgfältig ausgeführter Destillation tritt die CLAISEN-Umlagerung des reinen DDA bereits teilweise ein.

Nach Hochvakuumdestillation des unter optimalen Bedingungen (Molverhältnis Dian:Allylbromid = 1:4) hergestellten fast reinen DDA bestehen, wie aus der Siedeanalyse (Tab. 2) und den Chromatogrammen der Fraktionen (Abb. 6) ersichtlich ist, auch die am niedrigsten siedenden Fraktionen nicht aus reinem DDA, sondern enthalten geringe Mengen

Tabelle 1
Mittlere R_F -Werte

Substanz	Fließmittel Benzin—Chloroform—Gemisch	
	Verhältnis 9:1	Verhältnis 5:5
DDA	1,00	1,00
DDA-U 1	0,80 ± 0,08	1,00
DMA	0,44 ± 0,08	0,92
DDA-U 2	0,12 ± 0,08	0,50 ± 0,02
DMA-U	0,01	0,10 ± 0,01
Dian	0,00	0,01
W*)	—	0,31—0,33
X*)	0,22—0,27	0,66
Y*)	0,38—0,49	—
Z*)	0,54—0,70	—

*) Nicht identifizierte Nebenprodukte.

Tabelle 2

Eigenschaften der Fraktionen der Hochvakuumdestillation eines DDA-Ansatzes (siehe Abb. 6)

Molverhältnis: Dian:Allylbromid:Kaliumkarbonat = 1:4:2,5

Kondensationsdauer: 70 + 120 Minuten

Rohprodukt: fast reiner DDA

Zur Destillation eingesetzte Menge Rohprodukt: 80 g

Destillationsdauer: insgesamt 202 Minuten

Fraktion	p (Torr)	Kp. (°C)	Sumpftemp. (°C)	n_D^{20}	Menge	
					g	%
Vorlauf	$5 \cdot 10^{-1}$	bis 155	bis 175	1,5418	2	2,5
1	$1 \cdot 10^{-3}$	156—157	175	1,5654	25	31,3
2	$1 \cdot 10^{-3}$	158—160	175—177	1,5663	15	18,8
3	$1 \cdot 10^{-3}$	160—162	177—179	1,5669	14	17,5
4	$1 \cdot 10^{-3}$	163	179—181	1,5680	13	16,3
5	$1 \cdot 10^{-3}$	164	181—207	1,5707	8	16,0
Rückstand	—	—	—	—	3	3,6

DDA-U 1. Der Anteil an DDA-U 1 wurde von uns auf Grund der Fleckengröße und -intensität zu etwa 5% geschätzt.

Wir untersuchten ferner die Abhängigkeit der CLAISEN-Umlagerung des DDA von der Temperatur durch jeweils zweistündige Lagerung unter

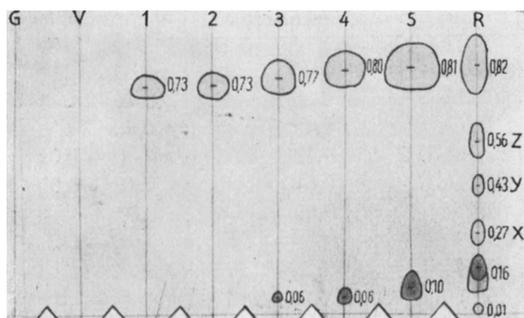


Abb. 6. Papierchromatogramm der Fraktionen der Hochvakuumdestillation eines DDA-Ansatzes (siehe Tab. 2). Molverhältnis: Dian:Allylbromid:Kaliumkarbonat = 1:4:2,5; Fließmittel: Benzin:Chloroform = 9:1; G = Rohprodukt; V = Vorlauf; 1 bis 5 = 1. bis 5. Fraktion; R = Destillationsrückstand

