

IDENTIFIZIERUNG VON GLYCIDYLÄTHERN

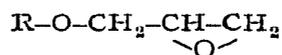
TRENNUNG UND IDENTIFIZIERUNG VON α -ALKYL(ARYL)-ÄTHERN DES GLYCERINS MIT HILFE DER PAPIERCHROMATOGRAPHIE

V. ULBRICH UND V. DLASK

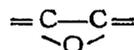
*Forschungsinstitut für Synthetische Harze und Lache,
Pardubice (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 9. September 1963)

Glycidyläther sind organische Verbindungen der allgemeinen Formel:



Sie enthalten im Molekül eine cyclische Äthergruppe, deren Sauerstoffatom mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen einen dreigliedrigen Ring bildet



Als Folge der durch den dreigliedrigen Ring bedingten starken Spannung weisen die Glycidyläther eine hohe Reaktivität auf und werden fast von allen nucleophilen Stoffen angegriffen. Die Öffnung des Rings wird unter gleichzeitiger Bildung von Additionsverbindungen durch Halogensäuren, Sulfosäuren, saure Sulfite, Thiosulfate, Carbonsäuren, Cyanwasserstoffsäure, Wasser, Amine usw. bewirkt.

Die Glycidyläther wurden trotz ihrer hohen Reaktivität vom Standpunkt ihrer möglichen Identifizierung bisher nicht systematisch studiert. Die Ursache hierfür ist einerseits auf deren Reaktivität, andererseits auf die Möglichkeit der Bildung von isomeren Derivaten bei der Öffnung des Epoxydrings zurückzuführen. Von der Molekülstruktur des Glycidyläthers können theoretisch zwei Identifizierungsarten abgeleitet werden. Die beiden Arten beruhen in der Spaltung der ätherischen Bindung. Durch Erwärmung mit der Jodwasserstoffsäure nach Zeisel kann die Bindung R-O gespalten und das entstandene Alkyljodid nach erfolgter Isolierung aus dem Reaktionsmedium in ein kristallinisches Derivat überführt werden.

Bei den niederen Gliedern der homologen Reihe von Glycidyläthern kann die Isolierung des entsprechenden Alkyljodids durch Destillierung im Strom eines Inertgases erfolgen. Höhere Alkyljodide können jedoch infolge ihrer hohen Siedepunkte quantitativ nicht mehr destilliert und in der Vorlage mit einer geeigneten Absorptionslösung aufgefangen werden. Es wäre dann notwendig, Alkyljodid aus einem verhältnismässig komplizierten Reaktionsmedium auf chemischen Wege zu isolieren, was mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden wäre und verschiedene Nachbehandlungen erfordern würde.

Aus diesem Grunde haben wir von der zweiten möglichen Identifizierungsart

Gebrauch gemacht. Dies setzt die Öffnung des Epoxydrings mit Hilfe des Reagens voraus, das direkt ein kristallinisches Derivat oder wenigstens ein Produkt einer einheitlichen und definierbaren Zusammensetzung, aus welchem durch sekundäre Reaktion mit einem geeigneten Reagens ein kristallinisches Derivat dargestellt werden kann. Durch Hydratation von Monoglycidyläthern haben wir die funktionelle Epoxydgruppe in primäre und sekundäre Hydroxylgruppen des Glycerins überführt, was die Identifizierung durch klassische Identifizierungsverfahren als auch durch moderne analytische Methoden, wie z.B. durch Papierchromatographie ermöglichte.

Die Glycidyläther kann man wegen ihrer Flüchtigkeit und der begrenzten Detektion nicht als solche durch Papierchromatographie anwenden. Sie sind in geeignete nichtflüchtige Derivate zu überführen, deren Eigenschaften gleichzeitig für die empfindliche Detektion auf dem Chromatogramm verwendet werden könnten.

Bisher wurden Glycidyläther als Reaktionsprodukte mit Phenolsulfonsäuren oder mit Pikrinsäure¹ chromatographisch untersucht. Der Nachteil dieser Methoden ist die Darstellung der zugehörigen Stoffe und die Möglichkeit des Verlaufes von Nebenreaktionen. SCHÄFER¹ führt an, dass durch Reaktion von Sulfosalicylsäure und Pikrinsäure mit Glycidyläther Stellungsisomere erhalten werden, die auf dem Chromatogramm zwei Flecke bilden. Diese Tatsache ist verständlich unerwünscht, insbesondere bei der Identifizierung einer Mehrkomponentenmischung.

