

IDENTIFIZIERUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN\*  
XL. MITTEILUNG. CHROMATOGRAPHISCHE METHODEN ZUR  
ANALYSE DER GEMISCHE VON ALKYLIERTEN PHENOLEN

JIRÍ GASPARIČ, JAROMÍR PETRÁNEK\*\* UND JIRÍ BORECKÝ  
*Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 12. September 1960)

In unserem Laboratorium wurden wir vor das Problem gestellt, komplizierte Gemische, die bei der Alkylierung verschiedener Phenole mit Isobutylene oder Diisobutylene resultieren, qualitativ und quantitativ zu analysieren. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns dreier chromatographischer Methoden und zwar der Papierchromatographie, der Säulenchromatographie auf Polyamidpulver und der Gasflüssigkeit-Chromatographie.

Alle in dieser Arbeit studierten Phenole wurden in unserem Institut dargestellt, durch Destillation oder Kristallisation gereinigt und standen uns als analysenreine Produkte, deren Identität mittels Elementaranalyse und auf Grund der physikalischen Eigenschaften geprüft wurde<sup>1,2</sup>, zur Verfügung. Das Nonyl- und Dodecylphenol waren Produkte der Firma Imperial Chemical Industries, Ltd., Billingham, Durham, England.

PAPIERCHROMATOGRAPHIE

*Lösungsmittelsysteme*

Zur papierchromatographischen Identifizierung einwertiger Phenole wurden bereits mehrere Methoden vorgeschlagen<sup>3-5</sup>. Wir machten zur Auftrennung alkylierter Phenole von der Chromatographie auf mit Dimethylformamid, Formamid oder Paraffinöl imprägnierten Papieren Gebrauch. Es hat sich gezeigt, dass für die mono- und di-*tert.*-butylierten, bzw. mono-*tert.*-octylierten einwertigen Phenole das Lösungsmittelsystem Dimethylformamid/Hexan geeignet ist, für die höher alkylierten ist es vorteilhafter die Chromatographie auf umgekehrten Phasen im Lösungsmittelsystem Paraffinöl/Methanol, bzw. Methanol-Wasser anzuwenden, wie es aus der Tabelle I ersichtlich ist. Für die Abkömmlinge des Brenzcatechins erwiesen sich als die geeignetsten die Systeme Formamid/Benzol, bzw. Benzol-Chloroform 1:1 (Tabelle II).

In anderen Mitteilungen<sup>6,7</sup> zeigen wir, dass im Falle der Chromatographie auf imprägnierten Papieren die Flecken auf den Chromatogrammen einerseits durch Änderung des Imprägnierungsgrades, andererseits durch Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase beliebig verschoben werden können. In der Tabelle I

\* XXXIX. Mitteilung: *Mikrochim. Acta*, (1961) 96.

\*\* Neue Anschrift: Institut für makromolekulare Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, Tschechoslowakei.

TABELLE II

 $R_F$ -WERTE DER EINSWERDIGEN ALKYLIERTEN PHENOLE

Phenol	Lösungsmittelsystem*						Farbe der Flecken**		
	I	III	III	IV	V	VI	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B
Phenol	0.06	0.04	0.03	—	—	—	G	WR	G
4-tert.-Butylphenol	0.26	0.17	0.10	—	—	—	OG	RW	RO
2-tert.-Butylphenol	0.40	0.29	0.17	—	—	—	OG	BN	RW
2,4-Di-tert.-butylphenol	0.70	0.65	0.45	0.36	0.74	0.81	RO	RO	G
2,4,6-Tri-tert.-butylphenol	0.96	0.95	0.90	0.80	0.88	0.45	—	—	—
4-tert.-Octylphenol	0.57	0.52	0.29	0.61	0.83	0.81	OKG	OKG	G
2-tert.-Octylphenol	0.70	0.65	0.45	—	—	—	G	Bl	RW
Dioctylphenol	0.88	0.93	0.90	0.81	0.19	0.67	RO	RO	G
Nonylphenol	—	0.54	—	0.41	0.77	0.82	—	—	—
Dodecylphenol	—	—	—	0.13	0.61	0.76	G	RW	G
2-Methylphenol	0.13	0.08	0.05	—	—	—	G	V	O
4-tert.-Butyl-2-methylphenol	0.43	0.34	0.18	—	—	—	OG	BN	RW
6-tert.-Butyl-2-methylphenol	0.61	0.56	0.30	0.46	0.71	0.77	OG	Bl	RO
4,6-Di-tert.-butyl-2-methylphenol	0.90	0.83	0.70	0.10	0.45	0.73	—	—	—
3-Methylphenol	0.09	0.05	0.04	—	—	—	G	RW	GO
x-tert.-Butyl-3-methylphenol	0.51	0.45	0.25	0.66	0.83	0.81	O	V	O
4-Methylphenol	0.09	0.05	0.04	—	—	—	OKG	V	RO
2-tert.-Butyl-4-methylphenol	0.52	0.46	0.25	0.68	0.83	0.79	GO	O	G
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0.94	0.91	0.82	0.02	0.13	0.48	—	—	—
3,4-Xylenol	0.11	0.07	0.05	—	—	—	RO	V	O
x-tert.-Octyl-3,4-xylenol	0.77	0.76	0.55	0.12	0.54	0.77	RO	RO	G
Cumylphenol	0.14	0.08	0.04	—	—	—	G	WR	OG
x-tert.-Octylcumylphenol	0.77	0.75	0.59	0.04	0.45	0.75	RO	BN	G
2-Naphthol	0.04	0.02	0.01	—	—	—	O	O	O
1-tert.-Octyl-2-naphthol	0.45	0.37	0.20	0.35	0.73	0.77	RO	RO	O
4-Phenylphenol	0.06	0.03	0.02	—	—	—	—	—	—

