

Die bisher einzige Identifizierungsmethode für aliphatische 3-Chlor-2-hydroxypropyläther wurde nach dem Prinzip der aufsteigenden Papierchromatographie und zweistufigem Nachweis⁵ ausgearbeitet, der auf einer Quartärnisierung mit überhitzten Pyridindämpfen und nachfolgender Farbreaktion mit dem Dragendorffschen Reagenz beruht. Diese Methode ermöglicht zwar die Identifizierung der untersuchten Stoffe, sie ist aber langwierig. Ihre Nachweisgrenze beträgt 250 bis 300 μg und kann für 3-Chlor-2-hydroxypropyläther der C_1 – C_3 Alkohole, mit Rücksicht auf deren Flüchtigkeit, nicht angewendet werden.

Was die Gaschromatographie einiger der untersuchten Stoffe betrifft, ist in der Literatur⁶ nur die Anmerkung zu finden, dass bei der Untersuchung der Reaktionskinetik von 1-Chlor-2,3-epoxypropan mit C_1 – C_4 Alkoholen die gaschromatographische Analyse der erhaltenen Produkte auf mehr als 95 %ige Bildung von C_α -Äthern hinweist. Weil die einzelnen Isomeren und deren Elutionszeiten nicht beschrieben sind und die nachfolgende Addition von 1-Chlor-2,3-epoxypropan⁷ nicht in Erwägung gezogen wird, ist unklar, aufgrund welcher Feststellungen die Autoren zu der angeführten Schlussfolgerung gelangt sind. Sie arbeiteten mit dem Gerät Okura Rika (Trägergas: Helium; Kolonnenfüllung: Carbowax 1500; Kolonnenlänge: 2 m; Kolonnentemperatur: 170°; Durchflussgeschwindigkeit: 40 ml/min; Temperatur des Wärmeleitfühlers: 210°).

Beschrieben ist aber die Gaschromatographie von α - und β -Halogenäthern, einschliesslich der Nachweismethode nach KOVATS^{8,9}.

In vorliegender Arbeit werden die Bedingungen sowie Resultate der gaschromatographischen Identifizierung von 3-Chlor-2-hydroxypropyläthern der n -Alkohole im Bereich C_1 bis C_{16} diskutiert, von denen der Dodecyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther eine bisher in der Literatur nicht spezifizierte Verbindung darstellt.

EXPERIMENTELLES

Zur Herstellung der zu untersuchenden Verbindungen wurde 1-Chlor-2,3-epoxypropan verwendet, das auf einer 15-bödigen Bodenkolonne rektifiziert worden war ($K_p = 115^\circ/743$ Torr; $n_D^{25} 1.4359$), und Bortrifluorid-diäthylätherat in Form einer 50 %igen Lösung in Diäthyläther. Die Ausgangsalkohole waren chemisch rein und wurden vor ihrer Verwendung umdestilliert. Das als stationäre Phase dienende Polyglycerin wurde nach FALK UND DIETRICH¹⁰ dargestellt. Die anderen stationären Phasen waren von üblicher Handelsqualität.

Darstellung der Derivate

Sämtliche zehn untersuchten Verbindungen wurden durch wiederholte fraktionierte Destillation der Rohaddukte von 1-Chlor-2,3-epoxypropan mit den Ausgangsalkoholen im Molverhältnis 1:1 dargestellt. Die Durchführung der sauer katalysierten Addition sowie die Ausbeuten bei der fraktionierten Destillation sind bereits früher^{6,11} besprochen worden. Die wiederholte Destillation ist zur Abtrennung der Produkte der nachfolgenden Addition von 1-Chlor-2,3-epoxypropan an die Hydroxylgruppen der bereits entstandenen Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther notwendig.

