

CHROM. 11,534

## Note

### Zur Dünnschichtchromatographie N-alkylierter Diamine

D. KLEMM, L. HAASE, K. BELLSTEDT, K. SCHUBERT und H.-H. HÖRHOLD\*

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie, Humboldtstrasse 10, 69 Jena (D.D.R.)

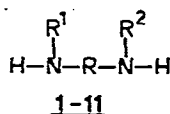
(Eingegangen am 19. Oktober 1978)

Diamine sind als Monomere für Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen von grosser allgemeiner Bedeutung. Der Verlauf der Polyreaktionen und die Eigenschaften der erhältlichen Polyaddukte und Polykondensate sind entscheidend von der Reinheit der eingesetzten Diamine abhängig. Die sichere Reinheitskontrolle und Aussagen über die Zusammensetzung von Aminmischungen erfordern neben der herkömmlichen Bestimmung des Siedebereiches, der Molekularformel, des Aminwasserstoffäquivalentes, der Brechzahl und ähnlicher Grössen die Verwendung chromatographischer Methoden.

Für Diamine und Polyamine, die bei Normaldruck bis ca. 250° siedend, wird die Gaschromatographie bevorzugt; für höhersiedende Amine und Aminmischungen kommen besonders Dünnschichtchromatographie und Dünnschicht-elektrophorese in Betracht<sup>1</sup>. In den letzten Jahren wurde mehrfach über die Dünnschichtchromatographie von primären aliphatischen und aromatischen Polyaminen berichtet<sup>1-4</sup>. Die vorliegende Arbeit beinhaltet dünnschichtchromatographische Untersuchungen von hochsiedenden N-monoalkylierten und N,N'-dialkylierten aliphatischen und cycloaliphatischen Diaminen.

#### EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Diamine 1-11 wurden aus Propylendiamin-1,3 (PD) 12 und Hexamethylendiamin-1,6 (HMD) 13 nach Literaturvorschriften sowie als neue Polyadditions-komponenten aus den technisch zugänglichen diprimären Diaminen, Trimethylhexamethylendiamin-1,6 (TMD) 14 und Isophorondiamin (IPD) 15 synthetisiert<sup>5-7</sup>.

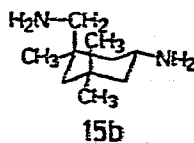
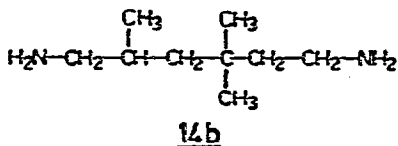
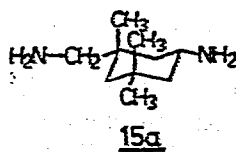
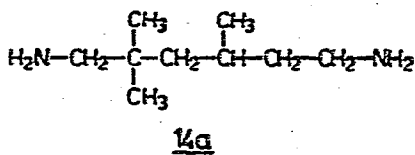


R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> s. Tabelle I

(R = Zwischenkette der Ausgangsamine)

\* An wen die Korrespondenz gerichtet werden soll.

Als TMD wurde das technische Gemisch der 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylverbindungen 14 verwendet, als IPD das Gemisch der stereoisomeren 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine 15.



Eine Zuordnung der Isomeren 14a/14b und 15a/15b erfolgte nicht.

Zur Dünnschichtchromatographie fanden handelsübliche Platten Silufol®-UV<sub>254</sub>\* Verwendung. Die Probelösungen wurden durch Einwaage von 100 mg der Diamine in einem Masskolben und Auffüllen mit Benzol zu 5 ml hergestellt. Von diesen Lösungen wurden für qualitative 5  $\mu$ l und für halbquantitative Untersuchungen 5, 10, 20 und 50  $\mu$ l in einer Entfernung von 1 cm vom unteren Plattenrand in Startpunkten auf die Platte aufgebracht. Als Fließmittel fanden Gemische aus absolutem Ethanol, Essigsäureisobutylester bzw. Essigsäure-*n*-butylester und wässrigem Ammoniak (25%) Verwendung, die zwei Stunden vor Beginn der Chromatographie in die Kammer eingebracht wurden. Die Laufzeit der Platten betrug bei aufsteigender Arbeitsweise und einem Anstellwinkel von 60° 30–35 min, die Länge der Trennstrecke 10–12 cm. Der Nachweis der chromatographierten Verbindungen erfolgte nach Verdunsten des Fließmittels bei +50° durch Besprühen mit einer Lösung von Jod in Chloroform.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das verwendete Fließmittelgemisch aus Ethanol, Essigsäureisobutylester und wässriger Ammoniaklösung (25%) erbringt bei hoher Trennschärfe minimale Laufzeiten. Der Nachweis der aufgetrennten Komponenten mit einer Lösung von Jod in Chloroform ist sowohl für die Amine als auch für nichtbasische Verunreinigungen geeignet. Durch Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel wird eine störende Verfärbung des Trägermaterials unterdrückt (die Silufol®-Platten enthalten Stärke als Bindemittel).