\* I = 25% Dimethylformamid/Hexan. III = 35%, Dimethylformamid/Hexan. III = 50% Dimethylformamid/Hexan. IV = Paraffinöl/Methanol-Wasser (3:2). V = Paraffinöl/Methanol-Wasser (4:1). VI = Paraffinöl/Methanol.

\*\* A = Sichtbarmachung mittels diazotiertes *o*-Chlor-*p*-nitroanilin, A<sub>1</sub> vor und A<sub>2</sub> nach dem Besprühen mit 0.1 N NaOH. B = Sichtbarmachung mittels diazotierte Sulfanilsäure.

(G = gelb; O = orangefarben; R = rot; WR = weinrot; V = violett; Bl = blau; Ok = ocker.)

wird am Beispiele des Lösungsmittelsystems Dimethylformamid/Hexan gezeigt, wie durch steigenden Imprägnierungsgrad die  $R_F$ -Werte herabgesetzt werden können. Bei Anwendung der mit Formamid imprägnierten Papiere für die Auftrennung der Brenzcatechinderivate können die  $R_F$ -Werte durch Steigerung der Polarität (Hexan  $\rightarrow$  Benzol  $\rightarrow$  Chloroform) vergrößert werden (Tabelle III). Macht man von der Chromatographie auf umgekehrtem Phasen Gebrauch und wendet das Lösungsmittelsystem Paraffinöl/Methanol-Wasser an, ist es möglich durch Wasserzugabe zum Fließmittel die  $R_F$ -Werte zu vermindern.

Wie wir in einer folgenden Mitteilung<sup>7</sup> eingehender berichten, wird bei Anwendung der Chromatographie auf imprägniertem Papierem eine grössere Schwankung

TABELLE II

 $R_F$ -WERTE DER BRENZCATECHINDERIVATE AUF MIT FORMAMID IMPRÄGNIERTEN PAPIEREN

Derivat	Mobile Phase*		
	I	II	III
Brenzcatechin	0.02	0.03	0.03
4- <i>tert.</i> -Butylbrenzcatechin	0.16	0.29	0.36
4- <i>tert.</i> -Octylbrenzcatechin	0.62	0.75	0.79
4,5-Di- <i>tert.</i> -butylbrenzcatechin	0.89	0.91	0.92
4,6-Di- <i>tert.</i> -butylbrenzcatechin	0.89	0.91	0.92

\* I = Hexan-Benzol (2:1). II = Benzol. III = Benzol-Chloroform (1:1).

der  $R_F$ -Werte beobachtet. Im Falle des Dimethylformamids wird es u.a. durch bestimmte Flüchtigkeit des Dimethylformamids während des Trocknen der Papierstreifen bei der Imprägnierung verursacht. Es muss also betont werden, dass das Trocknen der Zimmertemperatur angepasst werden soll und im Sommer die Zeit von 10 Minuten nicht überschreiten darf. Die Schwankungen der  $R_F$ -Werte beeinflussen jedoch nicht die Qualität der Trennung, da die  $R_F$ -Werte aller chromatographierter Verbindungen in einer Richtung verschoben werden.

