

CHROM. 3547

## DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON DINITRILEN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG TAUTOMERER FORMEN DES MALONSÄUREDINITRILS UND EINFACHE NACHWEISREAKTION

HANS GERD EULENHÖFER

Forschungs- und Entwicklungsabteilung, Salzgitter Chemie GmbH, Salzgitter-Drütte (Deutschland)  
(Eingegangen den 12. Dezember 1967; modifiziert den 5. April 1968)

---

### SUMMARY

*Separation of dinitriles by thin-layer chromatography, with special reference to the tautomeric forms of malonodinitrile, and a simple identification reaction*

The solvent system chloroform (saturated with 0.1 N sulphuric acid)-2-butanone (9:1) or 2-pentanone (9:1) is used for the thin-layer chromatographic separation of C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> dinitriles from their corresponding ammonium salts and amides. Separation of the C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> dinitriles from each other is also possible with these solvent systems when development is carried out twice. The *n*R<sub>F</sub> values of these dinitriles are given. Furthermore, a method is described for detecting nitriles on thin-layer plate by hydrolysing them with dilute sulphuric acid at 120° to their corresponding ammonium salts. These salts are made visible with the usual colour reagents, e.g. diazotised *p*-nitroaniline. The sensitivity limits are about 0.2 μmole (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>), 0.8 μmole (C<sub>5</sub>), 1.5 μmole (C<sub>4</sub>), and 0.2 μmole (C<sub>3</sub>). The different behaviour of malononitrile is ascribed to tautomerism.

---

Nitrile fallen häufig als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Aminen aus den Ammonsalzen der Carbonsäuren an. Sie werden technisch über die Amide durch Wasserabspaltung erhalten. Bei den Zersetzungstemperaturen der Amide sind die Ammonsalze im allgemeinen nicht mehr beständig. Sie können daher im Gegensatz zu den Säureamiden nicht mehr im Nitrilrohprodukt erwartet werden.

Über die Trennung von niederen aliphatischen Dinitrilen mit Kettenlängen von C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> und über einen einfachen Nachweis von Nitrilen ist uns aus der Literatur nichts bekannt.

Als wenig aufwendige Untersuchungsmethode der in diesem Zusammenhang möglichen Verbindungstypen (Ammonsalze, Amide und Nitrile) bot sich die Dünnschichtchromatographie an.

Das Ziel dieser Arbeit war die Trennung der genannten aliphatischen Dinitrile von ihren aus der technischen Herstellung möglichen Begleitstoffen und die Ausarbeitung eines spezifischen Nachweises auf der DC-Platte ohne grossen apparativen Aufwand und mit ausreichender Empfindlichkeit.

## TRENNUNG DER DINITRILE

MANGOLD UND KAMMERECK<sup>1</sup> haben in industriell verwendeten Lipiden die Nitrile C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, BUSWELL UND LINK<sup>2</sup> die Mononitrile Caprinitril (C<sub>10</sub>) und Lauronitril (C<sub>12</sub>) dünn-schichtchromatographisch von den entsprechenden Amiden getrennt.

Die Autoren haben sehr ähnliche Laufmittel verwendet (MANGOLD UND KAMMERECK verwendeten ammoniakwassergesättigtes Benzol, BUSWELL UND LINK verwendeten dieses über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet). Eigene Versuche haben ergeben, dass mit diesen Laufmitteln die Dinitrile C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> nicht getrennt werden können. Sie sind in der Nähe der Startlinie mit den Amiden und Ammoniumsalzen zurückgeblieben. Es ist anzunehmen, dass die Ursache in der verstärkten Polarität durch die Anwesenheit einer weiteren Nitrilgruppe bei kurzer Kettenlänge zu suchen ist. IIDA, YOSHII UND KITATSUJI<sup>3</sup> trennten C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Nitrile in Colorado-Schieferöl durch Säulenchromatographie und identifizierten sie durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie und Infrarotspektroskopie.