Alle dargestellten Äther sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten mit Ausnahme von Cetyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther, der farblose Kristalle bildet. Im Gegensatz zu Glycidyläthern, die einen deutlichen und charakteristisch süsslichen

ABELLE I

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE KENNWERTE DER DERIVATE VOM TYP R-O-CH₂-CH(OH)-CH₂Cl

l = Chlorgehalt in Äquivalenten/100 g Verbindung. OH = Hydroxylgruppengehalt in Äquivalenten/100 Verbindung.

| | Cl | | OH | | Kp (°C/Torr) | n _D ²⁵ | d ₄ ²⁵ |
|--|--------|--------|--------|--------|-----------------|------------------------------|------------------------------|
| | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | | | |
| H ₃ | 0.8027 | 0.8004 | 0.8027 | 0.7950 | 79-79.3/23 | 1.4437 | 1.1568 |
| H ₃ ·CH ₂ | 0.7215 | 0.7204 | 0.7215 | 0.7185 | 79-80/18 | 1.4373 | 1.0917 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₂ | 0.6552 | 0.6502 | 0.6552 | 0.6520 | 93.5-94/21 | 1.4418 | 1.0640 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₃ | 0.6001 | 0.6103 | 0.6001 | 0.6073 | 115-116/30 | 1.4439 | 1.0448 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₄ | 0.5535 | 0.5629 | 0.5535 | 0.5236 | 113-114/17 | 1.4461 | 1.0258 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₅ | 0.5136 | 0.5101 | 0.5136 | 0.5043 | 119-120/15 | 1.4471 | 1.0022 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₇ | 0.4489 | 0.4547 | 0.4489 | 0.4308 | 144-145/18 | 1.4500 | 0.9799 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₉ | 0.3987 | 0.3937 | 0.3987 | 0.3870 | 89-90/0.01 | 1.4512 | 0.9605 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₁₁ | 0.3586 | 0.3639 | 0.3586 | 0.3627 | 143-145/2 | 1.4550 | 0.9546 |
| H ₃ ·(CH ₂) ₁₅ | 0.2985 | 0.2927 | 0.2985 | 0.2928 | 145-147/0.03 | 1.4534 ^a | — |

^a Gemessen bei 35°.

Geruch haben, sind die untersuchten Stoffe fast geruchlos. Eine Übersicht ihrer physikalisch-chemischen Kennwerte gibt Tabelle I wieder. Der Chlorgehalt wurde nach LIDAŘÍK¹² bestimmt, der Hydroxylgruppengehalt nach STETZLER UND SMULLIN¹³ oder durch Acetylierung mit Acetanhydrid¹⁴.

Bedingungen der Gaschromatographie

Die gaschromatographische Trennung und Aufzeichnung der 3-Chlor-2-hydroxypropyläther wurde mit dem Gaschromatographen CHROM 2 (Hersteller: Laboratorní přístroje, Praha) durchgeführt. Als Trägergas diente Stickstoff. Die innere Oberfläche der Kolonne war silanisiert; Kolonnenlänge 160 cm, Kolonneninnendurchmesser 5 mm. Als Trägersubstanz wurde Chromosorb W (80/100 mesh) verwendet, auf der 10-20 Gew.-% der geprüften Phase aufgetragen waren. Im Fall von Carbowax 1500 wurde silikonisiertes Chromosorb G (60/80 mesh) verwendet. Die Kolonnen-temperatur betrug zwischen 100 und 170°.

RESULTATE UND DISKUSSION

Es zeigte sich, dass die untersuchten Stoffe gut gaschromatographisch getrennt und identifiziert werden können. Auf einem Typ der Trägersubstanz wurden sieben verschiedene stationäre Phasen erprobt. Die Zweckmäßigkeit der Trägersubstanzen bei der Identifizierung aliphatischer 3-Chlor-2-hydroxypropyläther kann durch folgende sinkende Reihe ausgedrückt werden:

Polyglycerin > Carbowax 1500 > Carbowax 20 M,
Äthylenglykoladipat, Äthylenglykolsuccinat,
Methylsilikonöl SE-30, Silikonöl QF-1.