In unserer Arbeit haben wir für die chromatographische Trennung von Glycidyläthern deren Derivate, die α -Alkyl(Aryl)-Äther des Glycerins verwendet. Durch katalytische Hydratation von Glycidyläthern haben wir unter gleichzeitiger Öffnung



des Epoxydrings die zugehörigen α -Glycerinäther gewonnen, und somit die Möglichkeit der Bildung von Stellungsisomeren vermieden. Die Glycerinäther weisen eine niedrigere Flüchtigkeit auf und haben geeignete Eigenschaften für die Anwendung der chromatographischen Trennungsmethodik.

Die Chromatographie von Glykolen, Glycerin und deren Derivate wurde von zahlreichen Autoren beschrieben. BERGNER UND SPERLICH² haben für die Trennung dieser Stoffklasse nicht vorbehandelte Papiere und im System Chloroform-Äthanol, oder Äther mit Wasser gesättigt, eine gute Trennung von Äthylenglykol, Propylenglykolen und Butylenglykolen erzielt. HOUGH³ empfiehlt für die Trennung von ähnlichen Verbindungen Butanol, Äthanol und Wasser bzw. Benzol, Butanol und Pyridin enthaltendes System. Eine Reihe von weiteren Arbeiten nimmt von der Möglichkeit der Esterifizierungs- oder Ätherifizierungsreaktionen Gebrauch und führt die genannten Verbindungen in Xanthate⁴, 3,6-Dinitrophthalate⁵ oder 3,5-Dinitrobenzoate⁶ über.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Stoffe für die Chromatographie

Die präparative Darstellung von α -Alkyl(Aryl)-Glycidyläthern und deren Überführung durch katalytische Hydratation in α -Alkyl(Aryl)-Äther des Glycerins sowie die physikalischen Eigenschaften beider Reihen wurden auf einer anderen Stelle⁷ be-

schrieben. Für die eigentliche chromatographische Trennung wurden 5 %ige Lösungen von α -Alkyl(Aryl)-Äthern des Glycerins in Äthanol verwendet. Im allgemeinen kann man folgendes Verfahren empfehlen:

Zu 2 mMol Glycidyläther werden 15 ml Wasser und 1 Tropfen Perchlorsäure (75 %ige) zugesetzt. Das Gemisch wird auf siedendem Wasserbad 2 Stunden lang erwärmt (die Probe auf die Anwesenheit von Epoxydgruppen negativ), mit verdünnter NaOH-Lösung neutralisiert und mit 5 ml Äther ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird eingedampft und direkt auf das Chromatogramm aufgetragen. Die Isolierung von Glycerinäthern kann gleichfalls unter Wasserabdunstung unter vermindertem Druck (10 mm Hg) und durch Extraktion des Destillierrückstands in 2 ml Äthanol erfolgen. Die äthanolische Lösung von Glycerinäthern wird zum Auftragen auf das Chromatogramm verwendet.

Chromatographie

Das Papier Whatman Nr. 3 wurde mit 15 %iger äthanolischer Formamidlösung imprägniert und bei Raumtemperatur 10–15 Min. lang in der Luft eingehängt. Auf das imprägnierte Papier wurden 7 cm vom oberen Rand und 3 cm voneinander mit der Mikropipette Lösungen von Glycerinäthern in Äthanol in der Menge von 250–1000 μ g aufgetragen. Es wurde absteigend auf übliche Weise chromatographiert. Als Laufmittel wurde das Gemisch Benzol–Äthanol (40:5) verwendet. Die Lösungsmittel legen eine Strecke von 33–35 cm in 120–150 Min. zurück. Hierauf wurde das Chromatogramm herausgenommen und in der Luft eingehängt, damit das Lösungsmittel sich verflüchtigt.

