

CHROM. 9538

## Note

### Gaschromatographische Trennung von Phenol- und Brenzkatechinmethyläthern

GÜNTER WEISSMANN

*Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Reinbek, Leuschnerstr. 91b, D-2050 Hamburg 80 (B.R.D.)*

(Eingegangen am 21. Mai 1976)

Die Untersuchung der gaschromatographischen Trennung von Phenoläthern steht im Zusammenhang mit der Pyrolyse von NadelholZRinden. In diesen Pyrolysaten sind Phenol- und Brenzkatechinderivate zu erwarten. Für die Abtrennung und den Nachweis der Phenole schien die Überführung in die Methyläther die geeignetste Methode zu sein. Die Äther stellen chemisch stabile Verbindungen dar, die sich zudem ohne Schwierigkeiten durch Destillation reinigen lassen. Weiterhin war zu erwarten, dass Brenzkatechinderivate auf den polaren Trennphasen, die für die Trennung von freien Phenolen verwendet werden, sehr lange Analysenzeiten erfordern würden. Für die Analyse von komplexen Phenolgemischen sind Karbonsäure- und Phosphorsäurepolyester am besten geeignet<sup>1,2</sup>. Zwischen den Hydroxylgruppen der Phenole und den Carboxyl- bzw. Phosphatgruppen der stationären Phase bilden sich Wasserstoffbrücken aus, die zu relativ hohen Retentionszeiten führen. Bei der Trennung von Kresolen und Xylenolen auf einer Dünnschicht-Kapillarsäule mit Didecylphosphat + Phosphorsäure bei 125° ergibt sich für 3,4-Dimethylphenol bereits eine Retentionszeit von ca. 35 min<sup>3</sup>. Die maximale Arbeitstemperatur dieser Säule beträgt jedoch nur 130°, sodass durch Temperaturerhöhung praktisch keine Verringerung der Retentionszeiten erreicht werden kann.

Die Methylierung der Phenole führt im allgemeinen zu einer Erniedrigung des Siedepunktes um etwa 20–40°. Bei Phenolen, die durch elektronegative Gruppen in Orthostellung substituiert sind, kann der Siedepunkt durch Methylierung dagegen beträchtlich ansteigen (Tabelle I). Bei diesen Verbindungen ist die phenolische Hydroxylgruppe durch intramolekulare Wasserstoffbrücken abgeschirmt. Dieser Effekt macht sich naturgemäss auch bei der gaschromatographischen Trennung auf polaren Phasen stark bemerkbar<sup>4</sup>. Durch Methylierung steigt der Siedepunkt von *o*-Nitrophenol z.B. um ca. 50° an. Betrachtet man das relative Retentionsvolumen von *o*-Nitrophenol auf einer polaren Phase in Abhängigkeit vom Siedepunkt, so ergibt sich gegenüber Phenolen mit völlig freien Hydroxylgruppen eine "Siedepunktserniedrigung" um ca. 40°<sup>5</sup>. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Brenzkatechin. Die Methylierung einer Hydroxylgruppe erniedrigt den Siedepunkt um 35°. Die Überführung in den Dimethyläther bedingt dagegen bereits einen leichten Anstieg der Siedepunkte. Brenzkatechinmonomethyläther zeigt auf einer Polypropylenglykolsäule eine "Siedepunktserniedrigung" um ca. 34°, hat also eine niedrigere Retentionszeit als Phenol, dessen Siedepunkt bei 182° liegt.