Die Anwendung einer polareren stationären Phase unterdrückt die Schweifbildung und die erhaltenen Peaks sind symmetrisch. Während mit Carbowax 1500 eine gute Trennung der einzelnen Derivate im gesamten Bereich der C₁-C₁₆ Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther bei gleichzeitiger mässiger Schweifbildung erzielt werden kann,

wurde die Schweifbildung bei Anwendung von Polyglycerin völlig unterdrückt, bei sehr guter Trennung der C_3 - C_{16} Derivate. Etwas komplizierter ist die Lage, wenn im Gemisch auch Methyl(Äthyl, Propyl)-3-chlor-2-hydroxypropyläther anwesend sind, die nur teilweise getrennt werden. Wir nehmen an, dass für eine gute Trennung eine Programmierung der Kolonnentemperatur notwendig wäre (CHROM 2 erlaubt dies nicht).

TABELLE II

ELUTIONSDATEN DER VERBINDUNGEN VOM TYP $R-O-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$
 E = Elutionszeit in Minuten; E_{rel} = Relative Elutionszeit.

| R | 131° in der Kolonne | | 151° in der Kolonne | |
|--------------------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| | E | E_{rel} | E | E_{rel} |
| CH_3 | 40 | 0.54 | | |
| $CH_3 \cdot CH_2$ | 34 | 0.47 | | |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_2$ | 36 | 0.48 | | |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_3$ | 45.5 | 0.61 | | |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_4$ | 58 | 0.78 | | |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_5$ | 74 | 1.00 | 19 | 1.00 |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_7$ | 127 | 1.71 | 27 | 1.42 |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_9$ | | | 41 | 2.16 |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_{11}$ | | | 64 | 3.37 |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_{16}$ | | | 187 | 9.85 |

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, ist der Siedepunkt der einzelnen Stoffe sehr unterschiedlich. Aus diesem Grunde wäre es notwendig, und aus zeitlichen Gründen zweckmässig, bei zwei bis drei verschiedenen Temperaturen je nach Grösse der Alkylgruppen zu arbeiten. Diese Tatsache ist auch aus Tabelle II ersichtlich, in der die resultierenden Elutionsparameter der auf Polyglycerin untersuchten Stoffe angegeben sind. Eine bessere Trennung der C_1 - C_3 Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther wurde auch bei Herabsetzung der Kolonnentemperatur auf 110° nicht erreicht. Die Ursache ist im geringen Unterschied der Siedepunkte dieser drei Derivate zu suchen. Ein Vergleich der Logarithmen der Elutionszeiten in der homologen Reihe aliphatischer 3-Chlor-2-hydroxypropyläther zeigt, dass es sich im Bereich C_3 bis C_{16} (siehe Fig. 1) um eine lineare Abhängigkeit handelt. Das anomale Verhalten der C_1 und C_2 Derivate (siehe auch Fig. 2) wird wahrscheinlich durch die ausserordentlich höhere Polarität der beiden Stoffe verursacht. Eine ähnliche Abweichung aus der Reihe kann auch beim Vergleich der Brechungsindexe der untersuchten Äther beobachtet werden (siehe Tabelle I).

Die festgestellten Tatsachen sind die gleichen wie beim Vergleich der Brechungsindexe oder der Abhängigkeit der Logarithmen der Elutionswerte von der Kohlenstoffatomanzahl der primären Ausgangsalkohole¹⁵.

Es ist interessant, dass es bei der Verwendung von Carbowax 1500 als stationäre Phase nicht zu der erwähnten Anomalie kommt und die Abhängigkeit der Logarithmen der Elutionszeiten von der Anzahl der Kohlenstoffatome des Ausgangsalkoholes im gesamten Bereich linear ist (siehe Fig. 5).

