

CHROM. 4429

IDENTIFIZIERUNG AROMATISCHER ISOMEREN DURCH
REAKTIONSCHROMATOGRAPHIE

JAROSLAV FRANČ UND KARLA POSPÍŠILOVÁ

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)

SUMMARY

Identification of aromatic isomers by reaction chromatography

The advantages offered by nitration in the identification of aromatic isomers are shown by means of results obtained with the isomers of *e.g.* aromatic hydrocarbons, benzenecarboxylic acids, nitriles, amides, bromphenetol and xylylenediamine.

EINLEITUNG

Es ist bekannt, dass einige aromatische Isomere mittels Papierchromatographie sowie Gaschromatographie entweder nur schlecht oder gar nicht trennbar sind. Am häufigsten kommt das bei der Trennung der *m*- und *p*-Isomeren vor. Im Falle dass man die Gegenwart des einen Isomers im anderen feststellen soll oder eventuell ihre Bestimmung nebeneinander durchführen soll, stellt das ein Problem dar, das manchmal nur sehr schwer zu lösen ist.

Mit grossem Vorteil haben wir in solchen Fällen die Reaktionspapierchromatographie angewendet. In vielen Fällen hat sich so ein Verfahren bewährt bei welchem zuerst festgestellt wird, ob die angeführten Isomere nicht als solche trennbar sind. Wenn sie sich nicht trennen, führt man mit beiden Isomeren eine geeignete Reaktion durch und dann lassen sie sich gewöhnlich gut trennen. Wir haben festgestellt, dass in der Mehrzahl der Fälle eine Überführung in Derivate durch Reaktion mit Funktionsgruppen, die die Ursache der Isomerie sind, nicht möglich ist, und zwar deshalb, weil es dabei oft nicht zu einem Unterschied der Dipolmomente kommt. Weit mehr haben sich Reaktionen bewährt, bei denen es zur Substituierung des aromatischen Kernes kommt, weil gerade Isomere die Substituierung in verschiedene Lagen dirigieren. Es ist aber nötig solche Reaktionen auszusuchen, bei welchen nicht zu viele Stoffe entstehen, weil sonst das Chromatogramm nicht eindeutig wird. Wegen der Interferenz einiger Flecke mit Rücksicht auf die Möglichkeit des Entstehens mehrerer Derivate ist es auch nötig, gleiche Arbeitsbedingungen einzuhalten¹⁻³.

An einigen Beispielen wird weiterhin gezeigt, was für Möglichkeiten bei dieser Art der Identifizierung bestehen, besonders bei Anwendung der Nitrierung. Die Nitrierung ist dafür besonders vorteilhaft, weil die Nitrogruppe ein hohes Dipolmoment

besitzt und damit auch die Veränderung gross ist, die durch ihre Substituierung im aromatischen Kern bewirkt wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Nitrierung

Ungefähr 0.1 g der Probe nitriert man in der Eprovette mit einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (2:1) durch allmähliche Zugabe von 2 ml dieser Mischung. Man nitriert entweder unter Kühlung mit Eis ($t = \text{um } 5^\circ$) oder im Wasserbad bei 80° oder 100° . Die Temperaturen und die Dauer der Nitrierung werden in den einzelnen Fällen angeführt.

Dann wird die Mischung unter Eiskühlung mit 5 ml Wasser verdünnt und mit 3 ml Pyridin neutralisiert.

Identifizierung

1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durool), 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (Isodurool) und 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prehnitol). Die Mischung dieser Isomere wird bei 6° eine Viertelstunde lang auf die oben angeführte Weise nitriert. Auf Start Silufol UV 254 (die Folie mit Silikagel mit Stärke, $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$) trägt man ungefähr $5 \mu\text{l}$ der entstandenen Lösung auf. Man chromatographiert mit einem Gemisch von Cyklohexan-Pyridin (5:1). Das gewonnene Chromatogramm zeigt Fig. 1.

m- und p-Cyanbenzoesäuren. Eine Mischung dieser Isomere nitriert man 15 min lang bei 100° . Nach Verdünnung und Neutralisierung trägt man ungefähr $5 \mu\text{l}$ auf das Chromatogramm auf. Man chromatographiert auf Whatman-Papier No. 1 in einem System Butanol-Äthanol-Pyridin-Wasser (3:1:1:1). Die Detektion wird nach