Es hat sich nun gezeigt, dass mit der Dünnschichtchromatographie auch die niederen Dinitrile C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> von den Ammoniumsalzen der entsprechenden Carbonsäuren, Amiden und—nach Hydrierung und Neutralisation mit Salzsäure—Aminhydrochloriden getrennt werden können. Als schwach polares Laufmittel hat sich Chloroform bewährt, das mit 10% 0.1 N Schwefelsäure gesättigt ist (modifiziert nach Lit. 1). Darüberhinaus ist auch eine Auftrennung dieser Dinitrile untereinander möglich, wenn dem genannten Laufmittel 5% 2-Butanon oder 2-Pentanon zugemischt wird.

## NACHWEIS DER NITRILE

*Unspezifische Methoden*

Durch die oft zur Übersichtsanfärbung angewendete Besprühung mit schwefelsaurer KMnO<sub>4</sub>-Lösung auf Kieselgelplatten können die aliphatischen Dinitrile C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> nicht nachgewiesen werden, da das zur Abscheidung von MnO<sub>2</sub> notwendige Oxidationspotential offenbar nicht ausreicht. Wir haben lediglich feststellen können, dass die erheblich weniger stabilen Ätherdinitrile bei Anwendung dieser Methode positiv reagieren.

Die allgemein bekannte Anfärbung mit Jod (Dämpfe oder Lösung) ist wegen der reversiblen Addition nur sehr kurze Zeit haltbar und erfasst ein breites Spektrum von Verbindungstypen. Die von BUSWELL UND LINK<sup>2</sup> angegebene Rhodamin B-Joddampf-Anfärbung ist als Schnellnachweis brauchbar, jedoch ebenfalls nicht haltbar und vor allem nicht spezifisch genug. MANGOLD UND KAMMERECK<sup>1</sup> haben ihre Nitrile durch Besprühen mit Chromschwefelsäure und nachfolgender Verkohlung bei erhöhter Temperatur nachweisen können. Elegant ist auch die Einwirkung von gasförmigem SO<sub>3</sub> oder besser SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit anschließender Hydrolyse durch Wasserdampf und Erwärmung auf 200° von JONES u.a.<sup>4</sup>, die ebenfalls zur Verkohlung und damit zum Sichtbarwerden vieler organischer Verbindungen führt. Die Dinitrile C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> sind aber nach unseren Versuchen gegenüber SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> so widerstandsfähig, dass zuerst nur eine Verseifung zum Amid oder Ammoniumsalz und erst nach längerer Hitzeeinwirkung eine allmähliche Verkohlung unter Bildung von grauen Flecken auftritt.

### *Spezifische Nachweismethoden*

Die genannten Anfärbemethoden sind für Nitrile kaum oder nicht spezifisch.

Da Nitrile im Hinblick auf intensiv gefärbte Reaktionsprodukte nicht sehr reaktionsfreudig sind, ist es naheliegend, sie zur Identifizierung auf der DC-Platte in andere Verbindungen mit leicht nachzuweisender funktioneller Gruppe umzuwandeln. KAUFMANN UND CHOWDHURY<sup>5</sup> haben Nitrile durch katalytische Hydrierung auf dem Papierchromatogramm in Amine überführt. Dieser Nachweis ist zwar charakteristisch, aber mit einigem Aufwand verbunden. Eine einfachere und doch spezifische Methode wurde daher entwickelt, wie im folgenden Abschnitt beschrieben.

*Nachweismethode durch Verseifung der Nitrile und anschließende Anfärbung der  $\text{NH}_4$ -Ionen.* Nitrile lassen sich in der Hitze in alkalischem Medium relativ einfach, aber auch in saurem Medium zu den Ammoniumsalzen der entsprechenden Carbonsäuren quantitativ verseifen<sup>6</sup>.

Diese Reaktion wurde direkt auf der DC-Platte durchgeführt. Um  $\text{NH}_3$ -Verluste zu vermeiden, war eine saure Hydrolyse notwendig. Dabei zeigte es sich, dass die von JONES u. a.<sup>4</sup> beschriebene bequem durchführbare Methode nach mehrstündiger Behandlung von Nitrilen mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  die Ammonsalze ergibt. Die Kieselgelschicht wird aber nach der Wasserdampfbehandlung derart stark sauer, dass  $\text{NH}_4^+$ -Reagentien nicht mehr anwendbar sind.

Um eine Hydrolyse in nicht zu stark saurem Medium zu erreichen, wurde die Platte mit 2 N Schwefelsäure besprüht und anschliessend auf  $120^\circ$  erhitzt.