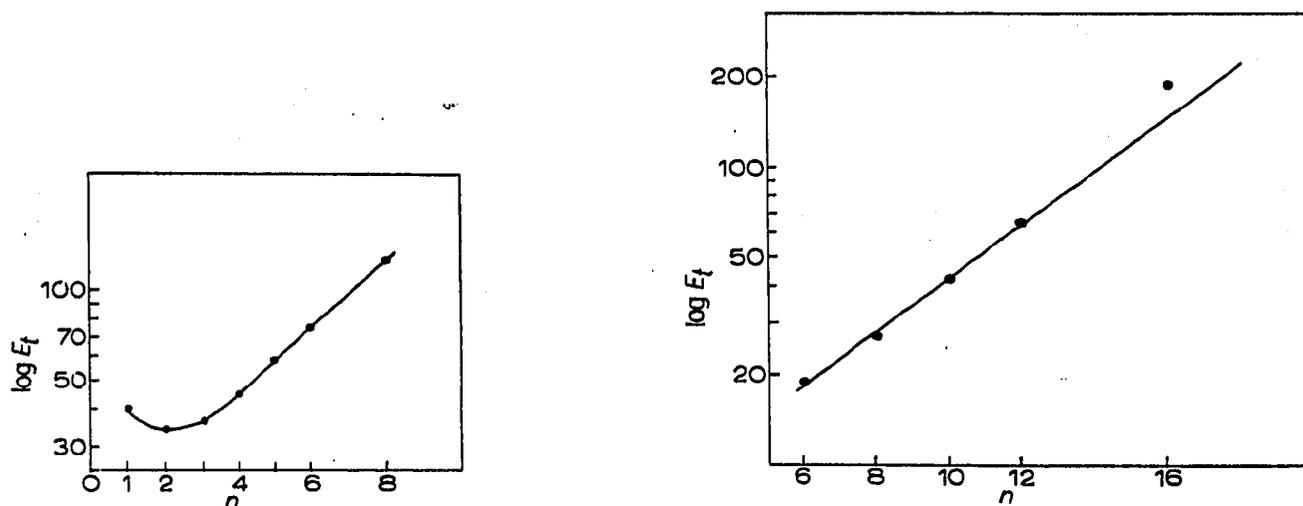


Fig. 1. Abhängigkeit des Logarithmus der Elutionszeiten von der Anzahl Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen der Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther. Gemessen bei 131°; stationäre Phase, Polyglycerin. n = Anzahl der Kohlenstoffatome; $\log E_t$ = Logarithmus der Elutionsdauer in Minuten.

Fig. 2. Abhängigkeit des Logarithmus der Elutionszeiten von der Anzahl Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen der Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther. Gemessen bei 171°; stationäre Phase, Polyglycerin. n = Anzahl der Kohlenstoffatome; $\log E_t$ = Logarithmus der Elutionsdauer in Minuten.