TABELLE I  
SIEDEPUNKTE EINIGER PHENOLE UND PHENOLÄTHER

<i>Substanz</i>	<i>Sdp. (°C)</i>	<i>Sdp. des Monoäthers (°C)</i>	<i>Sdp. des Diäthers (°C)</i>
Phenol	182	154	—
<i>o</i> -Kresol	191	171	—
<i>m</i> -Kresol	202	177	—
<i>p</i> -Kresol	202	177	—
Brenzkatechin	240	205	207
Resorcin	281	243–244	217
Hydrochinon	285	243	213
<i>o</i> -Chlorphenol	175–176	195–196	—
<i>m</i> -Chlorphenol	214	193–194	—
<i>p</i> -Chlorphenol	217	198	—
<i>o</i> -Nitrophenol	214	265	—

Durch die Methylierung wird der polare Charakter der Phenole stark herabgesetzt. Aber auch Kresol- und Xylenoläther konnten an Xylenylphosphat auf Kapillarsäulen glatt getrennt werden<sup>6</sup>. Für unsere Zwecke war jedoch die thermische Belastbarkeit dieser Phase zu gering. Es wurden deshalb stationäre Phasen ausgewählt, die eine höhere Temperaturstabilität besitzen.

#### EXPERIMENTELLE ANGABEN

Die Herstellung der Äther erfolgte durch Methylierung mit Dimethylsulfat. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät F 6 (Perkin-Elmer) mit Flammenionisationsdetektor (FID) und angeschlossenen Integrator SIP-1 durchgeführt. Als Trennsäulen dienten Dünnschicht-Metallkapillarsäulen, Länge 50 m, innerer Durchmesser 0,25 mm. Folgende stationäre Phasen wurden verwendet: Polypropylenglykol Ucon-LB-550-x ( $T_{max.} = 160^\circ$ ), Methylphenylpolysiloxan OV-17 ( $T_{max.} = 250^\circ$ ) und Apiezon L ( $T_{max.} = 240^\circ$ ). Sämtliche Chromatogramme wurden mit Temperaturprogrammierung aufgenommen. Die Programme sind Tabelle II zu entnehmen.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle II sind die relativen Retentionszeiten der Äther auf den drei genannten Phasen zusammengestellt. Bei Apiezon L als unpolare Trennflüssigkeit erfolgt die Elution im wesentlichen in der Reihenfolge der Siedepunkte. Allerdings stellt Apiezon L für Kohlenwasserstoffe ein besonders gutes Lösungsmittel dar. Das wird beim Vergleich von Veratrol mit 2-Propylanisol deutlich. Obwohl die Siedepunkte praktisch gleich sind, wird 2-Propylanisol stärker zurückgehalten. Die Trennleistung der Säule ist sehr gut. Nur 3- und 4-Methylanisol werden nicht getrennt und bei 2,4-Dimethylanisol und 3-Äthylanisol ist die Trennung nur angedeutet. Für einige Paare benachbarter Äther wurde die Auflösung der Peaks berechnet (Tabelle III).

2,5-Dimethylanisol und 3-Äthylanisol, die sich im relativen Retentionsvolumen nur um 0,03 unterscheiden, zeigen immerhin eine Auflösung von 1,0, sind also aus-

