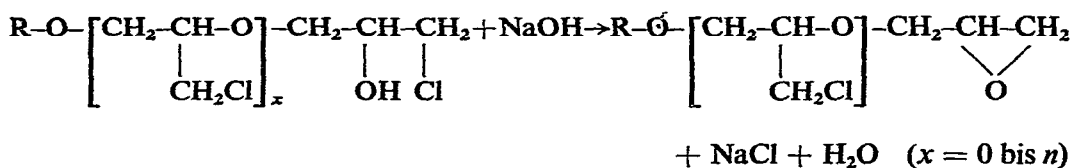


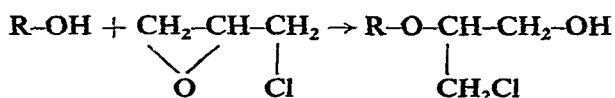


Glycidyläther werden aus 3-Chlor-2-hydroxypropyläthern durch Einwirkung von Alkalien erhalten:



Da sich bei dieser Reaktion praktisch nur die Moleküleenden verändern, bleibt die molare Verteilungskurve erhalten (durch Nebenreaktionen verursachte Veränderungen sind vernachlässigt).

Die Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Alkohol könnte auch folgendermaßen verlaufen:



Bisher wurden aber Alkyl-3-chlor-1-hydroxypropyläther nicht zubereitet und identifiziert.

Um die Zusammensetzung der Addukte und Glycidyläther auf der Basis von Butylalkoholen untersuchen zu können, haben wir die ersten drei Verbindungen in beiden Reihen von Derivaten von allen vier Butylalkoholen zubereitet und deren gaschromatographische Identifizierung mit üblichen Füllungen beschrieben.

1-Butyl-3-chlor-2-hydroxypropyläther<sup>1</sup> sowie *n*- und iso-Butylglycidyläther<sup>2</sup> wurden bereits chromatographisch auf Polyglycerin und Carbowax 1500 bzw. Methylphenylsilikonöl bei 131° bzw. bei 110° identifiziert.

## EXPERIMENTELLES

Für die Herstellung der Standardverbindungen wurden Butylalkohole in der Qualität p.a. (Lachema, Brno, Tschechoslowakei) und rektifiziertes Epichlorhydrin<sup>1</sup> verwendet. Als Katalysator diente Bortrifluorid-Diäthylätherat. Natriumhydroxid und Toluol waren chemisch rein.

Die Additionen wurden durch zweistündiges Zutropfen von Epichlorhydrin (in einer dem gewählten Molverhältnis *Q* entsprechenden Menge) zum Alkohol-Katalysator-Gemisch vorgenommen. Die Temperatur von 60° wurde auch nach beendeter Zugabe des Epichlorhydrins bis zum völligen Abreagieren aufrecht erhalten. Der Katalysator wurde durch Zugabe von fein gepulvertem Natriumkarbonat (p.a.; Lachema) zum Reaktionsgemisch entfernt. Nach dem Abfiltrieren von Feststoffen wurde ein Teil des Filtrates einer wiederholten fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck unterworfen.

Das übrige Filtrat wurde mit 30–40 %iger NaOH bei 30–70° (4 Stunden) dehydrochloriert und das Reaktionsgemisch mit Toluol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Toluols wurde der Destillationsrückstand filtriert und als rohes Endprodukt betrachtet. Ähnlich wie bei der Zubereitung der 3-Chlor-2-hydroxypropyl-

TABELLE I

## CHARAKTERISTIK DER VERWENDETEN STANDARDVERBINDUNGEN

Die Werte auf der Zeile des Derivats sind berechnet, die übrigen bestimmt. Die Ziffer beim m bedeutet die Anzahl von seitlichen Chlormethylgruppen im Molekül. CHE = 3-Chlor-2-hydroxypropyläther; GE = Glycidyläther. n = prim., i = iso-, s = sec., t = tert.-Butylalkohol.