Die Detektion von Glycidyläthern auf dem Chromatogramm

Nach Verflüchtigen des Lösungsmittels aus dem Papier wurde das Chromatogramm mit einer gesättigten Lösung von Kaliumperjodat besprüht und nach 7 Min. Einwirkung wurde die Lösung von 0.1 M Benzidin in 50 %iger Methanol mit Aceton und 0.2 N HCl (10:2:1) verwendet. Die Glycerinäther mit einem freien *o*-Diol-Aufbau erschienen als weisse Flecke auf blauem Hintergrund. Die Lösung von Benzidin in Äthanol wurde jeden Tag frisch vorbereitet. Mit dem genannten Verfahren wurden Chromatogramme mit scharfen und kreisförmigen Flecken gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion

Zur chromatographischen Trennung von α -Alkyl(Aryl)-Äthern des Glycerins haben sich die mit Formamid und Dimethylformamid imprägnierten Papiere bewährt, da in diesen stationären Phasen die polaren Glycerinäther sehr gut löslich sind. Somit wird es möglich genügend grosse Mengen der Glycerinäther (250–1000 μ g) ohne Bildung von Streifen zu chromatographieren, was in Verbindung mit einem empfindlichen Nachweisverfahren den Nachweis einer kleinen Menge eines Glycerinäthers neben dem Überschuss eines anderen Glycerinäthers gestattet. Wir haben auf diese Weise z.B. noch 0.5 % α -*n*-Amyläther des Glycerins in α -*n*-Nonyläther des Glycerins nachgewiesen.

Als durchfliessende Phasen haben wir das Gemisch von Benzol–Äthanol bzw. von Hexan–Pyridin–Chloroform verwendet. Diese Lösungsmittel wandern sehr schnell durch das Papier, sodass die Laufzeit des Chromatogramms 120–150 Min. beträgt. Im Gemisch von Hexan–Pyridin–Chloroform (40:5:1) bei Verwendung der

TABELLE I

 R_F UND R_M -WERTE VON α -ALKYL(ARYL)-ÄTHERN DES GLYCERINS

Papier: Whatman Nr. 3. Imprägnierung: 15 %iges äthanolisches Formamid. System: Benzol-Äthanol (40:5). Laufzeit: 120 Min. Detektion: K_2O_4 , Benzidin. Temperatur: 18–20°. Länge des Chromatogramms: 33 cm.

Glycerinäther (GÄ)	R_F	R_M
Methyl-GÄ	0.02	1.69
Äthyl-GÄ	0.04	1.38
Isopropyl-GÄ	0.09	1.00
<i>n</i> -Propyl-GÄ	0.08	1.06
Isobutyl-GÄ	0.15	0.75
<i>n</i> -Butyl-GÄ	0.16	0.72
<i>n</i> -Amyl-GÄ	0.28	0.41
<i>n</i> -Hexyl-GÄ	0.47	0.05
<i>n</i> -Heptyl-GÄ	0.64	—0.25
<i>n</i> -Octyl-GÄ	0.77	—0.52
<i>n</i> -Nonyl-GÄ	0.85	—0.74
Allyl-GÄ	0.06	1.20
Phenyl-GÄ	0.13	0.83
Tolyl-GÄ	0.22	0.55
<i>p</i> - <i>tert.</i> -Butylphenyl-GÄ	0.63	0.24
Cyclohexyl-GÄ	0.26	0.45
Benzyl-GÄ	0.16	0.72

1 %igen Lösung von Dimethylformamid als stationäre Phase weisen α -Alkyläther des Glycerins die niedrigsten R_F -Werte auf. Mit der zunehmenden Polarität des Systems erhöhen sich auch die R_F -Werte. Diese Tatsache kann für eine gute Trennung ausgenutzt werden. Durch eine geeignete Kombination der angeführten bzw. anderer Systeme können beliebige R_F -Werte erzielt und somit von Fall zu Fall die erforderlichen Trennungen durchgeführt werden.

In Tabelle I und II sind R_F -Werte jener Systeme angeführt, die sich bestens bewährt haben. Zur Detektion von α -Alkyl(Aryl)-Äthern haben wir empfindliche,

TABELLE II

 R_F -WERTE VON GLYCERIN-ALKYLÄTHERN

Papier: Whatman Nr. 3. Imprägnierung: $I_1 = 10\%$ ige, $I_2 = 5\%$ ige, $I_3 = 1\%$ ige methanolische Lösung von Dimethylformamid. System: $S_1 =$ Hexan-Pyridin-Chloroform (40:7:3). $S_2 =$ Hexan-Pyridin-Chloroform (40:10:5). $S_3 =$ Hexan-Pyridin-Chloroform (40:5:1). Laufzeit: 120 Min. Detektion: K_2O_4 , Benzidin. Temperatur: 18–20°. Länge des Chromatogramms: 33 cm.