Die beschriebene Methode gestattet die schnelle und zuverlässige Reinheitskontrolle der N-alkylierten Diamine und Aussagen über die Zusammensetzung der Isomerengemische.

Die Untersuchungsergebnisse bei Verwendung verschiedener Fließmittel-

\* Durch Stärke gebundenes Silikagel auf Aluminiumfolie mit Fluoreszenzindikator (Kavalier, Sklářny, Czechoslovakia).

verhältnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Demnach entsteht bei der N,N'-Dialkylierung von TMD und IPD wieder ein Gemisch aus zwei Isomeren, das gut aufgetrennt wird. Bei der N-Monoalkylierung der Isomerengemische von 14 und 15 können maximal jeweils vier Isomere gebildet werden, jedoch waren unter den gewählten Bedingungen stets nur zwei Isomere nachzuweisen. Es ist zu vermuten, dass wegen der unterschiedlichen sterischen Hinderung die Reaktivitätsunterschiede der beiden NH<sub>2</sub>-Gruppen in 14a, 14b, 15a und 15b deutlich verschieden sind und bevorzugt nur jeweils zwei Monoalkylierungsprodukte mit dem Alkylsubstituenten an der reaktiveren NH<sub>2</sub>-Gruppe entstehen (TMD: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, IPD: -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>).

TABELLE I

*R<sub>F</sub>*-WERTE DER N- UND N,N'-ALKYLIERTEN DIAMINE BEI VERSCHIEDENEN FLIESSMITTELVERHÄLTNISSEN

Fließmittel: Ethanol-Essigsäureisobutylester-wässriges Ammoniak; A = (10:6:1); B = (10:6:2); C = (10:6:4); D = (10:6:6).

Alkyliertes Diamin	Ausgangsamin	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<i>R<sub>F</sub></i> -Werte			
				A	B	C	D
1	PD	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	*	0.15	0.30	0.46
2	PD	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.14	0.26	0.44	0.66
3	HMD	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	*	0.21	0.45	0.64
4	HMD	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	*	0.27	0.52	0.77
5	TMD	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*	0.19	0.46	0.65
					0.26	0.58	0.74
6	TMD	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	*	0.50	0.74	**
					0.62	0.83	
7	TMD	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*	*	0.34	0.51
						0.46	0.62
8	TMD	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.17	0.70	0.87	**
				0.28	0.81	0.91	
9	TMD	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.57	**	**	**
				0.71			
10	IPD	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*	*	0.39	0.58
						0.51	0.67
11	IPD	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.26	0.74	**	**
				0.37	0.84		

\* *R<sub>F</sub>*-Werte für praktische Auswertung zu niedrig.

\*\* In diesen Laufmittelgemischen war die Auftrennung der Isomeren praktisch nicht mehr auswertbar.

Aus Tabelle I ist weiter zu entnehmen, dass die diskundären Diamine trotz zu erwartender höherer Basizität grössere *R<sub>F</sub>*-Werte besitzen als die primär-sekundären Diamine. Innerhalb der Reihen der sekundären und primär-sekundären Diamine erfolgt mit steigender Raumerfüllung des Substituenten eine Vergrößerung der *R<sub>F</sub>*-Werte. Somit werden bei gleicher Konstitution der Zwischenkette die *R<sub>F</sub>*-Werte unter den verwendeten Arbeitsbedingungen deutlich von der Raumerfüllung der Alkyl- und Cycloalkylreste an den Stickstoffatomen bestimmt. Bei Variation der Zwischenkette und konstanten Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ergibt sich mit zunehmender Molmasse der Kette eine Vergrößerung der *R<sub>F</sub>*-Werte.

Wie Tabelle I ebenfalls zeigt, lassen sich die  $R_F$ -Werte bei konstantem Verhältnis Ethanol abs.-Essigsäureisobutylester durch Variation des Anteils an wässrigem Ammoniak im Fließmittel beeinflussen. Mit steigendem Ammoniakanteil werden die  $R_F$ -Werte grösser. Auf diesem Wege ist es gut möglich, für jedes Amin den geeigneten  $R_F$ -Wertebereich einzustellen.