Die Anfärbung mit Nessler's Reagens nach der Hydrolyse ist naheliegend. Es traten nach sehr kräftiger Besprühung an den zu erwartenden Stellen, aber auch auf dem Untergrund Färbungen auf, die variierten und nicht reproduzierbar waren.

Das ist verständlich, denn die Nessler-Färbung ist nur im alkalischen Medium stabil. Auch nach vorhergehender Besprühung mit Alkalilösung wird die Färbung nicht wesentlich sauberer. Bei späteren Versuchen stellte sich heraus, dass ein Zusatz von Wasserstoffperoxid zur Schwefelsäure die Hydrolyse auf der Platte beschleunigt. Diese Peroxidzugabe verwendeten bereits WHITEHURST UND JOHNSON<sup>7</sup> erfolgreich zur quantitativen alkalischen Verseifung von Nitrilen. Die bei der Besprühung vorhandenen Reste Wasserstoffperoxid bilden mit Nessler's Reagens starke, vom pH-Wert abhängige Färbungen und stören daher ebenfalls die Farbreaktion mit den Ammonsalzen. Aus diesem Grund wurde ein von WHITEFIELD<sup>8</sup> beschriebenes Reagens auf Ammonium-Ionen aus diazotiertem *p*-Nitroanilin angewendet. Diese Lösung ist in saurem Medium verwendbar und führte zu gut erkennbaren und längere Zeit haltbaren Anfärbungen.

Obwohl diese Nachweisreaktion für Dinitrile ausgearbeitet wurde, ist sie nicht auf diese beschränkt, sondern auch auf Mononitrile mit mindestens vier C-Atomen anwendbar. Mononitrile mit weniger als vier C-Atomen im Molekül können wegen ihres hohen Dampfdruckes mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

### ERGEBNISSE

Die Trennleistung der beiden Laufmittel saures Chloroform-2-Butanon und saures Chloroform-2-Pentanon ist sehr ähnlich. Das Laufmittel mit der 2-Butanon-Komponente hat nur den Vorteil, dass es auf Grund des niedrigeren Siedepunktes des

Ketons nach der Entwicklung schneller verdampft. Nach zweimaliger Entwicklung wird eine saubere Trennung der Dinitrile  $C_3$ – $C_8$  erreicht. Die durchschnittliche Laufzeit eines Durchgangs beträgt ca. 2 Std.

Die Tabelle I zeigt die  ${}^nR_F$ -Werte, die nach der Gleichung  ${}^nR_F = 1 - (1 - R_F)^n$  für  $n = 2$  Entwicklungen nach Lit. 9 berechnet wurden.

Die Flecken der in der Tabelle I aufgeführten Dinitrile erscheinen nach der Anfärbung rot bis braunviolett ( $C_4$ – $C_8$ ) und blau ( $C_3$ ) auf hellbraun gefärbtem Untergrund (s. auch Fig. 1). Eine Schwarzweiss-Photographie gibt die Anfärbung nur

TABELLE I

 ${}^nR_F$ -WERTE VON DINITRILEN

		Laufmittel	
		Saures Chloroform–2-Butanon	Saures Chloroform–2-Pentanon
Malonsäuredinitril	( $C_3$ )	oberer Flecken 0.983 unterer Flecken 0.975	—
Bernsteinsäuredinitril	( $C_4$ )	0.76	0.81
Glutarsäuredinitril	( $C_5$ )	0.87	0.88
Adipinsäuredinitril	( $C_6$ )	0.90	0.91
Pimelinsäuredinitril	( $C_7$ )	0.93	0.94
Korksäuredinitril	( $C_8$ )	0.97	0.97

unvollkommen wieder wegen der ähnlichen Grautöne des Untergrundes und der Flecken. Die Intensität der Färbung nimmt bei gleicher Konzentration unter gleichen Reaktionsbedingungen von  $C_4$  nach  $C_8$  hin zu. Das  $C_3$ -Dinitril nimmt eine Ausnahmestellung ein, auf die weiter unten eingegangen wird. Auch wenn die Konzentration des  $C_4$ -Dinitrils auf das zehnfache und die des  $C_5$ -Dinitrils auf das fünffache erhöht wird, ist die Färbung schwächer als bei den übrigen Dinitrilen. Das lässt auf eine Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit in der gleichen Reihenfolge schliessen.