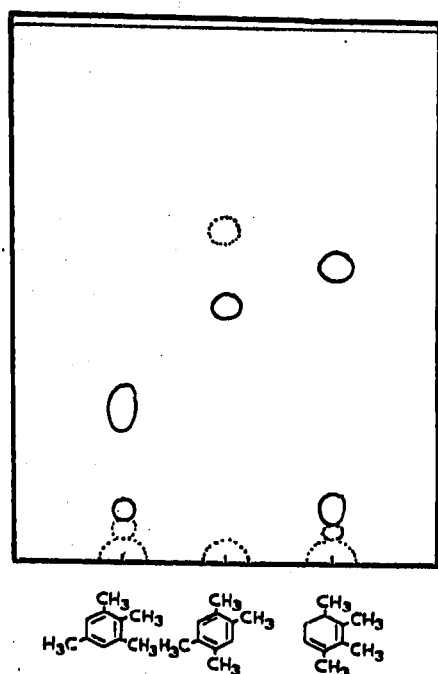


Fig. 1. Chromatogramm von Isomeren nach Nitrierung.

TABELLE I

PRODUKTE DER NITRIERUNG AROMATISCHER ISOMERE

<i>Isomere</i>	<i>R_F-Werte der Nitrie- rungs- produkte</i>	<i>Färbung der Flecke</i>	<i>Temperatur bei der Nitrierung (°C)</i>	<i>Bemerkung</i>
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	0.11	gelb	6	
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	0.29			
	0.47	gelb	6	
	(0.63)			
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	0.11	gelb	6	
	0.55			
1,3-Bromäthoxybenzol	0.18	orange	} 2-3	
	0.24	braungelb		
	0.80	ziegelrot		
1,4-Bromäthoxybenzol	0.17	sepiabraun	} 2-3	
	0.28	orange		
	0.39	gelb		
	0.49	orange		
1,3-Bromäthoxybenzol	0.73	erdbeerrot		
	0.19	orange	} 30	
	0.24	gelbbraun		
	0.41	orange		
1,4-Bromäthoxybenzol	0.80	ziegelrot		
	0.17	sepiabraun	} 30	
	0.28	orange		
	0.34	gelb		
	0.60	orange		
	0.70	erdbeerrot		
1,4-Cyanbenzoesäure	0.30	braungelb	100	
1,3-Cyanbenzoesäure	0.54	gelb	100	
1,4-Dicyanbenzol	0.30	braungelb	100	
1,3-Dicyanbenzol	0.54	gelb	100	
Terephthalsäurediamid	0.30	braungelb	100	
Isophthalsäurediamid	0.54	gelb	100	
1,4-Xylylendiamin	0.00	gelb	2-3	
1,3-Xylylendiamin	0.63	gelb	2-3	
	0.76	braungelb		
	0.87	orange		
1,2,4-Benzoltricarbonsäure	0.14	gelb	100	
1,2,3-Benzoltricarbonsäure	0.21	gelb	100	
<i>o</i> -Toluylsäure	0.25	—		} sichtbar im UV-Licht
	0.29	—		
	0.70	gelb		
	0.73	hellorange	100	
	0.77	gelb		
<i>m</i> -Toluylsäure	0.16	—		} sichtbar im UV-Licht
	0.26	—		
	0.39	—		
	0.42	—		
	0.63	grün	100	
	0.67	rotbraun		
	0.75	braungelb		
<i>p</i> -Toluylsäure	0.15	—		sichtbar im UV-Licht
	0.19	braunrot		
	0.68	erdbeerrot	100	
	0.72	gelborange		
<i>o</i> -Tolunitril	0.49	gelb		
	0.56	gelb	5	
<i>m</i> -Tolunitril	0.63	gelb	5	
	0.89	gelb		
<i>p</i> -Tolunitril	0.89	gelb	5	
<i>o</i> -Tolunitril	0.49	gelb	100	
<i>m</i> -Tolunitril	0.08	orange	100	
	0.40	gelb		
<i>p</i> -Tolunitril	0.50	gelb	100	