Derivat des Ausgangsalkohols	Gehalt			Siedepunkt (°C/Torr)	$n_D^{25}$	$d_4^{25}$
	Chlor	Hydroxylgruppen	Epoxidgruppen			
mCHE	0.6001	0.6001	—			
n	0.5963	0.604		93.5–94/10	1.4437	1.041
i	0.6043	0.594		97–98/24	1.4399	1.033
s	0.5954	0.632		95–96/21	1.4397	1.031
t	0.5905	0.608		97–98/25	1.4416	1.034
m <sub>1</sub> CHE	0.7717	0.3858	—			
n	0.7636	0.381		100–102/0.1	1.4627	1.138
i	0.7854	0.382		137–138/5	1.4598	1.131
s	0.7929	0.376		61–62/0.1	1.4597	1.134
t	0.7824	0.372		153–154.2/15	1.4659	1.138
m <sub>2</sub> CHE	0.8530	0.2843	—			
n	0.8815	0.292		158–160/0.4	1.4769	1.205
i	0.8412	0.272		145–147/0.3	1.4695	1.199
s	0.8533	0.295		141–144/0.4	1.4711	1.183
t	0.8621	0.332		132–134/0.1	1.4753	1.218
mGE	—	—	0.7681			
n	0.005		0.7605	63.5–64/15	1.4173	0.909
i	0.072		0.7586	59–59.5/17	1.4098	0.901
s	0.036		0.7578	52–53/12	1.4125	0.904
t	0.010		0.7380	80/72	1.4144	0.909
m <sub>1</sub> GE	0.4490	—	0.4490			
n	0.4323		0.4428	130–132/13	1.4485	1.066
i	0.4649		0.4371	121–122/9	1.4429	1.053
s	0.4519		0.4570	120–121/12	1.4452	1.062
t	0.4259		0.4526	129–131/15	1.4454	1.058
m <sub>2</sub> GE	0.6344	—	0.3172			
n	0.6129		0.3210	133–135/0.1	1.4679	1.153
i	0.6196		0.2970	139–141/3	1.4577	1.130
s	0.5969		0.2897	128–131/0.4	1.4620	1.148
t	0.6072		0.3125	132–135/7	1.4560	1.131

äther wurden aus den Produkten die einzelnen Glycidyläther durch Destillation isoliert.

Bei den erhaltenen Derivaten wurde der Gehalt an Epoxidgruppen (HCl-Dioxan-Methode), Chlor (Verseifung) und Hydroxylgruppen (Acetylierung) bestimmt. Die Dichte wurde pyknometrisch und der Brechungsindex mit Hilfe des Abbé-Refraktometers bestimmt. Eine Übersicht der festgestellten Werte sowie den Vergleich mit den theoretischen Werten gibt Tabelle I wieder.

*Bedingungen bei der Gaschromatographie*

Verwendet wurden die Gaschromatographen Chrom 2 (Laboratory Equipment, N.E., Prag, Tschechoslowakei) und Fraktovap D (Carlo Erba, Mailand, Italien), beide mit Flammenionisationsdetektor. Zur Identifizierung der einzelnen Derivate wurden Säulen mit folgenden Füllungen verwendet: S<sub>1</sub>, 10 Gew.-% Poly-

äthylenglykol 1500 auf Chromosorb W; S<sub>2</sub>, 25 Gew.-% Polyäthylenglykol 20 M auf Chromosorb W; S<sub>3</sub>, 10 Gew.-% Polyäthylenglykoladipat auf Chromosorb W; S<sub>4</sub>, 10 Gew.-% Silikonöl SE 30 auf Chromosorb W; S<sub>5</sub>, 4 Gew.-% Polyäthylenglykoladipat auf Chromosorb G. Die Länge sämtlicher Säulen betrug 80 cm; die Korngrösse von Chromosorb W und Chromosorb G betrug 60–80 mesh.

Beim Einsatz des Fraktovap D und programmierter Temperatur wurden 3 verschiedene Säulen verwendet: S<sub>1</sub>, Temperaturbereich 60°–170°, Gradienten 5, 10, 15°C/min; S<sub>2</sub>, Bereich 70°–200°, Gradient 10°C/min; S<sub>4</sub>, Bereich 60°–300°, Gradienten 5, 10, 15, 20°C/min. Die Temperatur in der Verdampfungszone betrug 250° und im Detektionsblock 200°. Die Durchflussmenge von Trägergas (Stickstoff) betrug 60 ml/min, von Wasserstoff 30 ml/min und von Luft 300 ml/min. Dosierte wurde mit einer 0.5 ml Hamilton Spritze.

Bei Anwendung des isothermischen Arbeitsverfahrens wurden 4 Säulen verwendet: S<sub>1</sub>, Arbeitstemperatur 150° und 170°; S<sub>2</sub>, Temperatur 200°; S<sub>3</sub> und S<sub>5</sub>, Temperatur 170°.

Beim Einsatz des Gerätes Fraktovap D waren die übrigen Bedingungen die gleichen wie beim Verfahren mit programmierter Temperatur. Beim Gerät Chrom 2 betragen die Durchflussmengen: Stickstoff 70 ml/min, Wasserstoff 45 ml/min und Luft 150 ml/min.