TABELLE II  
RELATIVE RETENTIONSZEITEN VON PHENOL- UND BRENZKATECHINMETHYL-  
ÄTHERN

Nr.	Substanz	Sdp. (°C)	Polypropylen- glykol ( $T = 120-160^\circ$ , $1.25^\circ/\text{min}$ )	OV-17 ( $T = 130-230^\circ$ , $2.5^\circ/\text{min}$ )	Apiezon L ( $T = 130-180^\circ$ , $1.25^\circ/\text{min}$ )
1	Anisol	154	1.00	1.00	1.00
2	2-Methy anisol	171	1.30	1.23	1.22
3	3-Methy anisol	177	1.39	1.28	1.27
4	4-Methylanisol	177	1.39	1.28	1.27
5	2,6-Dimethylanisol	182	1.50	1.39	1.40
6	2,4-Dimethylanisol	190-191	1.84	1.60	1.63
7	2,5-Dimethylanisol	189-190	1.84	1.60	1.59
8	3,5-Dimethylanisol	195	2.01	1.68	1.73
9	2,3-Dimethylanisol	195	2.05	1.81	1.79
10	3,4-Dimethylanisol	200-201	2.23	1.90	1.88
11	2-Äthylanisol	186-188	1.64	1.50	1.45
12	3-Äthylanisol	196-197	1.89	1.68	1.62
13	4-Äthylanisol	196-197	1.92	1.68	1.66
14	2-Propylanisol	207-209	2.16	1.91	1.86
15	3-Propylanisol	212-213	2.54	2.15	2.14
16	4-Propylanisol	215-216	2.62	2.20	2.23
17	4-Allylanisol	213-215	2.72	2.25	2.17
18	4-Propenylanisol	233-234	3.85	3.07	3.14
19	2-Acetylanisol	239-240	4.35	3.53	2.85
20	3-Acetylanisol	252	4.59	3.71	3.08
21	4-Acetylanisol	265	5.48	4.34	3.80
22	Veratrol	207	2.46	2.13	1.70
23	4-Methylveratrol	218-220	3.29	2.76	2.30
24	4-Äthylveratrol	234-236	4.12	3.47	3.03
25	4-Propylveratrol	246-247	5.11	4.23	4.02
26	4-Allylveratrol	244	5.33	4.34	3.94
27	4-cis-Propenylveratrol		6.21	4.99	4.78
28	4-trans-Propenylveratrol	271	7.41	5.45	5.57
29	4-Acetylveratrol	286-288	11.36	6.79	6.48
	Retentionszeiten von Anisol (Mittelwerte), min		7.64	4.86	5.78

reichend getrennt. Im Gegensatz zu 3- und 4-Methylanisol werden die entsprechenden Äthyl- und Propylanisole einwandfrei getrennt. Äther mit einer Allylseitenkette erscheinen entsprechend ihrem niedrigeren Siedepunkt vor den gesättigten Verbindungen.

Bei Silikongummi OV-17 handelt es sich um eine schwach polare Phase. Die thermische Belastbarkeit ist ausserordentlich gut, und sie war deshalb besonders für die Analyse der Brenzkatechinderivate vorgesehen worden. Die Trennung der Xylenol- und Äthylphenoläther ist aber nicht mehr ausreichend. Auch Veratrol und die Propylanisole sind nicht vollständig trennbar. Die Einführung einer zweiten Methoxylgruppe bzw. einer Acetylgruppe macht sich jedoch sehr viel stärker bemerkbar als auf der Apiezonssäule und die allyl-substituierten Äther werden stärker zurückgehalten als die entsprechenden Propylverbindungen. Die Trennung der Brenzkatechinderivate ist dagegen befriedigend.

TABELLE III

AUFLÖSUNG  $R$  VON BENACHBARTEN PHENOLÄTHERN BEI DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG AUF METALLKAPILLARSÄULEN

$R_{1,2} = 1.177 (t_{r2} - t_{r1}) / (b_{H2} + b_{H1})$ , wobei  $t_r$  = Retentionszeit und  $b_H$  = Halbwertsbreite des Peaks.

	Apiezon L	Polypropylenglykol
2,5-Dimethylanisol	1.9	
2,4-Dimethylanisol		
2,5-Dimethylanisol	1.0	
3-Äthylanisol		
2,4-Dimethylanisol	1.1	
4-Äthylanisol		
3,5-Dimethylanisol	1.4	
Veratrol		
3-Äthylanisol	1.5	1.3
4-Äthylanisol		
3-Propylanisol	2.6	2.9
4-Propylanisol		
3-Acetylanisol	1.4	
4-Äthylveratrol		

Im ganzen gesehen wurden mit der Polypropylenglykol-Säule die besten Ergebnisse erzielt. Die Auflösung ist wesentlich besser, wobei allerdings in Kauf genommen werden muss, dass 2,4- und 2,5-Dimethylanisol und 3- und 4-Methylanisol nicht getrennt werden. Ein gewisser Nachteil liegt ferner darin, dass die Säule nur bis maximal