### Sichtbarmachung

Die Sichtbarmachung der Flecken erfolgte durch Besprühen mit einer Eisen(III)-ferricyanidlösung<sup>8</sup>, wodurch alle chromatographierten Phenole entdeckt werden konnten. Sie erschienen als intensiv blaue Flecken auf hellgelbem Hintergrund und wurden durch Eintauchen des Chromatogramms in Chlorwasserstoffsäure und nachträgliches Auswaschen in fließendem Wasser stabilisiert, sodass sie als blaue Flecken auf weissem bis hellblauem Hintergrund erschienen. Für die *o*-substituierten Derivate war eine grünblaue Farbe der Flecken charakteristisch. Für die Derivate der einwertigen Phenole konnten wir noch weitere Sprühreagenzien anwenden: diazotierte Sulfanilsäure<sup>3</sup> und diazotiertes *o*-Chlor-*p*-nitroanilin; auf diese Weise wurden jedoch die Phenole mit allen drei besetzten 2,4,6-Stellungen nicht entdeckt. Die Farben der Flecken sind in der Tabelle I angeführt. Zur Sichtbarmachung der Brenzcatechine war auch ammoniakalische Silbernitratlösung<sup>3</sup> geeignet. Hierbei werden schwarze Flecken auf weissem Hintergrund gebildet, die durch blosses Auswaschen des Chromatogramms in fließendem Wasser stabilisiert werden konnten.

### Quantitative Analyse

Die quantitative Erfassung der einwertigen Phenole führten wir auf die Weise durch, dass wir nach Eluierung die chromatographierten Verbindungen kolorimetrisch mit Hilfe der Reaktion mit diazotiertem *o*-Chlor-*p*-nitroanilin bestimmten. Dieser Methode wird eine separate Mitteilung gewidmet<sup>9</sup>.

*Bereitung der Chromatogramme*

Alle Versuche wurden mit Whatmanpapier Nr. 3 durchgeführt. Streifen von  $45 \times 13$  cm wurden durch eine 50%, 35%, oder 25% benzolische Dimethylformamidlösung, oder 20% äthanolische Formamidlösung oder 10% Paraffinlösung in Hexan gezogen und 5–15 Minuten lang durch Aufhängen (das Ende des Streifens mit der Startlinie hängt nach Unten—siehe Lit.<sup>7</sup>) bei Zimmertemperatur getrocknet. Die chromatographierten Verbindungen wurden auf die beschriebene Weise vorbehandelten Papiere in Form 0,5–2% benzolischer oder äthanolischer Lösungen ( $2-6 \mu\text{l}$ ) aufgetragen und die Chromatogramme unter Anwendung laufender chromatographischer Ausrüstung absteigend entwickelt. Nach Beendigung der Entwicklung wurden die Chromatogramme an der Luft getrocknet und dann mit Sprühreagenzien besprüht.

Die Sichtbarmachung mittels der Reaktion mit Eisen(III)-ferricyanid erfolgte auf bekannte Weise durch Besprühen mit einem Gemisch von gleichen Teilen einer 15% Eisen(III)-chloridlösung und 1% Kaliumferricyanidlösung. Nachdem die Flecken der Phenole erschienen wurde, das Chromatogram durch verdünnte HCl (1:1) gezogen und 15 Minuten in fließendem Wasser gewaschen.

Die Sichtbarmachung mittels diazotiertes *o*-Chlor-*p*-nitroanilin wurde auf folgende Weise durchgeführt: Das Chromatogram wurde mit einer 0.1% Lösung des stabilisierten Diazosalzes in Wasser, dessen pH durch Zugabe von einigen Tropfen konz. HCl auf 2–3 gebracht wurde, besprüht. Nachträglich wurde noch mit einer 0.1 N NaOH-Lösung besprüht. Das stabilisierte Diazosalz wurde nach HEINRICH UND SCHILLER<sup>10</sup> hergestellt, nur wurde statt 1-Naphthalinsulfonsäure die 1,5-Disulfonsäure angewendet.

Die Sichtbarmachung mit diazotierter Sulfanilsäure wurde auf bekannte Weise durchgeführt<sup>11</sup>.

*Chromatographisches Verhalten und Struktur*

Den erhaltenen Resultaten konnten folgende Beziehungen zwischen der Konstitution und dem Verhalten bei der Papierchromatographie entnommen werden. Im Falle der polaren stationären Phase (Dimethylformamid, Formamid) ist das Verhalten der Phenole einerseits von der Anzahl der OH-Gruppen, andererseits von der Kohlenstoffatomanzahl der Alkyle und von ihrer Stellung zu der OH-Gruppe abhängig. Die zweiwertigen Phenole werden, wahrscheinlich auf Grund der grösseren Möglichkeit intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit der stationären Phase zu bilden, von der stationären Phase viel mehr festgehalten, als die einwertigen. Deshalb müssen zur Chromatographie der zweiwertigen Phenole Fließmittel von grösserer Polarität Anwendung finden. Die  $R_F$ -Werte der alkylierten Phenole vergrössern sich in der Reihe Phenol, 4-Methylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 4-*tert*-Butylphenol und 4-*tert*-Octylphenol. Die Substitution in *o*-Stellung verursacht ein grösseres Anwachsen der  $R_F$ -Werte, als die *p*-Substitution, sodass die *o*-Isomeren immer höhere  $R_F$ -Werte aufweisen. Bei der *o*-Substitution kommt der Einfluss der *tert*-Butylgruppe deutlicher zum Ausdruck als der Einfluss der Methylgruppe. Deswegen hat das 2-*tert*-Butyl-4-methylphenol einen grösseren  $R_F$ -Wert als das isomere 4-*tert*-Butyl-2-methylphenol,

