

CHROM. 4302

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE TRENNUNG VON NITROPHENOLEN UND NITROANISOLEN DURCH GASCHROMATOGRAPHIE

J. HRIVŇÁK

Chemisches Institut der Komenský-Universität, Bratislava (Tschechoslowakei)

L. BARNOKY

Tschechoslowakisches Institut für Metrologie, Bratislava (Tschechoslowakei)

UND

E. BEŠKA

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie, Bratislava (Tschechoslowakei)

(Eingegangen am 4. August 1969)

SUMMARY

Separation of nitrophenols and nitrophenyl methyl ethers by gas chromatography

The gas chromatographic behaviour of nitrophenols and nitrophenyl methyl ethers was studied on polyester (PEGA, BDS, PEGS, NPGS) and silicone (XE-60, QF-1, SE-30) columns. The elutions on polyester type columns were affected by hydrogen bonding between studied compounds and liquid phases. On these columns nitrophenols with intramolecular hydrogen bonds had shorter retention times than related nitrophenyl methyl ethers.

EINLEITUNG

Phenole stellen, insbesondere wenn sie durch Nitrogruppen substituiert sind, beträchtlich polare Verbindungen dar, die bei der Trennung durch Gaschromatographie eine Reihe von Schwierigkeiten bereiten können.

Zwecks Erniedrigung der Adsorption dieser Verbindungen an dem Trägermaterial der Trennsäule besteht die Möglichkeit, die Phenole vor dem Chromatographieren in weniger polare Verbindungen um zu setzen, wie z.B. in Trimethylsilyläther^{1,2}, Methyläther³⁻⁶, Acetate^{7,8} und Trifluoracetate⁹.

Unter den freien Phenolen wurden Alkylphenole¹⁰⁻¹⁷, sowie Chlorphenole^{18,19} und Nitrophenole²⁰ durch Gaschromatographie abgetrennt.

Gegenstand dieser Arbeit ist das Studium der gaschromatographischen Trennung von Isomeren der Mononitro- und Dinitrophenole und der von ihnen abgeleiteten Methyläther auf verschiedenen stationären Phasen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Gaschromatograph

Die chromatographischen Arbeiten wurden auf dem Gerät Fractovap Modell GI (Carlo Erba, Milan) durchgeführt, das mit einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet war. Als Trägergas gelangte Stickstoff zur Anwendung.

Chromatographische Trennsäulen

Für die Bestimmung der relativen Retentionszeiten wurden gläserne Trennsäulen in einer Länge von 1 m und mit einem Durchmesser von 2.2 mm benutzt. Bei Verwendung polarer Polyester-Trennflüssigkeiten als stationäre Phase haben wir als Träger Chromosorb W, und bei Verwendung stationärer Silikon-Phasen silanisiertes Chromosorb W verwendet; die Korngrösse betrug in beiden Fällen 60–80 mesh. Der Träger wurde mittels der stationären Phase in einer Menge von 5 Gew.-% imprägniert, wobei wir bei den polaren Polyester-Trennflüssigkeiten noch 1 Gew.-% Orthophosphorsäure hinzugefügt haben. Die Säulen wurden vor der Benutzung unter mässigem Durchfluss des Trägergases bei 200° während 8 Std. konditioniert.

Säulenfüllung

Chromosorb W, Polyäthylenglykoladipat (PEGA), Butandiolsuccinat (BDS), Polyäthylenglykolsuccinat (PEGS), Neopentylglykolsuccinat (NPGS), Cyanoäthylmethylsilikonfett XE-60 (XE-60), Fluorosilikonöl QF-1 (QF-1) und Methylsilikonfett SE-30 (SE-30) waren Handelspräparate der Fa. Carlo Erba, Milan.

Nitrophenole

Durch Nitrierung des 3-Nitrophenols gemäss BANTLIN²¹ wurde ein Gemisch des 2,3-, 3,4- und 2,5-Dinitrophenols erhalten, das durch die Bariumsalze getrennt wurde. Durch Nitrierung des 2-Nitrophenols gemäss HOLLEMAN²² wurde ein Gemisch des 2,4- und 2,6-Dinitrophenols erhalten, das durch fraktionierte Präzipitation der Natriumsalze mittels Bariumchlorid getrennt wurde. Durch Hydrolyse des 3,5-Dinitroanisols gemäss HANTZSCH²³ wurde das 3,5-Dinitrophenol erhalten.