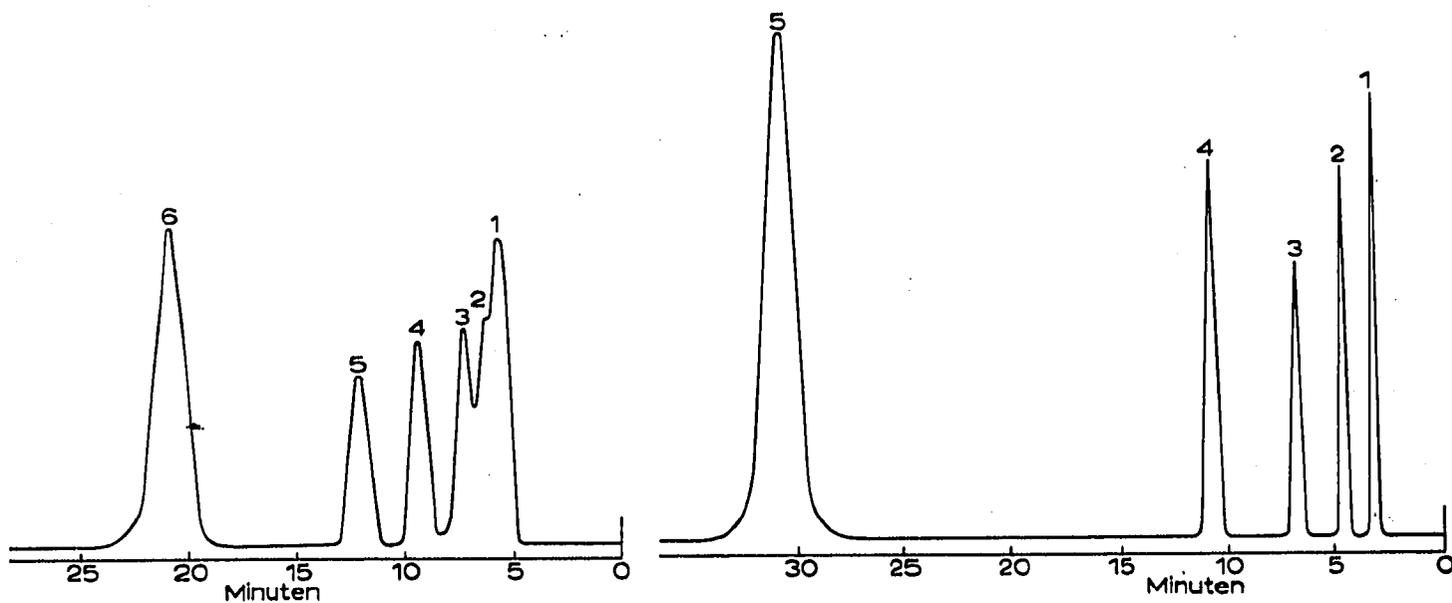
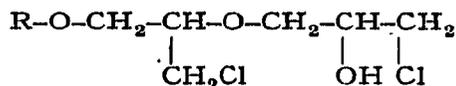


Fig. 3. Chromatogramm von Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläthern mit Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe 1 bis 8. Bezeichnung der einzelnen Peaks: 1 = Äthyl und Propyl, 2 = Methyl, 3 = Butyl, 4 = Pentyl, 5 = Hexyl, 6 = Octyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther.

Fig. 4. Chromatogramm von Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläthern mit Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe 6 bis 16. Bezeichnung der einzelnen Peaks: 1 = Hexyl, 2 = Octyl, 3 = Decyl, 4 = Dodecyl, 5 = Cetyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther.

Nichteinmal eine wiederholte fraktionierte Destillation ermöglichte die Darstellung von Standardstoffen als 100 %ig reine Substanzen. Die chromatographische Analyse der einzelnen 3-Chlor-2-hydroxypropyläther zeigte, dass jedes Derivat etwa 2 % eines anderen Stoffes enthält, der auf Polyglycerin eine andere Elutionszeit aufweist als der zugehörige 3-Chlor-2-hydroxypropyläther. Der Abhängigkeitsverlauf des Logarithmus der Elutionsdauer dieser Stoffe von der Zahl der Kohlenstoffatome des Ausgangsalkoholes ist ähnlich dem der 3-Chlor-2-hydroxypropyläther (siehe Fig. 6), einschliesslich der deutlichen Anomalie des Methylderivates. Mit grösster Wahrscheinlichkeit handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel



die durch nachfolgende Addition von 1-Chlor-2,3-epoxypropan an die Hydroxylgruppe der untersuchten Stoffe entstehen.