## RESULTATE UND DISKUSSION

Von allen untersuchten Butylalkoholen wurden die ersten drei Derivate in beiden homologischen Reihen zubereitet. Trotz wiederholter Destillation ist es nicht gelungen, die m<sub>1</sub>- und m<sub>2</sub>-Derivate (Bezeichnung gemäss Tabelle I) in der selben Reinheit wie die m-Derivate herzustellen. Sämtliche Standardverbindungen sind farblose Flüssigkeiten, deren Viskosität von den m- zu den m<sub>2</sub>-Derivaten zunimmt; die Glycidyläther besitzen einen charakteristischen süsslichen Geruch.

Alle 24 untersuchten Derivate können gaschromatographisch getrennt und in Gemischen identifiziert werden. Allerdings zeigte sich, dass die Identifizierung der Glycidyläther sowie der 3-Chlor-2-hydroxypropyläther nur im Bereich der m- bis m<sub>2</sub>-Derivate möglich ist. Beim Destillationsrückstand nach der Gewinnung des m<sub>2</sub>-Glycidyläthers des *n*-Butylalkohols zeigte sich, dass der Hauptpeak eine lineare Abhängigkeit von den m- bis m<sub>2</sub>-Homologen hatte. Deshalb wurde dieser Peak dem m<sub>3</sub>-Glycidyläther zugesprochen. In der Säule und im Detektor kam es aber zu Störungen (bereits nach 2–3 Messungen war der Detektor verstopft und musste gereinigt werden). Wir nehmen daher an, dass für die Untersuchung und Identifizierung höherer Derivate als die m<sub>2</sub>-Derivate eine andere chromatographische Methode zweckmässiger sein wird, z.B. die Gelchromatographie.

Bei der Wahl der Säulenfüllungen wurden die vorangegangenen Erfahrungen<sup>1,2</sup> berücksichtigt. Da es sich um Verbindungen sehr unterschiedlicher Siedepunkte handelt, wird bei der Identifizierung am vorteilhaftesten die Temperaturprogrammierung angewendet. Nach dieser Methode wurde besonders beim Einsatz der Säule S<sub>4</sub> mit unpolarer Füllung gearbeitet. Dagegen wurde bei den Säulen mit polarer Füllung (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>5</sub>) die Mehrzahl der Bestimmungen isothermisch durchgeführt, denn die Temperatur war durch die maximale Temperatur, die die stationäre Phase vertrug, begrenzt.

Bei Anwendung des Programmes verlief manchmal nur ein Teil der chromatographischen Analyse programmiert, während der andere isothermisch bei der für die stationäre Phase maximalen Temperatur vorgenommen wurde. Eine solche Kombination verhindert aber die Verfolgung der Abhängigkeit der Elutionsdauer von der Anzahl der C-Atome bei den einzelnen  $m_x$ -Derivaten. Bei polaren sowie unpolaren Füllungen waren die Peaks der untersuchten Verbindungen symmetrisch. Die verwendeten Standardverbindungen enthielten noch andere Verbindungen, die nicht identifiziert wurden.

Die Ansprechwerte der einzelnen Derivate sind bei der Flammenionisationsdetektion verschieden. Dies wurde experimentell mit Hilfe der Analyse von Gemischen festgestellt, in denen die  $m$ -,  $m_1$ - und  $m_2$ -Derivate gewichtsmässig zu gleichen Teilen vertreten waren. Bei den Derivaten beider Verbindungstypen weisen bei der unpolaren stationären Phase ( $S_4$ ) und den polaren Phasen ( $S_1$ - $S_3$ ,  $S_5$ ) die  $m$ -Derivate den grössten Ansprechwert auf. Bei den Glycidyläthern sowie den 3-Chlor-2-hydroxypropyläthern auf der Basis von  $n$ - und iso-Butylalkoholen betrug bei der unpolaren Phase das durchschnittliche Verhältnis der Ansprechwerte der Derivate  $m:m_1:m_2 = 1:0.7:0.3$ ; Bei den Derivaten des *sec.*- und *tert.*-Butylalkohols betrug das Verhältnis  $1:0.5:0.2$ .

In Tabelle II sind die absoluten und relativen Elutionszeiten für die einzelnen Derivate in der Säule  $S_4$  mit unpolarer Füllung angegeben. Für die Derivate des  $n$ -Butylalkohols war die Abhängigkeit der Elutionsdauer von der Zahl der C-Atome bei den einzelnen Gruppen von Homologen geradlinig. Bei den anderen Derivaten der Butylalkohole wurden mässig konvexe Kurven erhalten.