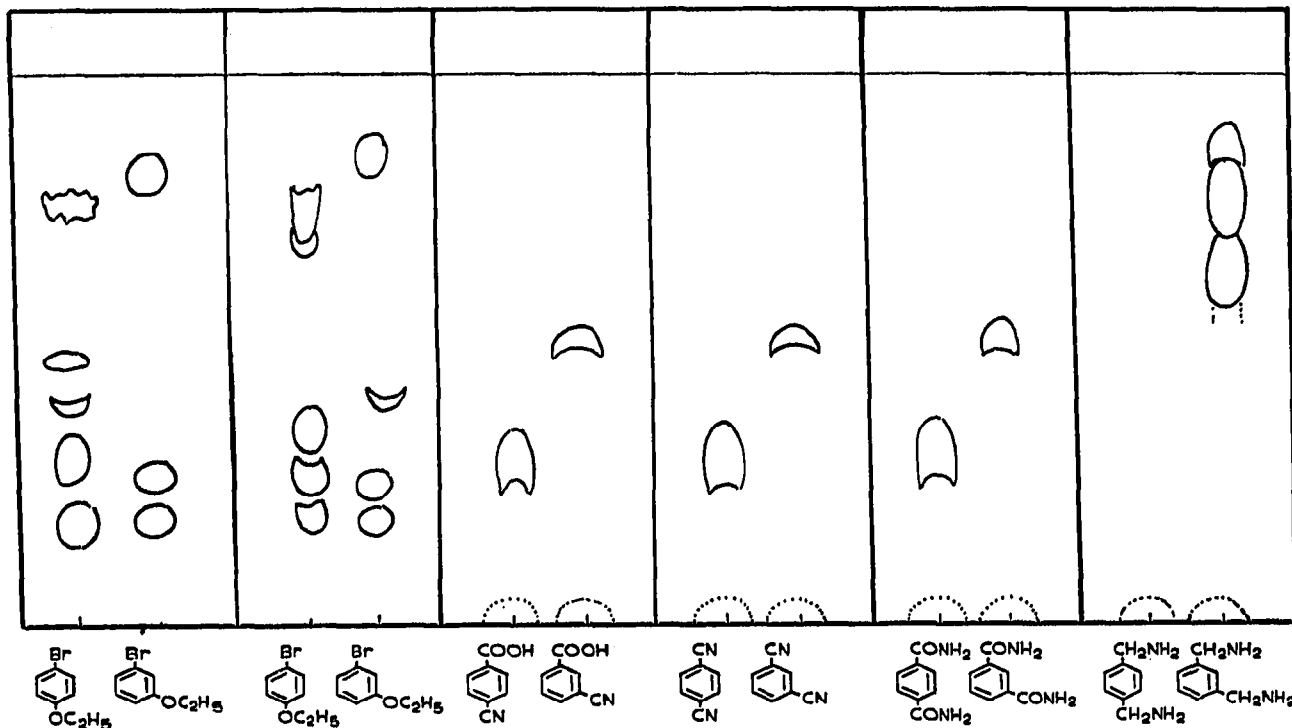


Fig. 2. Chromatogramm von Isomeren nach Nitrierung.

Reduzierung mit Zinnchlorid mit Ehrlich Reagens ausgeführt. Das Chromatogramm zeigt Fig. 2, die R_F -Werte sind in Tabelle I angegeben.

1-Brom-4-äthoxybenzol (*p*-Bromphenetol) und *1*-Brom-3-äthoxybenzol (*m*-Bromphenetol). Man nitriert bei 30° und bei 2–3° während 5 min. Nach Verdünnen und Neutralisierung trägt man auf Whatman-Papier No. 1 ungefähr 5 μ l der unteren öllartigen Schichte auf und chromatographiert auf mit 15% Dioktylphthalat imprägniertem Papier mit einer mobilen Phase von 80% Äthanol. Die Detektion wird mittels Ehrlich Reagens nach Reduzierung mit Zinnchlorid durchgeführt. Das Chromatogramm ist auf Fig. 2 abgebildet, die R_F -Werte sind in Tabelle I angegeben.

1,4-Dicyanbenzol (Terephthaldinitril) und *1,3*-Dicyanbenzol (Isophthaldinitril). Die Nitrierung erfolgt in gleicher Weise wie bei den Cyanbenzoesäuren, d.h. 15 min bei 100°. Ebenso erfolgt die chromatographische Trennung und die Detektion in gleicher Weise. Das Chromatogramm wird auf Fig. 2 gezeigt, die R_F -Werte der Nitrierungsprodukte sind in Tabelle I angegeben.

m- und *p*-Xylylendiamin. Diese Mischung wird 15 min lang unter Eiskühlung so nitriert, dass die Reaktionstemperatur des Gemisches nicht 2–3° übersteigt. Die Chromatographie erfolgt auf Whatman-Papier No. 1 im System Butanol-Pyridin-Wasser (5:3:3) oder auf mit 15% Dioktylphthalat imprägniertem Papier mit einer mobilen Phase von 80% Äthanol. Die Detektion der Flecke auf dem Chromatogramm erfolgt wiederum mittels Ehrlich Reagens nach Reduzieren mit Zinnchlorid. Das Chromatogramm ist aus Fig. 2 ersichtlich, die R_F -Werte sind in Tabelle I angegeben.