Glycerinäther	S_1			S_2			S_3		
	I_1	I_2	I_3	I_1	I_2	I_3	I_1	I_2	I_3
Methyl-GÄ	0.02	0.05	0.01	0.07	0.09	0.11	0.01	0.01	0.00
Äthyl-GÄ	0.04	0.10	0.02	0.10	0.13	0.17	0.03	0.04	0.00
<i>n</i> -Propyl-GÄ	0.08	0.17	0.10	0.17	0.29	0.28	0.10	0.10	0.01
<i>n</i> -Butyl-GÄ	0.14	0.20	0.20	0.27	0.43	0.39	0.17	0.18	0.06
<i>n</i> -Amyl-GÄ	0.24	0.43	0.32	0.43	0.57	0.49	0.26	0.29	0.16
<i>n</i> -Hexyl-GÄ	0.37	0.57	0.42	0.54	0.64	0.58	0.32	0.37	0.28
<i>n</i> -Heptyl-GÄ	0.55	0.66	0.54	0.67	0.73	0.66	0.42	0.47	0.46
<i>n</i> -Octyl-GÄ	0.66	0.76	0.65	0.78	0.79	0.72	0.50	0.54	0.60
<i>n</i> -Nonyl-GÄ	0.77	0.81	0.72	0.86	0.85	0.79	0.60	0.60	0.66

üblicherweise für die Detektion von Zuckern⁸ verwendeten oxydativreduzierende Reaktionen benützt. Durch Besprühen des Chromatogramms mit der Lösung von Kaliumperjodat und mit der methanolischen Benzidinlösung erschienen die zugehörigen Glycerinäther als weisse Flecke am blauen Hintergrund. Eine optimale Trennung von α -Alkyl(Aryl)-Äthern des Glycerins haben wir unter Verwendung von Benzol und Äthanol (Figs. 1 und 2) auf den mit Formamid imprägnierten Papieren gewonnen. Auch das System Hexan-Pyridin-Chloroform und mit Dimethylformamid behandeltes Papier gewähren eine gute Trennung der einzelnen Glycerinäther.

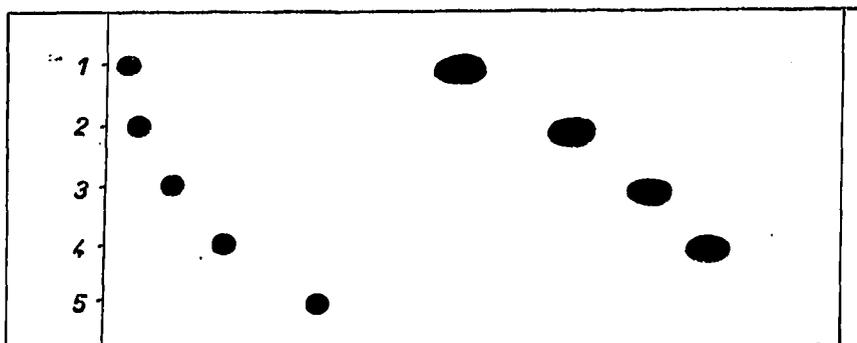


Fig. 1. Chromatogramm von Glycerin-Alkyläthern im System Formamid/Benzol-Äthanol. (1) Methyl- und Hexyläther des Glycerins; (2) Äthyl- und Heptyläther des Glycerins; (3) Propyl- und Octyläther des Glycerins; (4) Butyl- und Nonyläther des Glycerins; (5) Amyläther des Glycerins.

Bezüglich der Beziehung zwischen den R_F -Werten und der Struktur der chromatographierten Stoffe, verursacht das Anwachsen der Kohlenstoffkette von Alkylen in den Glycerinäthern die Erhöhung der R_F -Werte. Die Regelmässigkeit in der homologen Reihe von Glycerinäthern kann man in den R_M -Werten ausdrücken, die wie folgt gekennzeichnet⁹ sind:

$$R_M = \log \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right)$$

Die Abhängigkeit dieser Werte im R_F Bereich 0.1–0.75 von der Anzahl der Kohlenstoffatome der chromatographierten Stoffe ist geradlinig (Fig. 4). Die Zunahme des R_M -Wertes für eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe beträgt im Durchschnitt 0.33 für die Substitution in der aliphatischen Kette. Ähnlich wie bei den anderen homologen