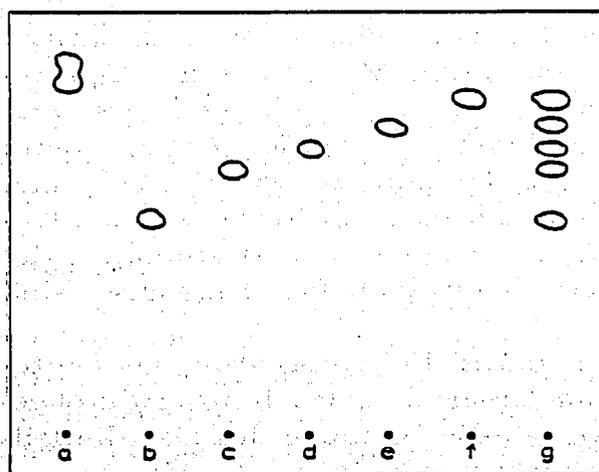


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramm von: (a) Malonsäuredinitril ( $0.3 \mu\text{mol}$ ), (b) Bernsteinsäuredinitril ( $1 \mu\text{mol}$ ), (c) Glutarsäuredinitril ( $1 \mu\text{mol}$ ), (d) Adipinsäuredinitril ( $0.4 \mu\text{mol}$ ), (e) Pimelinsäuredinitril ( $0.4 \mu\text{mol}$ ), (f) Korksäuredinitril ( $0.3 \mu\text{mol}$ ), (g) Gemisch aus b–f in gleichen Mengen nach zweimaliger Entwicklung mit Chloroform–Methyläthylketon (95:5).

sprünge erkennen. Während der Titration färbte sich die Lösung intensiv gelb. Bei diesen Versuchen wurden die Einwaage an Malodinitril und die Titriergeschwindigkeit des Titrierautomaten (Potentiograph der Firma Metrohm, Glaselektrode/GKE) so gewählt, dass spätestens nach 2 Min. jede Bestimmung beendet war. Im Mittel von sechs Versuchen wurde etwa das gleiche Verhältnis zwischen der 1. und 2. Stufe gefunden wie bei der DC in mit Wasser gesättigtem Chloroform-Methyläthylketon, nach der 1. Stufe 63,8% und nach der 2. Stufe 36,2%. Wenn in gesonderten Versuchen jeweils nur bis zum ersten Äquivalenzpunkt titriert wurde (in 1–1,5 Min.), die Proben unter Licht- und Luftabschluss verschieden lange Zeiten (5 Min., 15 Min. und 1 Std.) zur Seite gestellt und dann zu Ende titriert wurden, nahmen die Werte vom ersten bis zum zweiten Endpunkt ständig ab. Nach 5 Min. wurde etwa der Wert 16%, nach 15 Min. ca. 7% und nach 1 Std. 0% erreicht. Dieses Ergebnis deutet auf eine fortlaufende Verschiebung des Verhältnisses Dinitril- zu Isonitrilform hin.

#### EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

##### *Probenvorbereitung*

Die zu untersuchende neutral reagierende Probe (basische Bestandteile sind mit Salzsäure zu neutralisieren) wird in wässrig-alkoholischer oder alkoholischer Lösung auf der DC-Platte aufgetragen und angetrocknet.

##### *Dünnschichtplatten*

DC-Fertigplatten Kieselgel (Merck AG), mehrere Stunden bei 120° aktiviert.

##### *Laufmittel*

(1) Chloroform (Uvasol Merck AG) mit 10% 0,1 N Schwefelsäure gesättigt. Die Chloroform-Phase wird mit 2-Butanon für Chromatographie (Merck AG) im Verhältnis 9,5:0,5 gemischt.

(2) Chloroform (Uvasol Merck AG), mit 10% 0,1 N Schwefelsäure gesättigt. Die Chloroform-Phase wird mit 2-Pentanon (Schuchardt GmbH) im Verhältnis 9,5:0,5 gemischt.