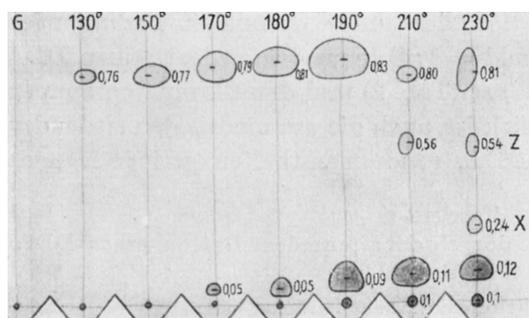


Abb. 7. Papierchromatogramm der CLAISEN-Umlagerung von DDA in Abhängigkeit von der Umlagerungstemperatur (Umlagerungsdauer 2 Stunden). Molverhältnis: Dian:Allylbromid:Kaliumkarbonat = 1:4:2,5; Fließmittel: Benzin:Chloroform = 9:1; Zahlenangaben = Umlagerungstemperatur (°C); G = Rohprodukt

Wärmeeinwirkung und anschließende Papierchromatographie (Abb. 7). Dabei wurde festgestellt, daß die Umlagerung im Gegensatz zu den Literaturangaben (180 °C⁴) schon bei 130 °C beginnt.

Für die Reindarstellung des DDA ist aus diesen Untersuchungen zu folgern, daß eine längere Einwirkung von Temperaturen über 130 °C möglichst vermieden werden muß und erforderlichenfalls andere nicht destillative Reinigungsmethoden anzuwenden sind. Dies gilt in noch stärkerem Maße für den DMA, da trotz Wahl entsprechender Mengenverhältnisse immer DDA und nicht umgesetztes Dian vorliegen und die CLAISEN-Umlagerung bei der Hochvakuumdestillation, bedingt durch den höheren Siedepunkt des DMA, in noch größerem Umfang eintritt.

4. Experimenteller Teil¹⁰⁾

4.1 Papierchromatographie

4.11 Vorbehandlung des Papiers

Papier: Schleicher und Schüll (SuS) 2043 b Mgl bzw. 2043 b M. SuS 2043 b M zeigt im Gegensatz zu SuS 2043 b Mgl bei der Identifizierung geringere Untergrundfärbung und konzentriertere Wiedergabe der Flecken.

¹⁰⁾ Unter Mitarbeit von O. QUAST im Rahmen seiner Ingenieurarbeit.

Chemikalien: Formamid für wissenschaftliche Zwecke (VEB Feinchemie Eisenach) bzw. Formamid technisch, zweimal destilliert, $K_{p.25}$ 116 bis 118 °C. Azeton reinst $K_{p.760}$ 56 bis 58 °C (VEB Berlin-Chemie). Die Reinheit des Formamids hat starken Einfluß auf den R_F -Wert und die Form der Flecken.

Das Papier wird vor dem Auftragen der Substanz 15 Minuten in eine 25proz. Lösung von Formamid in Azeton getaucht, leicht zwischen Filterpapier abgepreßt und 15 Minuten an Luft getrocknet. Es ist zweckmäßig, die Formamid-Azeton-Lösung erst nach etwa dreitägigem Stehenlassen (Reifezeit) erstmalig zum Imprägnieren zu verwenden.

4.12 Auftragen der Substanzen und Entwickeln

Die Substanzen werden als etwa 0,1-molare Lösungen in Azeton (etwa 0,001 ml, d. h. 30 μ g) aufgetragen. Das Papier ist entsprechend den Angaben von REINDEL und HOPPE¹¹⁾ am unteren Ende zipfelförmig zugeschnitten. Es wird jeweils 1 Stunde aufsteigend in dem Chroma-Entwicklungsgerät des VEB Glaswerke Ilmenau chromatographiert (Laufstrecke 12 bis 14 cm).

Mit Benzin-Chloroform 9:1 gelingt eine Auftrennung von DDA-U 1, DMA und DDA-U 2 (in der angegebenen Reihenfolge mit sinkenden R_F -Werten), mit Benzin-Chloroform 5:5 von DDA-U 2 und DMA-U. DDA wandert in beiden Fließmitteln mit der Front und Dian verbleibt praktisch am Startpunkt. Sowohl reines Zyklohexan als auch dessen Mischungen mit Chloroform ergeben neben zu hohen R_F -Werten immer starke Schwanzbildung, während n-Hexan sowie Benzin (K_p 50–60 °C) allein und in Mischung mit Chloroform nicht zur Schwanzbildung neigen.