Terephthal- und Isophthaldiamid. Die Nitrierung erfolgt auf gleiche Weise wie bei der Cyanbenzoesäure oder dem Dicyanbenzol, d.h. 15 min bei 100°. Ebenso sind

die chromatographische Trennung und die Detektion die gleichen. Das Chromatogramm befindet sich auf Fig. 2.

o-, *m*- und *p*-Tolunitril. Zur Unterscheidung aller drei Isomeren ist es nötig die Nitrierung bei verschiedenen Temperaturen zu verwenden und zwar um 5° und bei 100°. Dauer der Nitrierung, 15 min. Die Chromatographie auf Schleicher & Schüll-Papier 2043b wurde in einem System Butanol-Äthanol-Pyridin-Wasser (3:1:1:1) vorgenommen, die Detektion mit Ehrlich Reagens nach Reduzierung mit Zinnchlorid. Das Chromatogramm befindet sich auf Fig. 3, die R_F -Werte der Flecke sind in Tabelle I angegeben.

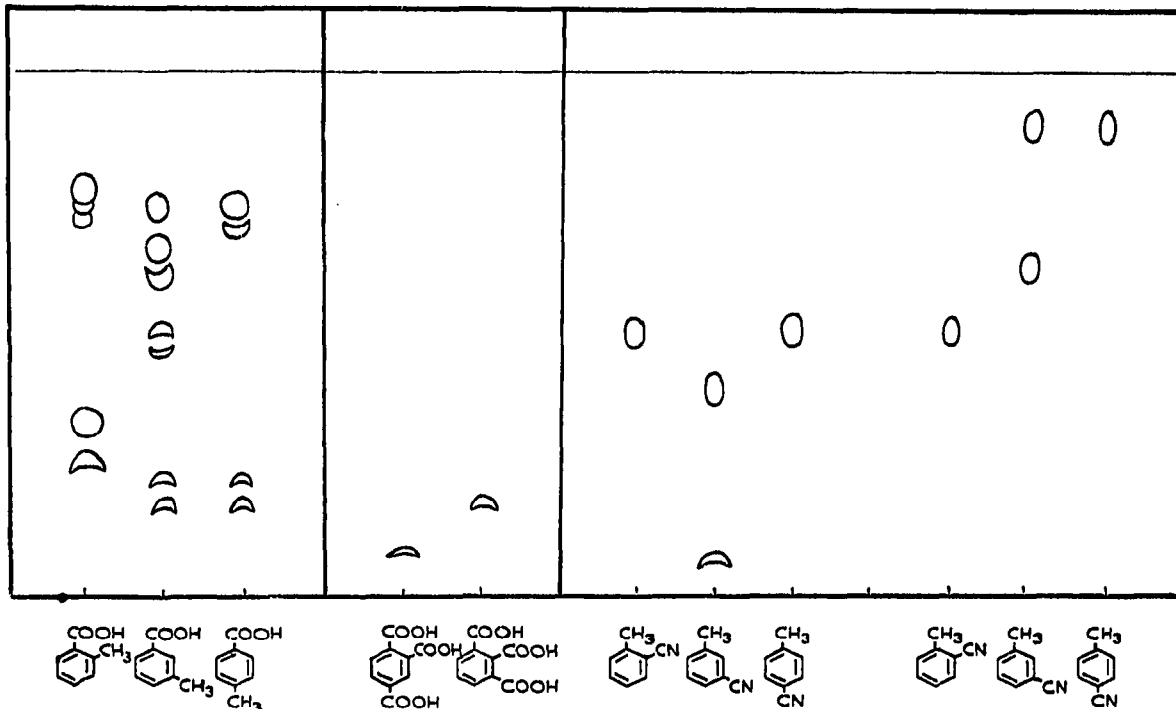


Fig. 3. Chromatogramm von Isomeren nach Nitrierung.

DISKUSSION

Wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, lässt sich die Nitrierung mit Vorteil in einigen Fällen bei der Identifizierung aromatischer Isomere anwenden.