Die Substitution des Essigsäureisobutylesters durch den entsprechenden *n*-Butylester beeinflusste die Trennschärfe und das Laufzeitverhalten des Fließmittelmisches nicht nachteilig. Derart variierte Fließmittel wurden bei der halbquantitativen Reinheitskontrolle der Diamine 1–11 hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit getestet. Zu diesem Zweck wurde das Monosubstitutionsprodukt 6 gezielt mit TMD und Disubstitutionsprodukt 9 verunreinigt und wie oben beschrieben benzolische Probelösungen hergestellt. Von diesen Lösungen wurden Konzentrationsreihen aufgetragen, so dass in den Startpunkten 1 bis 4 in der Reihenfolge 100, 200, 400 und 1000  $\mu\text{g}$  verunreinigtes 6 vorlagen.

Die Auftrennung erfolgte mit Gemischen aus Ethanol abs.-Essigsäure-*n*-butylester-wässriges Ammoniak, die im Verhältnis 10:8:2 (Fließmittel A) und 9:8:3 (Fließmittel B) eingesetzt wurden. Die Verwendung zweier Fließmittelmischungen garantierte eine hohe Sicherheit bei der Auffindung, Identifizierung und Abschätzung der prozentualen Verunreinigung. Durch Fließmittelvariation wurde eine Spreizung der interessierenden  $R_F$ -Wertebereiche erzielt: so eignete sich Fließmittel A besonders für Verunreinigungen mit höheren, Fließmittel B für solche mit niedrigeren  $R_F$ -Werten als 6 (s. Tabelle II).

TABELLE II

$R_F$ -WERTE DER DIAMINE TMD, 6 UND 9 AUS GEMISCHEN ZUR SEMIQUANTITATIVEN BESTIMMUNG

Fließmittel: Ethanol abs.-Essigsäure-*n*-butylester-wässriges Ammoniak; A = (10:8:2); B = (9:8:3).

Aminkomponente	$R_F$ -Werte	
	Fließmittel A	Fließmittel B
TMD	0.04	0.18
	0.08	0.25
6	0.50	0.70
	0.63	0.74
9	0.88	0.92
	0.92	0.95

Unter diesen Bedingungen waren 0.05  $\mu\text{g}$  TMD in Startbahn 1 gerade noch als hellgelber Einzelfleck visuell erkennbar, dessen  $R_F$ -Wert stets mit dem niedrigeren der beiden Isomeren 14a und 14b übereinstimmte. Erst bei Anwesenheit von mindestens 1  $\mu\text{g}$  TMD im Startpunkt erfolgte Auftrennung des Einzelflecks in einen Doppelfleck mit den angegebenen  $R_F$ -Werten (Tabelle II). Aus der bekannten Konzentration des Diamins 6 in den Startpunkten konnten, je nachdem auf welcher Startbahn TMD erstmals als Einzel- oder Doppelfleck identifiziert wurde, Verunreinigungen zwischen 0.05 und 1 % gut semiquantitativ bestimmt werden. Auch 9 war in einer Menge von

0.05  $\mu\text{g}$  in Startbahn 1 noch als heller, rotbrauner Doppelfleck erkennbar. Gelang der Nachweis von TMD und 9 in den Startbahnen 1 bis 4 nicht, bedeutete das mit Sicherheit weniger als 0.05% Verunreinigung des Diamins 6. Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar.

#### LITERATUR

- 1 J. Wiesner und L. Wiesnerova, *J. Chromatogr.*, 114 (1975) 411; dort zitierte Literatur.
- 2 J. R. Parrish, *J. Chromatogr.*, 18 (1965) 535.
- 3 J. Wiesner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 1473.
- 4 S. P. Srivastava und V. K. Dua, *Z. Anal. Chem.*, 279 (1976) 367.
- 5 H.-H. Hörhold, D. Klemm, E. Klemm, R. Bergmann, J. Gottschaldt und R. Martin, *J. Prakt. Chem.*, 318 (1976) 173.
- 6 F. Adolph, L. Drechsel, U. Engelmann, N. Künzel, R. Martin, R. Bergmann, J. Gottschaldt, H.-H. Hörhold, D. Klemm, E. Klemm, H. Wolf, H. Schulze, *DDR WP* 122 258 (2.10.1975).
- 7 D. Klemm, K. Bellstedt und H.-H. Hörhold, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.