und das 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol einen grösseren  $R_F$ -Wert als das isomere 4,6-Di-*tert.*-butyl-2-methylphenol. Wahrscheinlich wird durch sterische Faktoren die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe und der stationären Phase verhindert. Dementsprechend hat *o-tert.*-Octylphenol denselben  $R_F$ -Wert wie das 2,4-Di-*tert.*-butylphenol. Beide Phenole haben dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen und bei beiden kommen dieselben sterischen Hindernisse in Frage.

Auf umgekehrten Phasen sind die Verhältnisse ganz umgekehrt.

Auf Grund dieser Beziehungen war es möglich dem chromatographischen Verhalten nach bei der bisher als *x-tert.*-Butyl-3-methylphenol bezeichneten Verbindung den Beweis zu erbringen, dass die *tert.*-Butylgruppe in die *o*-Stellung eingetreten ist. Dieses Derivat hat nämlich denselben  $R_F$ -Wert wie das isomere 2-*tert.*-Butyl-4-methylphenol. Würde ein 4-*tert.*-Butyl-3-methylphenol vorliegen, würde es einen grösseren  $R_F$ -Wert als 4-*tert.*-Butylphenol und einen kleineren als 4-*tert.*-Butyl-2-methylphenol aufweisen. Diese dem papierchromatographischen Verhalten entnommene Tatsache stimmt mit den Erfahrungen bei der Gaschromatographie (siehe weiter) überein.

#### SÄULENCHROMATOGRAPHIE AUF POLYAMIDPULVER

Zur quantitativen Auftrennung und kolorimetrischen Bestimmung der Brenzcatechinabkömmlinge versuchten wir auch die Chromatographie auf Polyamidpulversäulen<sup>11</sup> anzuwenden, deren Eignung für die Chromatographie der Phenole schon bestätigt wurde<sup>12,13</sup>. Wir benützten zu diesem Zwecke ein Polyamidpulver inländischer Herkunft (Severočeské chemické závody, n.p. Lovosice, Závod Rudník u Vrchlabí), von dem der Anteil mit der Korngrösse 40–100  $\mu$  in die Kolonnen, und zwar in Form einer Suspension in wässrigem Äthanol (1 T. Äthanol: 5 T. Wasser),

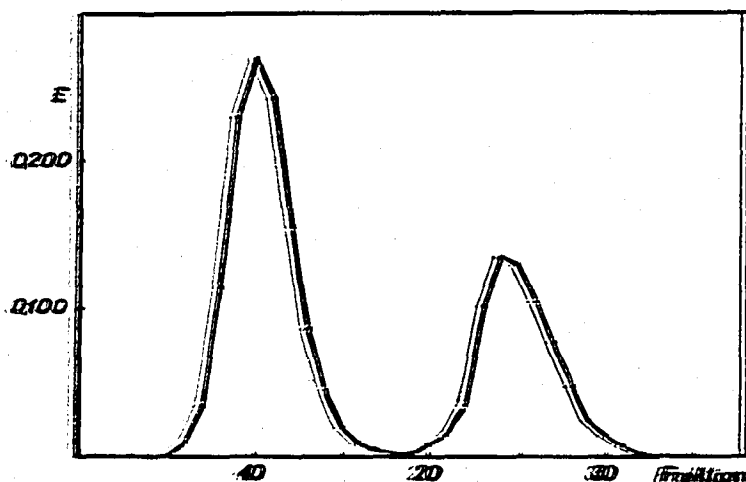


Fig. 1. Graphische Darstellung einer Trennung von 5 mg Brenzcatechin und 5 mg 4-*tert.*-Butylbrenzcatechin auf einer Polyamidpulversäule. 7.5 g Polyamidpulver, Säule 205 cm lang, 16 mm im Durchmesser, Fraktionen à 10 ml, einzelne Fraktionen kolorimetrisch analysiert,  $E$  = Extinction. Eluierung: Fraktion Nr. 1–16, Äthanol-Wasser 1:5 (Brenzcatechin); Nr. 17, Äthanol-Wasser 1:4; Nr. 18, Äthanol-Wasser 1:3; Nr. 19–34, Äthanol-Wasser 1:2 (4-*tert.*-Butylbrenzcatechin).