Den Vorgang bei der Nitrierung kann man aber in zwei Gruppen einteilen. In die erste Gruppe sind die Fälle eingereiht, bei denen es nur (oder vorwiegend) zur Nitrierung des aromatischen Kernes kommt, in die zweite dann die Fälle, wo es ausserdem noch zu einer Änderung einer der Funktionsgruppen kommt. In die erste Gruppe lässt sich z.B. die Identifizierung der Isomeren des Tetramethylbenzols einreihen, wie aus Fig. 1 hervorgeht, oder z.B. die Terephthalsäuren, Isophthalsäuren¹, die *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäuren, Hemimellit- und Trimellitsäuren³, sowie auch *m*- und *p*-Bromphenetol. Die zweite Gruppe umfasst z.B. die *m*- und *p*-Cyanbenzoesäuren, welche zuerst im Nitrierungsgemisch in Iso- und Terephthalsäure übergehen und dann erst zu 5-Nitroisophthalsäure und 2-Nitroterephthalsäure nitriert werden, worauf sie mittels Papierchromatographie sehr leicht nebeneinander bestimmt werden

können. Ähnlich ist der Fall des Isophthal- und Terephthaldinitrils, oder des Isophthal- und Terephthaldiamids; alle diese Stoffe bilden zuerst Iso- und Terephthalsäure.

In einigen Fällen versuchten wir die Identifizierung der entstehenden Nitroverbindungen¹⁻³. Dieser Vorgang ist aber durchaus nicht nötig, sondern es ist nur erforderlich die Anzahl der entstehenden Flecke zu kennen, ihre Form und das gegenseitige Verhältnis der R_F -Werte sowie die Färbung, welche manchmal ein sehr guter Führer ist. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, verwendet man bei der Nitrierung auch den Umstand, dass dieselbe bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt auch verschieden nitrierte Derivate liefert oder überhaupt nicht verläuft. In einigen Fällen, z.B. beim Tolunitril, ist es vorteilhaft die Nitrierung bei zwei Temperaturen vorzunehmen und dadurch eine eindeutige Identifizierung aller drei Isomere zu erreichen. In diesem Falle bestimmen wir durch die Nitrierung bei der höheren Temperatur leicht die Gegenwart des *m*-Isomers und durch die Nitrierung bei der niedrigeren Temperatur die des *o*-Isomers. Beim *m*- und *p*-Xylylendiamin wird das *p*-Isomer bei einer Temperatur von 2-3° ganz verschieden nitriert, sodass die Anwesenheit der Flecke auf dem Chromatogramm von dem Vorhandensein des *m*-Isomers zeugt.

Die Nitrierung von aromatischer Isomeren hat ausser den schon angeführten Vorteilen noch einen, das ist die verhältnismässig hohe Empfindlichkeit der Detektion. Dieser Umstand ermöglicht auch nur verhältnismässig geringe Mengen eines Isomers neben dem anderen zu bestimmen, allenfalls ist es möglich diesen Vorgang zur Bestimmung der Isomere in einem Gemisch anzuwenden. In vielen Fällen kann man sogar Mengen von einem Isomer im anderen identifizieren und auch bestimmen, unter der Bedingung dass die sich unter 1% bewegen. Mittels dieses Vorganges gelingt es uns sogar einige sehr vorteilhafte quantitative Methoden auszuarbeiten^{1,3} indem wir entweder die Densitometrie der Flecke *in situ* oder die Polarographie anwendeten.

Ausserdem ist es noch möglich mittels Nitrierung nicht nur Isomere, sondern oft auch Homologe und andere schlecht trennbare Verbindungen zu unterscheiden.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit die Nitrierung sofort nach dem Ausschneiden des Fleckes am Chromatogramm, das die Isomere enthält, direkt durchführen zu können. Die Nitrierung erfolgt in diesem Falle auf die gleiche Weise, wie es im experimentellen Teil beschrieben wurde. Es wird aber nur soviel Nitrierungsgemisch verwendet, als das ausgeschnittene Papier aufsaugt.

Wenn auch der Vorgang, der die Nitrierung verwendet, gewiss nicht universal ist, so wollten wir doch auf die Möglichkeiten der Reaktionspapierchromatographie bei der Identifizierung und allenfalls auch bei der Strukturanalyse organischer Stoffe hinweisen welche zweifellos gleich gross sind, wie bei der Reaktionsgaschromatographie.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Vorteil der Verwendung der Nitrierung bei der Identifizierung von aromatischen Isomeren wurde gezeigt anhand einiger aromatischer Isomere. Als Beispiele wurden einige aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzolkarbonsäuren, Nitrile, Amide Bromphenetol und Xylylendiamin angeführt.

LITERATUR

- 1 J. FRANC, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 23 (1958) 655.
- 2 J. FRANC, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 23 (1958) 2019.
- 3 J. FRANC, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3881.
- 4 J. FRANC, *Plast. Hmoty Kaučuk*, 4 (1967) 249.

J. Chromatog., 48 (1970) 207-213