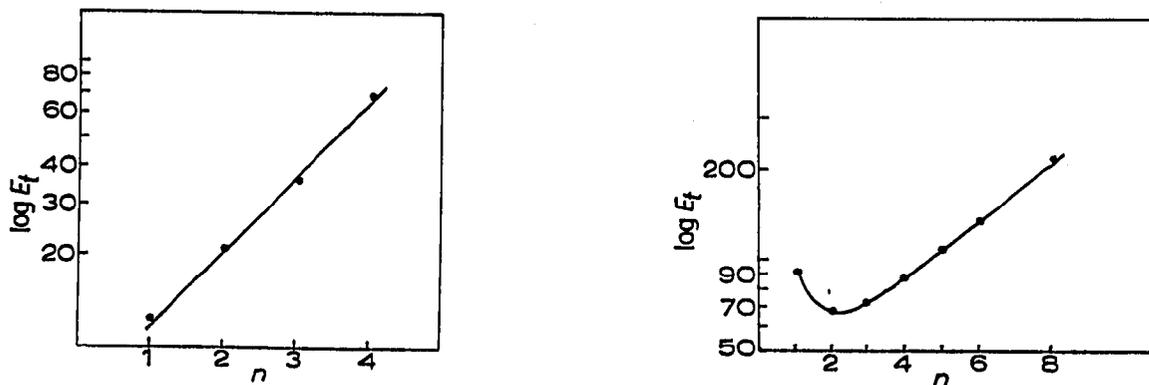


Fig. 5. Abhängigkeit des Logarithmus der Elutionszeiten von der Anzahl Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen der Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther. Gemessen bei 60°; stationäre Phase, Carbowax 1500. n = Anzahl der Kohlenstoffatome; $\log E_t$ = Logarithmus der Elutionsdauer in Minuten.

Fig. 6. Abhängigkeit des Logarithmus der Elutionszeiten von der Anzahl Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen von Stoffen des Typs R-O-CH₂-CH(CH₂Cl)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂Cl. Gemessen bei 131°; stationäre Phase, Polyglycerin. n = Anzahl der Kohlenstoffatome; $\log E_t$ = Logarithmus der Elutionsdauer in Minuten.

DANK

Für sorgfältig durchgeführte Analysen sei Frl. Dipl.-Ing. J. KARLOVÁ, Frl. J. HERYNKOVÁ und Fr. Z. HAKLOVÁ gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Vorliegende Arbeit fasst die Erkenntnisse über die gaschromatographische Identifizierung von Alkyl-3-chlor-2-hydroxypropyläthern zusammen, die bei der Untersuchung von zehn hergestellten Derivaten im Grössenbereich unverzweigter Alkylgruppen C₁-C₁₆ erhalten wurden. Als zweckmässigste stationäre Phase kann Polyglycerin empfohlen werden. Die beste Kolonnentemperatur für C₁-C₇ Derivate beträgt

130°, für C₆-C₁₆ 150°. Die Abhängigkeit zwischen der Zahl von Kohlenstoffatomen der Alkylgruppe und dem Logarithmus der Elutionszeiten verläuft im Bereich C₃-C₁₆ linear.

LITERATUR

- 1 H. LEE UND K. NEVILLE, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- 2 T. F. BRADLEY, *U.S. Pat.*, 2,500.600 (1950).
- 3 H. KWART UND A. L. GOODMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1947.
- 4 D. SWERN, G. N. BILLEN UND H. KNIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1152.
- 5 J. NOVÁK, *J. Chromatog.*, 31 (1967) 137.
- 6 S. SEKIGUCHI, I. TAKASE UND K. MATSUI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68 (1965) 2413.
- 7 J. NOVÁK, *Chem. Průmysl*, 18 (1968) 77.
- 8 J. RUSCHE, J. JANÁK, M. KRATOCHVÍL, J. JONAS UND H. GROSS, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1211.
- 9 J. JONAS, M. KRATOCHVÍL, H. GROSS UND J. JANÁK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 2399.
- 10 F. FALK UND P. DIETRICH, *J. Chromatog.*, 33 (1968) 411.
- 11 J. NOVÁK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 3794.
- 12 M. LIDAŘÍK, *Kunststoffe-Plastics*, 6 (1959) 16.
- 13 R. S. STETZLER UND C. F. SMULLIN, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 194.
- 14 A. BRING UND F. KADLEČEK, *Plaste Kautschuk*, 5 (1958) 43.
- 15 V. ŠEDIVEC UND J. FLEK, *Příručka Analýsy Organických Rozpouštědel*, SNTL, Prag, 1968, S. 53 und 66.

J. Chromatog., 43 (1969) 437-443