gefüllt wurde. Auf eine Säule von 7.5 g Polyamidpulver, 220 mm lange und 16 mm im Durchmesser, wurden die Brenzcatechine in einer Menge von 5–20 mg, gelöst in 5–10 ml des wässrigen Äthanol, aufgegeben. Die Eluierung wurde mit einem Gemisch Äthanol–Wasser 1:5 begonnen das in weiterem durch an Äthanol reichere Gemische ersetzt wurde. Jede Fraktion wurde — bei qualitativer Trennung — papierchromatographisch analysiert, oder das betreffende Derivat wurde kolorimetrisch oder spektrophotometrisch bestimmt. In der Fig. 1 ist als Beispiel die Auftrennung von 5 mg Brenzcatechin und 5 mg 4-*tert.*-Butylbrenzcatechin graphisch dargestellt. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Brenzcatechins sowie des 4-*tert.*-Butylbrenzcatechins machten wir von der Reaktion mit Eisen(II)-Salz und Weinsäure<sup>14</sup> Gebrauch. Die beiden erwähnten Derivate geben bei dieser Reaktion eine violette Färbung, das 4,5-Di-*tert.*-butylderivat reagiert nicht. Es kann dagegen, sowie auch die übrigen Derivate spektrophotometrisch erfasst werden. Über diese quantitative Methode wird gesondert berichtet<sup>9</sup>.

Ein grosser Vorteil der Säulenchromatographie auf Polyamidpulver ist, dass die zur Analyse schon benutzte Säule durch blosses Auswaschen mit wässrigem Äthanol zur weiteren Analyse vorbereitet ist und die Analysen auf solche Weise wiederholt werden können.

#### GAS-FLÜSSIGKEIT-CHROMATOGRAPHIE

Die Gaschromatographie der Phenole, die als Bestandteile des Steinkohlenteers vorkommen können, studierten schon mehrere Autoren (Übersicht siehe Lit.<sup>15</sup>). Die Auftrennung und Identifizierung der Produkte der Alkylierung der Phenole und Kresole mit Isobutylem mittels dieser Methodik wurde bisher noch nicht beschrieben.

Zur Auftrennung dieser Verbindungen machten wir von einer nicht polaren Trennflüssigkeit, Silikonöl, andererseits einer polaren Trennflüssigkeit dem 3,5-Dinitrobenzolat des "Polydiols 400" Gebrauch.

#### Der Apparat

Die Analysen wurden mit einem Apparat eigener Konstruktion durchgeführt, dessen Einrichtung keine Unterschiede gegenüber den üblichen Apparaten aufwies. Die Detektion der Verbindungen wurde nach Verbrennung und Konversion des gebildeten Wassers auf Wasserstoff durch Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit durchgeführt<sup>16</sup>. Die Proben wurden mit einer Kapillarpipette eingebracht<sup>17</sup>. Die Kolonne bildete ein U-förmiges Glasrohr von 4 mm Innendurchmesser und 120 cm Länge. Als fester Träger diente Kieselgular mit einer Korngrösse von 50–60 Maschen, der mit 20% der betreffenden Trennflüssigkeit getränkt wurde. Die Imprägnierung wurde mittels der acetoneischen Lösungen der Trennflüssigkeiten und Abdampfen des Acetons auf gewöhnliche Weise durchgeführt. Als Trägergas wurde reiner Stickstoff angewendet.

#### Trennflüssigkeiten

**Silikonöl.** Verwendet wurde die Fraktion des Methylphenylsilikonöls vom Sdp. 245–275°/5·10<sup>-5</sup> mm Hg.

*Bis-3,5-dinitrobenzoesäureester des "Polydiols 400"*\* wurde auf folgende Weise dargestellt: 8 g "Polydiol 400" (Chem. Werke Hüls) wurde mit 11 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid auf 70° erwärmt. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung beendet war (ca. 15 Minuten), wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erwärmt. Nach Lösung des Reaktionsgemisches in Benzol wurde die benzolische Lösung mit 25% Natronlauge, verdünnter HCl (1:2) und Wasser ausgeschüttelt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Auf diese Weise wurde 10.6 g des Produktes, da eine viskose gelbe Flüssigkeit bildete, erhalten.

#### Trennung der *tert.*-butylierten Phenole

Die gaschromatographische Auftrennung führten wir in allen Fällen bei 180° und einem Durchfluss von 30 ml Stickstoff/Min. durch. Die Retentionsvolumina der Phenole sind in Tabelle III angeführt. Die typischen Auftrennungen der *tert.*-butylierten Phenole auf beiden Trennflüssigkeiten sind aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich.