Die mit polaren Füllungen (Säulen  $S_1$ - $S_3$ ,  $S_5$ ) erhaltenen Resultate gibt Tabelle III wieder. Hier verliefen in allen Fällen die Abhängigkeiten kurvenförmig.

Wird die Temperatur in der Verdampfungszone von  $250^\circ$  auf  $350^\circ$  und im

TABELLE II  
ELUTIONSDATEN BEI UNPOLARER FÜLLUNG  $S_4$

E = Elutionszeit; weitere Abkürzungen: siehe Tabelle I.

Alkohol	Derivat	3-Chlor-2-hydroxypropyl- äther		Glycidyläther	
		E	$E_{rel.}$	E	$E_{rel.}$
n-BuOH	m	91	1	65	1
	$m_1$	165	1.82	142	2.17
	$m_2$	244	2.68	208	3.20
i-BuOH	$m_3$	318	3.49	276	4.25
	m	29.5	1	22	1
	$m_1$	57.5	1.95	53.5	2.43
s-BuOH	$m_2$	78	2.64	81.5	3.70
	m	18.5	1	47	1
	$m_1$	55	2.97	119	2.53
t-BuOH	$m_2$	76	4.11	172	3.66
	m	25	1	41	1
	$m_1$	53.5	2.14	109	2.66
	$m_2$	75	3.00	142	3.46

TABELLE III  
ELUTIONSDATEN BEI POLARER FÜLLUNG S<sub>2</sub>  
Abkürzungen: siehe Tabelle I.

Alkohol	Derivat	3-Chlor-2-hydroxypropyl-äther		Glycidyläther	
		E	E <sub>rel.</sub>	E	E <sub>rel.</sub>
n-BuOH	m	11	1	5	1
	m <sub>1</sub>	143	13	38	7.6
	m <sub>2</sub>	338	30.8	137	27.4
i-BuOH	m	9	1	4	1
	m <sub>1</sub>	111	12.3	30.5	7.6
	m <sub>2</sub>	336	37	106	27
s-BuOH	m	4	1	4	1
	m <sub>1</sub>	78	19.5	29.5	7.4
	m <sub>2</sub>	106	26	106.5	26.6
t-BuOH	m	3	1	3	1
	m <sub>1</sub>	38	12.7	24	8
	m <sub>2</sub>	83	27.7	84	28

Detektionsblock von 200° auf 300° erhöht (um eine bessere Verdampfung und einen besseren Nachweis höherer Derivate zu erzielen), so ändert sich das durchschnittliche Verhältnis der Ansprechwerte; es beträgt z.B. bei den *tert.*-Butylglycidyläthern 1 : 3 : 2.5. Gleichzeitig wurde aber eine Zunahme von Peaks niedriger siedender Verbindungen ermittelt. Dazu kommt es wahrscheinlich infolge einer Wärmezersetzung. Im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Siedepunkte der Derivate würden jedem Derivat andere Arbeitsbedingungen entsprechen.

Die festgestellte Abnahme der Ansprechwerte im Verhältnis 1 : 0.5 : 0.2 ist zwar bedeutend, aber bei einer ähnlichen Bestimmung von Chlor enthaltenden Verbindungen (in der Reihe *n*-Butan, Methylchlorid, Tetrachlormethan) wurde das Ansprechwert-Verhältnis 1 : 0.3 : 0.09 festgestellt<sup>3,4</sup>.

Man kann also konstatieren, dass die Ansprechwerte von folgenden Faktoren beeinflusst werden: Menge und Art der Verunreinigungen, Arbeitsbedingungen und Chloranteil im Molekül.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die gaschromatographische Identifizierung von Butyl-3-chlor-2-hydroxypropyl-äthern und Butylglycidyläthern ist studiert mit polaren sowie unpolaren stationären Phasen und mit Temperaturprogrammierung sowie isothermisch an 24 Standardverbindungen.

#### LITERATUR

- 1 J. Novák und J. Řezníček, *J. Chromatogr.*, 43 (1969) 437.
- 2 V. Ulbrich und O. Dufka, *Plaste Kautschuk*, 8 (1961) 184.
- 3 L. Onkiehong, *Dissertation*, Technische Universität Eindhoven, 1960.
- 4 H. Purnel, *Plynová chromatografie*, SNTL Praha, 1966, S. 317.