4.13 Identifizierung der Substanzen

Alle in Frage kommenden Substanzen außer DDA lassen sich durch Sprühen mit diazotiertem Benzidin nachweisen. Es werden gleiche Volumina

- a) einer Lösung von 0,36 g Benzidin in 100 ml 0,5 HCl,
- b) einer 5proz. wäßrigen Natriumnitritlösung,
- c) einer 5proz. wäßrigen Harnstofflösung

gemischt und nach 5 Minuten mit Wasser auf das siebenfache Volumen verdünnt. Nach dem Sprühen des Chromatogramms mit dieser Lösung wird es durch Sprühen mit einer 20proz. wäßrigen Natriumkarbonatlösung alkalisch gemacht. Die entstehenden Azofarbstoffe sind beständig.

Die Nachweisgrenzen mit diazotiertem Benzidin betragen:

- für DDA-U 1 und DMA etwa 1 bis 2 μ g ($5 \cdot 10^{-9}$ Mol);
- für DMA-U und DDA-U 2 etwa 0,1 bis 0,2 μ g ($5 \cdot 10^{-10}$ Mol).

DDA wird durch schwaches Sprühen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, die durch Mischung gleicher Volumina

- a) einer 1proz. wäßrigen Kaliumpermanganatlösung,
- b) einer 1proz. wäßrigen Natriumkarbonatlösung

hergestellt wird, nachgewiesen. Die gelben Flecken auf violetterm Grund sind sofort zu markieren, da sich das Chromatogramm in etwa 1 Minute braun bis dunkelgrau färbt. Im allgemeinen wird auf die Identifizierung von DDA verzichtet.

¹¹⁾ F. REINDEL u. W. HOPPE, Naturwiss. 40, 245 (1953).

4.2 Präparative Arbeiten

4.21 Darstellung des DDA

1 Mol Dian wird in 400 ml Zyklohexanon gelöst, mit 2,5 Mol wasserfreiem Kaliumkarbonat versetzt und unter lebhaftem Rühren bei 140 °C im Verlauf von 1 Stunde 4 Mol Allylbromid zugegeben. Nach etwa vierstündiger Nachreaktion bei 100 °C wird das heiße Reaktionsgemisch mit Wasser durchgerührt, die ölige Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die wäßrige Schicht wird mit Schwefelsäure bis p_H 1 bis 2 angesäuert, dreimal mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherextrakt ebenfalls mit Natriumsulfat getrocknet und mit der öligen Schicht vereinigt. Aus der so erhaltenen Reaktionslösung werden Äther, Zyklohexanon und Allylbromid bei Wasserstrahlvakuum bis zu einer Sumpftemperatur von 150 °C abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt wird der fraktionierten Destillation im Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Torr) unterworfen (Tab. 2, Abb. 6).

4.22 Darstellung des DMA

Die Ausgangsstoffe Dian, Allylbromid und Kaliumkarbonat werden im Molverhältnis 1:1:1 eingesetzt. Im übrigen verläuft die Reaktion analog der Darstellung des DDA.

4.23 Untersuchung der CLAISEN-Umlagerung der Allyläther

Um den Einfluß der Dauer der Wärmebeanspruchung zu untersuchen, werden 10 g des Rohprodukts im Ölbad auf 180 °C erhitzt und nach 15, 30, 60, 120, 240, 480 und 960 Minuten Proben von je 0,3 ml entnommen, in 10 ml Azeton gelöst und chromatographiert (Abb. 3–5).

Zur Feststellung des Einflusses der Umlagerungstemperatur werden Proben von je 0,5 g des Rohprodukts im Ölbad auf 130 °C, 150 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 210 °C und 230 °C jeweils 2 Stunden erwärmt und anschließend chromatographiert (Abb. 7).

Berlin, Institut für Kunststoffe, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1960.