

Zur Chromatographie von 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoaten

Die Verwendung der intensiv gelb gefärbten Ester der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoesäure zur Charakterisierung von Alkoholen wurde erstmals von JENSEN, LUNDBORG UND SOLSTAD¹ in Betracht gezogen. Aufgrund der wenig befriedigenden Ergebnisse bei der Adsorptionschromatographie an Al_2O_3 erschienen diese Verbindungen jedoch für eine chromatographische Trennung ungeeignet.

VAN DUIN² gelang dann eine Auftrennung von 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoaten mit Hilfe der Verteilungschromatographie unter Verwendung einer Nitromethan-Kieselgel-Säule³. Die Trennung homologer Reihen der Ester kann auch durch Verteilungschromatographie an einer Polyäthylensäule erfolgen.

Die Polyäthylensäule als Mittel zur Verteilungschromatographie mit umgekehrten Phasen wurde zuerst von NAUDET und Mitarb.⁴ angewandt. Wir benutzten diese Methode in abgeänderter Form zur Auftrennung homologer Reihen von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen⁵. Die Anwendung der Polyäthylensäule auf die Ester der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoesäure erfolgte in völlig analoger Weise, so dass an dieser Stelle nur über das Ergebnis bei der Chromatographie der gesättigten aliphatischen Alkohole* C_1 – C_{10} berichtet werden soll.

Mit Heptan als stationärer und Dioxan-Wasser als mobiler Phase wurden die in Tabelle I folgende scheinbare Retentionsvolumina beobachtet.

TABELLE I
SCHEINBARE RETENTIONSOLUMINA VON 4-DIMETHYLAMINO-3,5-DINITROBENZOATEN
(ml/g Polyäthylen)

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
1.6	2.2	3.0	4.1	5.8	8.0	11	16	21	29

Bei der analytischen Anwendung dieses verteilungschromatographischen Verfahrens auf Gemische, die neben gesättigten auch andere Alkohole enthalten, kann es jedoch in bekannter Weise zum Auftreten kritischer Partner kommen. Eine solche nicht trennbare Gruppe wird z.B. durch Pentanol-1, Butanol-2 und *cis*-3-Hexenol-1 gebildet. Bei der Untersuchung des adsorptionschromatographischen Verhaltens der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoate an Aluminiumoxydsäulen wurde festgestellt, dass eine Trennung solcher Gemische primärer, sekundärer und ungesättigter Alkohole mit Hilfe von Aluminiumoxyd mit 8% Wassergehalt und Heptan als Laufmittel möglich ist. Jedoch verläuft auch an dem partiell desaktivierten Absorbens die Chromatographie nicht ohne Nebenreaktionen.

So liess sich von einem auf die Säule gegebenen Ester stets nur ein Teil wieder eluieren. Wurde die Chromatographie für einige Zeit (über Nacht) unterbrochen, bildete sich an der Stelle, wo sich der Ester befunden hatte, eine nicht eluierbare gelbe Zone. Offenbar wurde der Ester an dem Adsorptionsmittel partiell verseift. Die dabei entstehende 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoesäure kann mit dem benutzten Lösungsmittel nicht eluiert werden.

* Auch wenn nicht ausdrücklich erwähnt, sind die Ester der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoesäure gemeint.

Neben dem Verseifungseffekt wurde auch eine teilweise Zersetzung der Derivate beobachtet. Bei der papierchromatographischen Prüfung des Eluates zeigte jeder Ester einen braunen Begleitfleck, der etwa wie ein um ein C-Atom ärmerer Ester lief. Es wird angenommen, dass es sich dabei um Oxydationsprodukte handelt, da sich die Substanzen auch langsam bei Stehen von Lösungen der Ester an der Luft bilden.

Diese bei der Adsorptionschromatographie auftretenden Schwierigkeiten lassen sich jedoch umgehen. Es wurde festgestellt, dass bei Verwendung von *saurem* Aluminiumoxyd im Gegensatz zu dem zuerst benutzten neutralen Al_2O_3 eine Hydrolyse der Ester nicht auftritt. Auch bei längerer Chromatographierzeit wurde an diesem Adsorbens eine Gelbfärbung der Säule nicht beobachtet. Die Bildung der braunen Zersetzungsprodukte lässt sich vermeiden, wenn man ein Aluminiumoxyd benutzt, das man frisch aktiviert und unmittelbar danach mit 8 % Wasser desaktiviert hat.

Das genannte Alkoholgemisch konnte auf diese Weise ohne Nebenreaktionen getrennt werden. Die Komponenten wurden in der Reihenfolge Butanol-2, Pentanol-1 und *cis*-3-Hexenol-1 eluiert. Durch Kombination der beiden Methoden, also Verteilungschromatographie mit anschließender Adsorptionschromatographie der einzelnen Fraktionen, ist es somit möglich, auch komplizierter zusammengesetzte Gemische von 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoaten zu trennen.

Experimentelles

Darstellung der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoate. Die Alkohole wurden in Pyridinlösung mit einem Überschuss an Säurechlorid während einer Stunde umgesetzt. Danach wurde mit wenig Wasser versetzt und nach einer weiteren Stunde aufgearbeitet.

Verteilungschromatographie. Die Verteilungschromatographie erfolgte an einer Polyäthylensäule mit Heptan als stationärer und Dioxan-Wasser (2:1) als mobiler Phase. Einzelheiten des Verfahrens sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben⁵. Mit Hilfe einer Säule, die 20 g Polyäthylen enthielt, wurde 15 mg eines Gemisches der gesättigten aliphatischen Alkohole C_1 - C_{10} aufgetrennt.

Adsorptionschromatographie. Saures Aluminiumoxyd (Merck) wurde gesiebt und die Siebfraktion 0.10-0.12 mm 15 Stunden auf 200° erhitzt. Unmittelbar nach dem Abkühlen wurde es mit 8 % Wasser desaktiviert und danach unter Heptan in einer Säule von 20 cm Länge und 0.6 cm innerem Durchmesser eingeschlämmt.

1 mg eines Gemisches gleicher Teile der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoate von Butanol-2, Pentanol-1 und *cis*-3-Hexenol-1 gab man in Heptanlösung auf die Säule. Die Derivate wurden in der angegebenen Reihenfolge mit Heptan eluiert.

Papierchromatographie. Imprägnierung mit 20 % Sulfolan (Deutsche Shell) in Aceton. Heptan diente als Laufmittel.

Hauptlaboratorium der Margarine-Union GmbH*,
Hamburg-Bahrenfeld (Deutschland)

W. FREYTAG
M. BAUSTIAN

¹ K. A. JENSEN, F. LUNDBORG UND W. M. SOLSTAD, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 392.

² H. VAN DUIN, *Rec. Trav. Chim.*, 73 (1954) 68.

³ P. J. G. KRAHMER UND H. VAN DUIN, *Rec. Trav. Chim.*, 73 (1954) 63.

⁴ M. NAUDET, M. J. PERROT UND P. DESNUELLE, *Rev. Franc. Corps Gras*, 7 (1960) 429.

⁵ W. FREYTAG, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 65 (1963) 601.

Eingegangen den 1. Juli 1963

* Leiter Dr. E. BECKER.