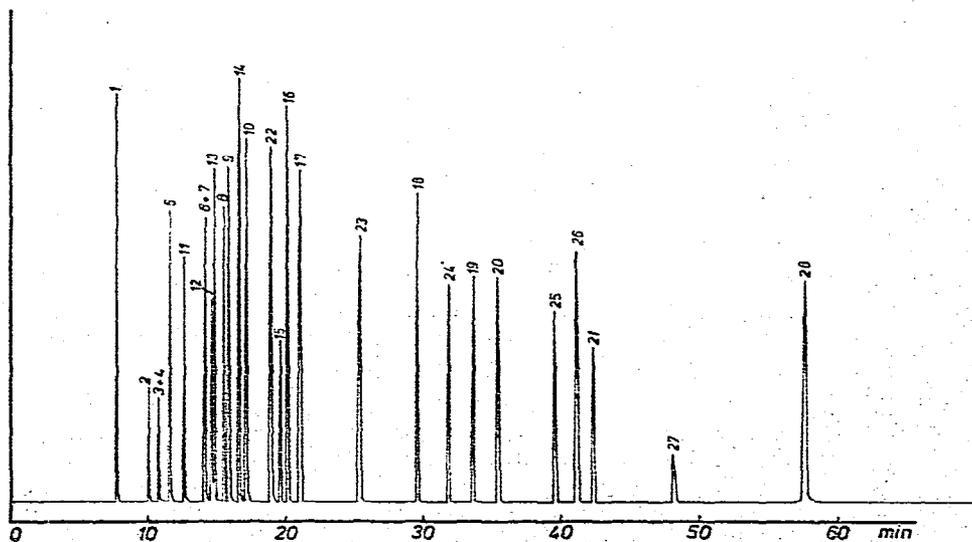


Fig. 1. Gaschromatographische Trennung der Phenoläther. Dünnschicht-Metallkapillarsäule, 50 m  $\times$  0.25 mm I.D., stationäre Phase, Polypropylenglykol Ucon-LB-550-X; Temperaturprogrammierung, 120–160°, 1.25°/min. Die angegebenen Nummern entsprechen denen der Tabelle II.

160° betrieben werden kann. Dadurch ergeben sich für die substituierten Brenzkatechine relativ hohe Retentionszeiten. Andererseits ist Polypropylenglykol bis zu dieser Temperatur ausserordentlich beständig. Die Säule wird in unserem Institut seit mehr als drei Jahren benutzt und sie hat in dieser Zeit kaum etwas von ihrer Trennfähigkeit eingebüsst. Fig. 1 zeigt das Chromatogramm einer Mischung der in Tabelle II aufgeführten Phenoläther (ausser 4-Acetylveratrol). Von den o.a. Ausnahmen abgesehen, ist die Auflösung in allen Fällen sehr gut (siehe auch Tabelle III). Der Einfluss der zweiten Methoxylgruppe bzw. einer zusätzlichen Acetylgruppe ist wesentlich stärker als beim Silikongummi. Ebenso werden die allyl-substituierten Äther stärker zurückgehalten und deutlich von den entsprechenden propyl-substituierten Verbindungen getrennt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die hier untersuchten Phenol- und Brenzkatechinmethyläther durch gaschromatographische Analyse an Dünnschicht-Kapillarsäulen mit Polypropylenglykol und Apiezon L eindeutig getrennt und zugeordnet werden können. Die einzige Ausnahme bilden 3- und 4-Methylanisol. Da die Siedepunkte der Methyläther relativ weit auseinanderliegen, muss bei den Trennungen mit Temperaturprogramm gearbeitet werden.

#### LITERATUR

- 1 R. F. Brady, Jr. und B. C. Pettitt, *J. Chromatogr.*, 93 (1974) 375.
- 2 J. Macák, P. Buryan und J. Hrivňák, *J. Chromatogr.*, 89 (1974) 309.
- 3 Perkin-Elmer, *Säulendatenblatt GC*, 145 (1974).
- 4 G. Bergmann und D. Jentzsch, *Z. Anal. Chem.*, 164 (1958) 10.
- 5 W. Sandermann und G. Weissmann, *Z. Anal. Chem.*, 189 (1962) 137.
- 6 G. A. L. Smith und D. A. King, *Chem. Ind. (London)*, (1964) 540.