TABELLE III

RETENTIONSOLUMINA DER ALKYLPHENOLE

(t = 180°, Durchfl. 30 ml N<sub>2</sub>/Min.)

Phenol	Sd/p. in °C	Trennflüssigkeit <sup>a</sup>	
		A	B
Phenol	182	1.00	1.00
2-Methylphenol	191	1.49	1.09
4-Methylphenol	202.1	1.54	1.45
3-Methylphenol	202.2	1.54	1.51
2- <i>tert.</i> -Butylphenol	221	3.71	1.55
6- <i>tert.</i> -Butyl-2-methylphenol	231	4.62	1.09
4- <i>tert.</i> -Butylphenol	237	4.27	2.63
2- <i>tert.</i> -Butyl-4-methylphenol	237	5.28	1.90
<i>o-tert.</i> -Butyl-3-methylphenol	244	2.58	2.14
4- <i>tert.</i> -Butyl-2-methylphenol	247	5.66	2.41
2,6-Di- <i>tert.</i> -butylphenol	255	8.06	0.62
2,4-Di- <i>tert.</i> -butylphenol	263	10.05	2.16
2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-methylphenol	265	10.7	0.85
4,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-methylphenol	269	11.9	1.36
2,4,6-Tri- <i>tert.</i> -butylphenol	278	14.5	0.62
4- <i>tert.</i> -Octylphenol	—	16.3	—
V <sub>0</sub> Phenol	—	28.5	163

<sup>a</sup> A = Silikonöl. B = 3,5-Dinitrobenzoesäureester des Polydiols 400.

Es war schon *a priori* offenbar, dass die Trennung dieser Verbindungen einerseits durch ihre Tension (Siedepunkte), andererseits durch sterische Faktoren dirigiert wird. Es konnte erwartet werden, dass die sterischen Einflüsse wegen des grossen Umfangs der *tert.*-Butylgruppe eine bedeutende Rolle spielen werden.

\* Ein Polyäthylenglykol vom mittlerem Molekulargewicht 400.

Der Fig. 4a kann entnommen werden, dass bei der Chromatographie auf nicht polarem Silikonöl die Reihenfolge bei der Elution durch die Siedepunkte bestimmt wird. Die Interaktion zwischen den Phenolen und der nicht polaren Trennflüssigkeit

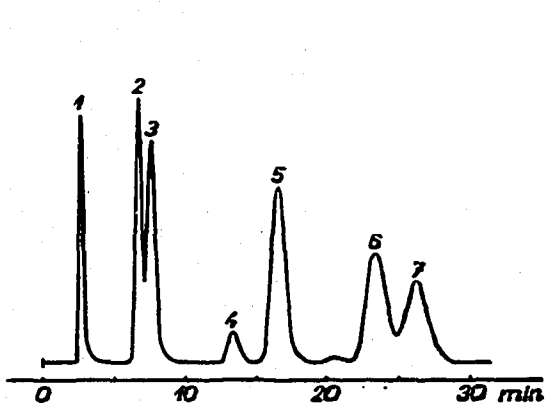


Fig. 2. Trennung eines Gemisches der *tert.*-Butylphenole auf Silikonöl bei 180° und Durchfluss 30 ml N<sub>2</sub>/Min. (1) Phenol; (2) 2-*tert.*-Butylphenol; (3) 4-*tert.*-Butylphenol; (4) 2,6-Di-*tert.*-butylphenol; (5) 2,4-Di-*tert.*-butylphenol; (6) 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol; (7) *tert.*-Octylphenol.

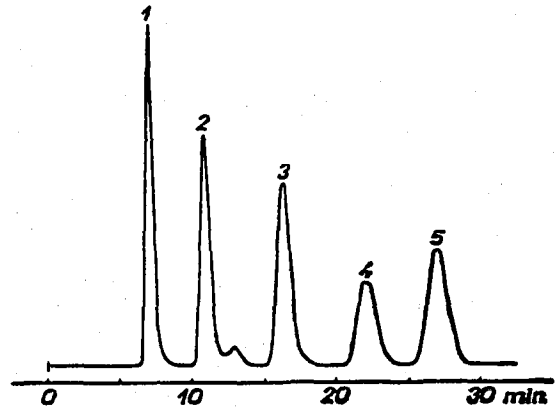


Fig. 3. Trennung der *tert.*-Butylphenole auf 3,5-Dinitrobenzoat des Polydiols 400 bei 180° und Durchfluss 30 ml N<sub>2</sub>/Min. (1) 2,6-Di-*tert.*-butyl- und 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol; (2) Phenol; (3) 2-*tert.*-Butylphenol; (4) 2,4-Di-*tert.*-butylphenol; (5) 4-*tert.*-Butylphenol.

weist nur einen nicht polaren, dispersen Charakter auf und sterische Faktoren kommen nicht zur Geltung.