Nitroanisele

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf 1,3,5-Trinitrobenzol gemäss REVERDIN²⁴ wurde 3,5-Dinitroanisol hergestellt. Die übrigen Anisele wurden durch Einwirkung von Diazomethan auf die entsprechenden Mono- und Dinitrophenole in der Weise hergestellt, dass man eine 5%ige Lösung von Diazomethan in Äther, zubereitet gemäss ARNDT²⁵, in einem 10%igen Überschuss nach und nach in kleineren Anteilen und unter Rühren zu einer 10%igen Lösung des entsprechenden Phenols in Äther zugegeben hat. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann auf das halbe Volumen eingengt und mit einer 2%igen Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Destillieren eingengt. Der Destillationsrückstand wurde via ein geeignetes Lösungsmittel auskristallisiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die relativen Retentionsvolumen der Nitrophenole und der abgeleiteten Nitroanisele auf stationären Polyester-Phasen werden in Tabelle I angeführt. Bei der gas-

TABELLE I

RELATIVE RETENTIONSOLUMEN DER NITROPHENOLE UND NITROANISOLE AUF STATIONÄREN POLYESTER-PHASEN BEI 200°

Verbindung	5 % PEGA 1 % H ₃ PO ₄	5 % BDS 1 % H ₃ PO ₄	5 % PEGS 1 % H ₃ PO ₄
2-Nitrophenol	0.09	0.10	0.09
2-Nitroanisol	0.27	0.28	0.27
3-Nitrophenol	2.91	2.56	3.04
3-Nitroanisol	0.18	0.21	0.17
4-Nitrophenol	4.82	4.02	5.00
4-Nitroanisol	0.32	0.34	0.31
2,3-Dinitrophenol	2.53	2.38	2.90
2,3-Dinitroanisol	2.94	2.86	3.00
2,4-Dinitrophenol	1.00	1.00	1.00
2,4-Dinitroanisol	3.40	3.28	3.36
2,5-Dinitrophenol	0.80	0.79	0.78
2,5-Dinitroanisol	1.69	1.70	1.59
2,6-Dinitrophenol	1.53	1.53	1.56
2,6-Dinitroanisol	0.83	0.86	0.80
3,4-Dinitrophenol	> 20 ^a	> 20 ^a	> 20 ^a
3,4-Dinitroanisol	2.91	2.84	2.82
3,5-Dinitrophenol	> 20 ^a	> 20 ^a	> 20 ^a
3,5-Dinitroanisol	1.27	1.30	1.15

^a Nicht eluiert nach 45 Min.

chromatographischen Trennung der Nitrophenole auf stationären Polyglykol-Phasen haben wir festgestellt, dass die Wasserstoffbindungen zwischen der stationären Phase und der phenolischen Gruppe²⁰ einen grossen Einfluss auf die Retentionsreihenfolge ausüben. Die Stärke der Wasserstoffbindung zwischen der phenolischen Gruppe und den Hydroxylgruppen der stationären Phase wird durch die Stellung bzw. durch die Stellungen der Nitrogruppe beeinflusst, die bei der Beziehung zwischen der Struktur und den chromatographischen Eigenschaften der dem Studium unterworfenen Verbindungen eine sehr wichtige Rolle spielen. Darüber hinaus entstehen Wasserstoffbindungen, wenn auch relativ schwächere, auch zwischen der Nitrogruppe und den Hydroxylgruppen der stationären Phase. Der Einfluss dieser Bindungen kann ganz besonders in jenen Fällen zum Ausdruck gelangen, wenn der Wasserstoff der phenolischen Gruppe durch eine Methylgruppe ersetzt wird, oder wenn die phenolische Gruppe eine intramolekulare Wasserstoffbindung bildet, bzw. eine sterische Hinderung aufweist.

Vom Gesichtspunkt der Möglichkeit einer direkten gaschromatographischen Trennung der Dinitrophenole (ohne eine Überführung in flüchtigere Derivate) ist die Nitrogruppe in Stellung 2 oder 6, oder auch in Stellung 2,6 sehr bedeutsam. Diese Dinitroderivate verhalten sich infolge der intramolekularen Wasserstoffbindung (2,3-, 2,4- und 2,5-Dinitrophenol) auf Polyester-Säulen wie Mononitrophenole, sie werden sogar vor dem 3- und 4-Nitrophenol eluiert. Die Erhöhung der relativen Flüchtigkeit, wenn sich die Nitrogruppe in *ortho*-Stellung befindet, gelangt am meisten in der Reihe der Mononitrophenole zum Ausdruck; 2-Nitrophenol wird auf Polyglykol-Säulen sogar vor dem Phenol²⁰ eluiert. Die Möglichkeit eines direkten Chromatographierens von Dinitrophenolen, bei denen sich wenigstens eine Nitrogruppe in

ortho-Stellung befindet, wurde bei der Analyse einiger als Pesticide verwendeten Dinitrophenole²⁶⁻²⁹ ausgenützt.

Dinitrophenole, bei denen kein "*ortho*-Effekt" oder keine sterische Hinderung der phenolischen Gruppe zu verzeichnen ist (3,4- und 3,5-Dinitrophenol), treten durch eine hohe Verzögerung oder Adsorption auf der gaschromatographischen Säule hervor.