##### *Entwicklung*

Die Platten werden in einem Gefäß entwickelt, dessen Atmosphäre durch in das Laufmittel eintauchende Filterpapierstreifen mit diesem gesättigt ist. Nach jeder Entwicklung wird die Platte an der Luft ca. 15 Min. getrocknet.

##### *Hydrolyse*

Nach der Entwicklung und Trocknung wird die Kieselgelschicht mit 2 N Schwefelsäure-Perhydrol z. A. (Merck AG) (9:1) besprüht, 40–60 Min. an der Luft getrocknet und mit der Schicht nach oben auf eine 120–125° heisse Platte gelegt. Zur Erzeugung eines überhitzten Wasserdampfes in der Schicht wird diese sofort mit einer Glasplatte abgedeckt. Nach 7–8 Min. wird die Glasplatte entfernt und das restliche Wasser in 2–3 Min. verdampft.

Um eine möglichst gleichmässige Temperaturverteilung auf der Heizplatte zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die DC-Platte auf eine ca. 15 mm dicke Eisenplatte zu legen, die von unten durch eine I.R.-Lampe (z.B. Philips E 27 Typ

13372 E/479) geheizt wird. An einer Schmalseite wird eine ca. 40–50 mm tiefe Bohrung angebracht zur Einführung eines geeigneten Thermometers.

### Anfärbung

Nach dem Erkalten wird die Schicht mit der diazotierten *p*-Nitroanilin-Lösung nach WHITEFIELD<sup>8</sup> und anschliessend mit 2 N Natronlauge z. A. besprüht.

### Testsubstanzen

Das Dinitril C<sub>3</sub> wurde in der Qualität "reinst" von der Fa. Schuchardt GmbH, die Dinitrile C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub> wurden von Fluka AG bezogen, und zwar in folgenden Qualitäten: C<sub>4</sub> und C<sub>6</sub> "reinst", C<sub>5</sub> "rein" (= 97%), C<sub>7</sub> und C<sub>8</sub> "rein".

Alle Dinitrile wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

### DANK

Der Firma Salzgitter Chemie GmbH danke ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

### ZUSAMMENFASSUNG

Zur dünnschichtchromatographischen Trennung der Dinitrile C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub> von den entsprechenden Ammoniumsalzen und Amidinen wird ein Laufmittelgemisch verwendet, das aus Chloroform (gesättigt mit 0.1 N Schwefelsäure)–2-Butanon (9:1) oder 2-Pentanon (9:1) besteht. Mit diesen Laufmitteln lassen sich auch nach zweimaligem Durchlauf die Dinitrile C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub> untereinander trennen. Die <sup>n</sup>R<sub>F</sub>-Werte der genannten Dinitrile werden angegeben. Ferner wird eine Methode zum Nachweis von Nitrilen auf der Dünnschichtplatte durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure bei 120° zu den entsprechenden Ammoniumsalzen beschrieben. Diese Salze können mit bekannten Anfärbereagentien, z.B. diazotiertem *p*-Nitroanilin, sichtbar gemacht werden. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 0.2 μmol (C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub>), 0.8 μmol (C<sub>5</sub>), 1.5 μmol (C<sub>4</sub>) und 0.2 μmol (C<sub>3</sub>). Das abweichende Verhalten des Malonsäuredinitrils wird auf das Auftreten einer Tautomerie zurückgeführt.

### LITERATUR

- 1 H. K. MANGOLD UND R. KAMMERECK, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39 (1962) 201.
- 2 K. M. BUSWELL UND W. E. LINK, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41 (1964) 717.
- 3 T. IIDA, E. YOSHII UND E. KITATSUJI, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1224.
- 4 D. JONES, D. E. BOWYER, G. A. GRESHAM UND A. N. HOWARD, *J. Chromatog.*, 24 (1966) 226.
- 5 P. KAUFMANN UND D. K. CHOWDHURY, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2117.
- 6 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. II, *Analytische Methoden*, 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1953, S. 539.
- 7 D. H. WHITEHURST UND J. B. JOHNSON, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1332.
- 8 A. E. WHITEFIELD, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 350.
- 9 A. JEANES, C. S. WISE UND R. J. DIMLER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 415; zitiert aus E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1967, S. 87.
- 10 J. S. FRITZ, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 674.