Bei Anwendung der polaren Trennflüssigkeit—des 3,5-Dinitrobenzoats des "Polydiols 400"—tritt dagegen die Interaktion der Hydroxylgruppe der Phenole mit der Trennflüssigkeit (Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen<sup>18</sup>) in Vordergrund und der Einfluss der Tensionen der chromatographierten Verbindungen wird vermindert (Fig. 4b). Eine selektive Auftrennung wird erzielt, wenn durch sterische Faktoren diese Interaktion gehindert wird, was bei den *o*-substituierten Phenolen der Fall ist. Wie aus der Fig. 4b ersichtlich ist, wird schon durch Einführung einer *tert.*-Butylgruppe in die *o*-Stellung eine bemerkenswerte Verminderung der Retentionszeit

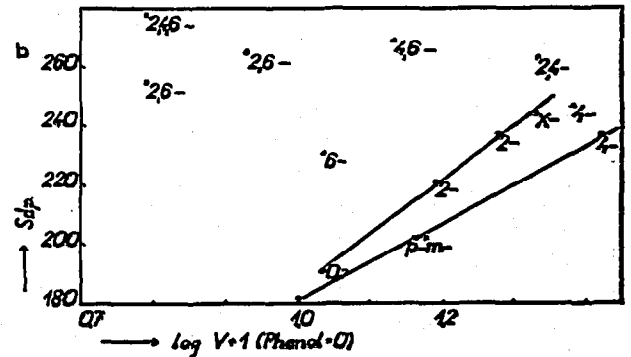
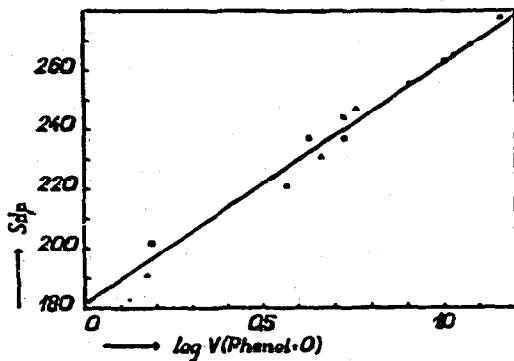


Fig. 4. Logarithmus der relativen Retentionsvolumina der alkylierten Phenole gegen Siedepunkt. (□) Phenole; (Δ) *o*-Kresole; (○) *p*-Kresole; (×) *m*-Kresole. (a) Stationäre Phase Silikonöl; (b) stationäre Phase 3,5-Dinitrobenzoat des Polydiols 400.



beobachtet, sodass 2-*tert.*-Butylphenol eine um ein wenig grössere Retentionszeit hat wie 3-Methylphenol, das einen um 19° niedrigeren Siedepunkt hat. Sind beide *o*-Stellungen durch *tert.*-Butylgruppen substituiert, so können praktisch keine Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden<sup>10</sup>; diese Verbindungen weisen noch kleinere Retentionszeiten auf als Phenol, das einen um 80° niedrigeren Siedepunkt hat. In Fällen, wo eine Methylgruppe als Substituent auftritt, sind die sterischen Einflüsse kleiner und die Retentionsvolumina wachsen an. Interessant ist der Einfluss der *p*-*tert.*-Butylgruppe. Diese Gruppe allein hat keinen spezifischen Einfluss, sodass das 4-*tert.*-Butylphenol das grösste Retentionsvolumen hat. Sind jedoch zugleich die 2- oder die 2,6-Stellungen substituiert, so wird die Retentionszeit verkürzt und das 2,4-Di-*tert.*-butylphenol wird mit  $\alpha$ -*tert.*-Butyl-3-methylphenol eluiert; das 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol hat dasselbe Retentionsvolumen wie das 2,6-Di-*tert.*-butylphenol, trotzdem es von allen erwähnten Phenolen den höchsten Siedepunkt hat.

Auf Grund dieser Beziehungen und Gesetzmässigkeiten war es möglich die Stellung des Substituenten im Falle des  $\alpha$ -*tert.*-Butyl-3-methylphenols zu bestimmen. Seinem gaschromatographischen Verhalten nach kann abgeleitet werden, dass die *tert.*-Butylgruppe in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe stehen muss. Wäre sie in der *p*-Stellung, müsste das Retentionsvolumen des *tert.*-Butyl-3-methylphenols auf polarer Phase grösser sein als des 4-*tert.*-Butylphenols. Dieses Resultat steht auch mit dem papierchromatographischen Verhalten dieser Verbindung (siehe oben) im Einklang.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Trennung der alkylierten Phenole können also im dem Sinne zusammengefasst werden, dass zwar auf einzelnen Trennflüssigkeiten nicht alle Phenole getrennt werden, durch Kombination der beiden Methoden ist jedoch die Unterscheidung und Identifizierung aller geprüften Derivate möglich.