Die Abhängigkeit zwischen der Retentionsreihenfolge des Nitrophenols und des von diesem abgeleiteten Nitroanisols auf Polyester-Säulen ist sehr eindeutig: die von Nitrophenolen abgeleiteten Methyläther, die sich durch den "*ortho*-Effekt" auszeichnen, weisen längere Retentionszeiten auf als die ursprünglichen Nitrophenole. Diese Tatsache wird bereits durch die obenangeführten Schlussfolgerungen über die Bedeutung der Nitrogruppe in *ortho*-Stellung für die Gaschromatographie der Nitrophenole bestätigt. Auf dem Chromatogramm in Fig. 1 ist zu ersehen, wie 2-Nitroanisol hinter dem 2-Nitrophenol eluiert. Interessant ist auch die Elution des 2,6-Dinitroanisols, die mit der Tatsache zusammenhängt, dass es sich beim 2,6-Dinitrophenol um eine sterische Hinderung und nicht um einen "*ortho*-Effekt" handelt.

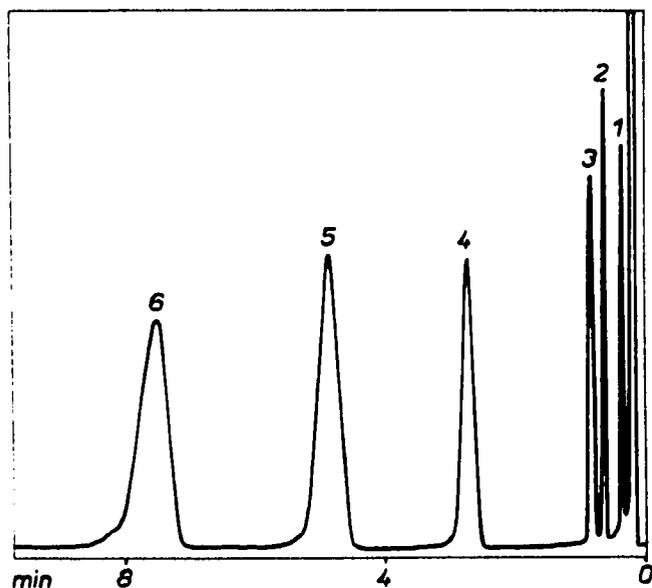


Fig. 1. Chromatogram einiger Nitrophenole und Nitroanisole. 1 = 2-Nitrophenol; 2 = 3-Nitroanisol; 3 = 2-Nitroanisol; 4 = 2,6-Dinitroanisol; 5 = 2,6-Dinitrophenol; 6 = 3-Nitrophenol
Trennsäule: 5 % NPGS und 1 % H_3PO_4 bei 185° .

Auf Polyglykol-Säulen ist es daher nicht notwendig, zwecks Erhöhung der relativen Flüchtigkeit jene Dinitrophenole in Methyläther zu überführen, bei denen ein "*ortho*-Effekt" vorhanden ist, weil die intramolekulare Wasserstoffbindung an sich dem Molekül des Nitrophenols eine grössere relative Flüchtigkeit verleiht als es das Ersetzen des phenolischen Wasserstoffs durch die Methylgruppe imstande ist. Bei den übrigen Nitrophenolen hat allerdings die Methylierung der phenolischen Gruppe Bedeutung. Es betrifft diesfalls vorzugsweise die 3,4- und 3,5-Dinitrophenole. Die relative Flüchtigkeit der von ihnen abgeleiteten Methyläther liegt nämlich auf dem Niveau der übrigen Dinitroanisole, auch wenn sich diese Dinitrophenole durch eine grosse Verzögerung auszeichnen.

Auf Grund der Retentionsreihenfolge der Nitroanisole besteht die Möglichkeit, eine bestimmte, wenn auch (im Vergleich mit den freien Phenolen) weitaus schwächere Wasserstoffbindung zwischen dem ätherischen Sauerstoff und den Hydroxylgruppen der stationären Phase anzunehmen. Bei den Mononitroderivaten wächst die Interaktion in Richtung der 3-, 2- und 4-Isomere, was sich mit dem Elektroneneffekt der Nitrogruppe in den angeführten Stellungen in Übereinstimmung befindet (beim 2-Isomer liegt eine teilweise sterische Hinderung des ätherischen Sauerstoffs vor). Unter den Dinitroanisolen weist das 2,6-Isomer die schwächste Interaktion mit der stationären Phase auf (sterische Hinderung), die stärkste Interaktion hingegen das 2,4-Isomer (Konjugation der beiden Nitrogruppen).

Die relativen Retentionsvolumen der Nitroanisole auf Silikon-Säulen sind in Tabelle II enthalten. Der Unterschied zwischen den Retentionsangaben auf diesen Säulen sinkt mit dem Gehalt an polaren Gruppen in der stationären Phase. Auf Silikon-Säulen haben freie Nitrophenole in Übereinstimmung mit Lit. 30 asymmetrische Retentionswellen dargeboten.