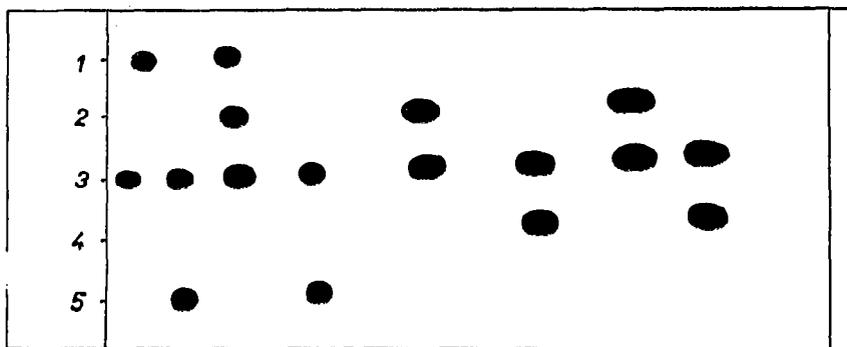


Fig. 2. Chromatogramm von Glycerin-Alkyläthern im System Formamid/Benzol-Äthanol. (1) Äthyl- und Butyläther des Glycerins; (2) Butyl-, Hexyl und Octyläther des Glycerins; (3) Methyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- und Nonyläther des Glycerins; (4) Heptyl- und Nonyläther des Glycerins; (5) Propyl- und Amyläther des Glycerins.

Reihen sind die R_F -Werte bei den Isomeren sehr nahe, sodass sie praktisch nicht getrennt werden. Die Anwesenheit von wenig polaren Methylgruppen am Benzolring macht sich bedeutend bemerkbar und ermöglicht auf diese Weise die chromatographische Trennung von Phenyl- und Tolylläther vom *p-tert.*-Butylphenyläther des Glycerins (Fig. 3). Zu den angeführten Beziehungen ist es jedoch zu bemerken, dass

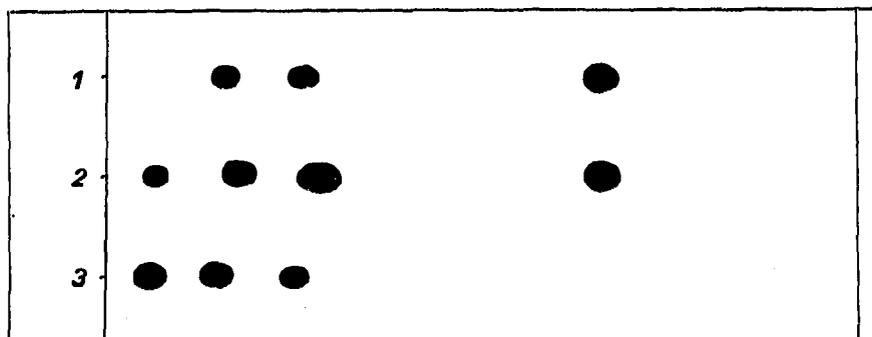


Fig. 3. Chromatogramm von Glycerin-Arylläthern im System Formamid/Benzol-Äthanol. (1) Phenyl-, Tolylläther und *p-tert.*-Butylphenyläther des Glycerins; (2) Allyl-, Benzyl-, Cyclohexyl- und *p-tert.*-Butylphenyläther des Glycerins; (3) Allyl-, Phenyl- und Tolylläther des Glycerins.

die R_F -Werte bei der Chromatographie auf imprägnierten Papieren eine höhere Streuung aufweisen, weil sie von der Imprägnierungsart, der Zeit der Papiertrocknung, der Luftfeuchtigkeit und von der Sättigung der Kammer mit den beiden Phasen^{10,11} abhängen. Es ist daher nötig die angeführten Faktoren womöglich konstant zu halten und bei der Identifizierung des unbekanntes Glycidyläthers die Referenzstoffe gleichzeitig zu chromatographieren.