#### DANK

Herrn Dr. J. NOSEK aus unserem Institut und seinen Mitarbeitern sind wir für Zurverfügungstellung der Präparate der Alkylphenole zu Dank verpflichtet. Frau M. BORECKÁ, Frau O. BERANOVÁ und Hl. J. HAWLIČEK danken wir für Durchführung der experimentellen Arbeiten.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Zur Trennung und Analyse der Gemische von Alkylphenolen, die aus Alkylierung der Phenole mit Isobutylen, bzw. Diisobutylen resultieren, werden papierchromatographische, säulenchromatographische und gaschromatographische Methoden vorgeschlagen. Die alkylierten einwertigen Phenole werden papierchromatographisch in Lösungsmittelsystemen wie: Dimethylformamid/Hexan oder Paraffinöl/Methanol-Wasser getrennt und identifiziert und für die Alkylderivate des Brenzcatechins mit Formamid imprägnierte Papiere und das Gemisch Benzol-Chloroform als Fließmittel empfohlen. Die Brenzcatechinderivate können zu analytischen Zwecken auch auf Polyamidpuffersäulen bei Anwendung von wässrigem Alkohol als Eluierungsmittel,

abgetrennt werden. Die Alkylderivate des Phenols und der Kresole wurden auch mittels Gas-Flüssigkeit-Chromatographie getrennt und identifiziert. Es wurden Methoden mit einer nicht polaren Trennflüssigkeit (Silikonöl) und mit einer polaren (3,5-Dinitrobenzoesäureester des "Polydiols 400") kombiniert.

## SUMMARY

Paper chromatographic, column chromatographic and gas chromatographic methods are proposed for the separation and analysis of mixtures of alkylphenols that have been obtained from phenols by alkylation with isobutylene or di-isobutylene. The monohydric alkylphenols are separated and identified by paper chromatography in solvent systems such as dimethylformamide/hexane or paraffin oil/methanol-water, while formamide-impregnated paper and the solvent system benzene-chloroform are recommended for the separation of the alkyl derivatives of pyrocatechol. For analytical purposes the pyrocatechol derivatives can also be separated on polyamide powder columns with aqueous alcohol as eluant. The alkyl derivatives of phenol and of the cresols are also separated and identified by gas-liquid chromatography. Methods are described in which a non-polar solvent (silicone oil) and a polar one (3,5-dinitrobenzoate of "Polydiol 400") are used.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> W. A. PARDEE UND W. WEINRICH, *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1944) 595.
- <sup>2</sup> R. S. BOWMAN UND D. R. STEVENS, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 1172.
- <sup>3</sup> I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB Fischer, Verlag, Jena, 1958, S. 311.
- <sup>4</sup> J. FRANC, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 1231.
- <sup>5</sup> J. MACÁK UND J. KUBEŠ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 301.
- <sup>6</sup> J. GASPARIČ UND M. VEČEŘA, *Mikrochim. Acta*, (1958) 68.
- <sup>7</sup> J. GASPARIČ UND J. BORECKÝ, *J. Chromatog.*, 5 (1961), im Druck.
- <sup>8</sup> G. M. BARTON, R. S. EVANS UND J. A. F. GARDNER, *Nature*, 170 (1952) 249.
- <sup>9</sup> J. GASPARIČ UND O. BERANOVÁ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, im Druck.
- <sup>10</sup> P. HEINRICH UND W. SCHULER, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 886.
- <sup>11</sup> Z. PROCHÁZKA, *Chem. listy*, 53 (1959) 922.
- <sup>12</sup> W. GRASSMANN, H. HÖRMANN UND A. HARTL, *Makromol. Chem.*, 21 (1956) 37.
- <sup>13</sup> V. CARELLI, A. M. LIQUORI UND A. MELE, *Nature*, 176 (1955) 70.
- <sup>14</sup> V. MRÁZ, *Chem. listy*, 44 (1950) 259.
- <sup>15</sup> A. KREYENBUHL UND H. WEISS, *Bull. soc. chim. France*, (1959) 1880.
- <sup>16</sup> J. PETRÁNEK, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 254.
- <sup>17</sup> H. M. TENNEY UND R. I. HARRIS, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 317.
- <sup>18</sup> J. JANÁK UND R. KOMERS, *Z. anal. Chem.*, 164 (1958) 69.
- <sup>19</sup> N. D. COGGESHALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1620.