TABELLE II

RELATIVE RETENTIONSOLUMEN DER NITROANISOLE AUF STATIONÄREN SILIKON-PHASEN

Verbindung	5 % XE-60 200°	5 % QF-1 200°	5 % SE-30 180°
2-Nitroanisol	0.25	0.26	0.36
3-Nitroanisol	0.18	0.20	0.33
4-Nitroanisol	0.28	0.31	0.43
2,3-Dinitroanisol	2.59	2.07	1.80
2,4-Dinitroanisol	2.48	2.03	1.76
2,5-Dinitroanisol	1.21	1.04	1.05
2,6-Dinitroanisol	0.66	0.61	0.62
3,4-Dinitroanisol	2.34	1.89	1.67
3,5-Dinitroanisol	1.00	1.00	1.00

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die gaschromatographischen Eigenschaften von Nitrophenolen und Nitroanisolen auf Polyester- (PEGA, BDS, PEGS, NPGS) und Silikon- (XE-60, QF-1, SE-30) Trennsäulen einer Untersuchung unterzogen. Auf Polyester-Säulen wird die Trennung durch Wasserstoffbindungen zwischen der stationären Phase und den zu chromatographierenden Verbindungen beeinflusst. Auf solchen Säulen weisen Nitrophenole mit intramolekularen Wasserstoffbindungen eine höhere relative Flüchtigkeit auf als die von ihnen abgeleiteten Nitroanisole.

LITERATUR

- 1 S. H. LANGER, P. PANTAGES UND I. WENDER, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 1664.
- 2 R. W. FREEDMAN UND G. O. CHARLIER, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1880.
- 3 W. CARRUTHERS, R. A. JOHNSTONE AND J. R. PLIMMER, *Chem. Ind. (London)* (1958) 331.
- 4 W. H. GUTENMANN UND D. J. LISK, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47 (1964) 346.
- 5 H. M. BOGGS, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 49 (1966) 772.
- 6 C. W. STANLEY, *J. Agr. Food Chem.*, 14 (1966) 321.

- 7 H. H. GILL, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1201.
- 8 H. P. HIGGINBOTTOM, H. M. CULBERTSON UND J. C. WOODBREY, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1021.
- 9 A. T. SHULGIN, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 920.
- 10 G. BERGMANN UND D. JENTZSCH, *Z. Anal. Chem.*, 164 (1958) 10.
- 11 J. JANÁK UND R. KOMERS, *Z. Anal. Chem.*, 164 (1958) 69.
- 12 J. JANÁK, R. KOMERS UND J. ŠÍMA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 1492.
- 13 J. S. FITZGERALD, *Australian J. Appl. Sci.*, 10 (1959) 169.
- 14 A. KREYENBUHL UND H. WEISS, *Bull. Soc. Chim. France*, 11/12 (1959) 1880.
- 15 J. R. L. SMITH, R. O. C. NORMAN UND G. K. RADDA, *J. Gas Chromatog.*, 2, No. 5 (1964) 146.
- 16 A. H. DUVAL UND W. F. TULLY, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 38.
- 17 J. HRIVŇÁK, M. LIVAŘ UND R. ŠPLHÁČEK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 2608.
- 18 J. A. BARRY, R. C. VASISHTH UND F. J. SHELTON, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 67.
- 19 R. H. KOLLOFF, L. J. BREUKLANDER UND L. B. BARKLEY, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1651.
- 20 J. HRIVŇÁK UND Z. ŠŤOTA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 2128.
- 21 A. BANTLIN, *Ber.*, 11 (1878) 2099.
- 22 A. F. HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim.*, 21 (1902) 432.
- 23 A. HANTZSCH, *Ber.*, 40 (1907) 330.
- 24 F. REVERDIN, *Organic Syntheses*, Vol. 1, John Wiley, New York, 1948, S. 219.
- 25 F. ARNDT, *Organic Syntheses*, Vol. 2, John Wiley, New York, 1948, S. 165.
- 26 J. HRIVŇÁK, Z. ŠŤOTA UND J. DOLEŽAL, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 143.
- 27 J. HRIVŇÁK, Z. ŠŤOTA UND J. DOLEŽAL, *Chem. Zvesti*, 19 (1965) 846.
- 28 J. HRIVŇÁK UND Z. ŠŤOTA, *Proc. Anal. Chem. Conf., Budapest, 1966*, S. 189.
- 29 J. HRIVŇÁK UND Z. ŠŤOTA, *J. Gas Chromatog.*, 6 (1968) 9.
- 30 H. M. BOGGS, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47 (1964) 346.

J. Chromatog., 44 (1969) 437-442