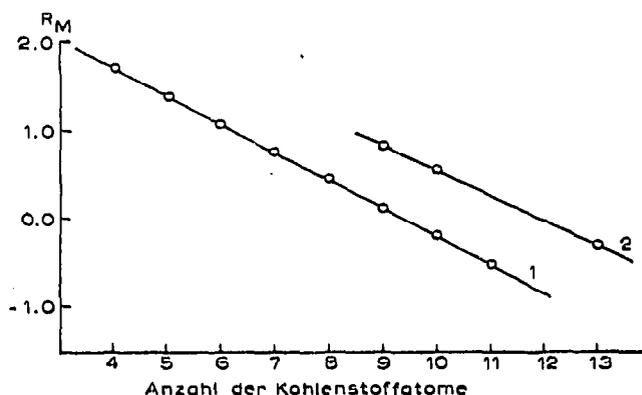


Fig. 4. R_M -Werte der homologen Reihen von α -Alkyl(Aryl)-Äthern des Glycerins. (1) Alkyläthern des Glycerins (Formamid/Benzol-Äthanol). (2) Arylläthern des Glycerins (Formamid/Benzol-Äthanol).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Methode zur Trennung und Identifizierung von Glycidyläthern als α -Alkyl(Aryl)-Äthern des Glycerins mittels Chromatographie auf mit Formamid und Dimethylformamid imprägniertem Papier beschrieben.

Durch Reaktion von Epichlorhydrin mit zugehörigem Alkohol (Phenol) wurde eine Reihe von Alkyl- und Arylglycidyläthern dargestellt. Die reaktive Epoxyd-

funktion von Glycidyläthern wurde durch Hydratation unter katalytischer Einwirkung von Perchlorsäure in primäre und sekundäre Hydroxylfunktionen von Alkyl(Aryl)-Äthern des Glycerins überführt. Die letztgenannten Stoffe wurden für die Trennung und Identifizierung durch Papierchromatographie verwendet. Auf den im System Benzol-Äthanol und Hexan-Pyridin-Chloroform mit Formamid und Dimethylformamid behandelten Papieren wurde eine sehr gute Trennung der homologen Reihe von Glycerinäthern erreicht.

Die beschriebene Methodik kann für die Identifizierung verschiedener Glycidyläther, die als reaktive Lösungsmittel eine weitgehende Bedeutung für die Synthese von Epoxydharzen haben, verwendet werden.

SUMMARY

A method is described for the separation and identification of glycide ethers, in which these ethers are converted into α -alkyl(aryl) ethers of glycerol and then subjected to chromatography on paper impregnated with formamide or dimethylformamide.

A series of alkyl and aryl glycide ethers was prepared by allowing epichlorohydrin to react with the appropriate alcohol or phenol. The reactive epoxy group of the glycide ethers was hydrated, using perchloric acid as catalyst, to give the primary and secondary alcohol functions, so that alkyl(aryl) ethers of glycerol were obtained. These ethers were then chromatographed on paper. Using paper treated with formamide or dimethylformamide and the solvent systems benzene-ethanol or hexane-pyridine-chloroform, very good separation of the homologous glycerol ethers was obtained.

This method can be used to identify various glycide ethers, which are of importance as reactive solvents in the synthesis of epoxy resins.

LITERATUR

- ¹ W. SCHÄFER, W. NUCK UND H. JAHN, *J. Prakt. Chem.*, 11 (1960) 1, 11.
- ² K. G. BERGNER UND H. SPERLICH, *Z. Lebensm. Untersuch.-Forsch.*, 97 (1953) 253.
- ³ L. HOUGH, *Nature*, 165 (1950) 400.
- ⁴ T. KARIYONE, S. SHIMIZU UND Y. HASHIMOTO, *Nature*, 170 (1952) 422.
- ⁵ T. MOMOSE UND A. YAMADA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 71 (1951) 980; *C. A.*, 46 (1952) 1921.
- ⁶ J. BORECKÝ UND J. GASPARIČ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1287.
- ⁷ V. ULBRICH, J. MAKEŠ UND M. JUREČEK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
- ⁸ I. M. HAIS UND K. MACEK, *Papierchromatographie*, ČSAV, Prag, 1959.
- ⁹ E. C. BATE-SMITH UND R. G. WESTALL, *Biochim. Biophys. Acta*, 4 (1950) 427.
- ¹⁰ J. GASPARIČ UND M. VEČERÁ, *Chem. Listy*, 51 (1957) 287.
- ¹¹ E. SUNDT UND M. WINTER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 851; 30 (1958) 1620.