

CHROM. 12,425

## Note

### Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Nitrobenzylarenen

D. KLEMM und E. KLEMM

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

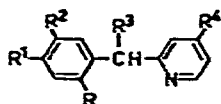
(Eingegangen am 4. Oktober 1979)

Nitroarene sind als Zwischen- und Endprodukte der organischen Synthese von grosser allgemeiner Bedeutung und besitzen als  $\pi$ -Elektronenakzeptoren sowie aufgrund ihrer photochemischen Reaktivität wachsendes Interesse. Sie werden als Sensibilisatoren/Elektronenakzeptoren in organischen Photoleiterschichten<sup>1-3</sup> und als Initiatoren für die Photopolymerisation<sup>4-5</sup> eingesetzt. Nitrobenzylverbindungen zeigen darüber hinaus photochrome Eigenschaften<sup>6-8</sup> und sind als photoempfindliche Schutzgruppen für Amino-, Hydroxyl- und Carboxylfunktionen bei der Peptid- und Nucleinsäuresynthese von grossem Wert<sup>9-12</sup>.

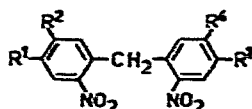
Zur schnellen Reinheitskontrolle der häufig nur in geringer Menge benötigten Verbindungen sowie für Aussagen zum Verlauf der Photoreaktionen ist die Dünnschichtchromatographie sehr gut geeignet. Die vorliegende Arbeit beinhaltet dünn-schichtchromatographische Untersuchungen von Nitrobenzylarenen.

#### EXPERIMENTELLES

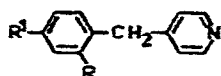
Die untersuchten 20 Nitrobenzylarene aus der Reihe der 2-Nitrobenzylpyridine (1-12) und 4-Nitrobenzylpyridine (13-14) sowie Nitrodiphenylmethane (15-20) wurden durch Nitrieren entsprechender Benzylpyridine bzw. durch Umsetzungen am 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (3)<sup>9-12</sup> sowie durch Nitrieren der substituierten Diphenylmethane<sup>13</sup> synthetisiert. Alle Verbindungen waren elementaranalytisch rein. Ihre Struktur ist durch Infrarot (IR)- und magnetische Kernresonanz (NMR)-spektroskopische Untersuchungen gesichert.



1-12



15-20



13-14

R-R<sup>4</sup> s. Tabelle I

Formel A.

Zur Dünnschichtchromatographie fanden handelsübliche Platten Silufol-UV<sub>254</sub>\* Verwendung. Die Platten wurden 60 min auf 120° erwärmt und anschliessend im Exsikkator aufbewahrt. Die Probelösungen wurden durch Einwaage von 10 mg der Nitrobenzylarene in einem Masskolben und Auffüllen mit Aceton zu 5 ml hergestellt. Von diesen Lösungen wurden 50 µl in einer Entfernung von 1.5 cm vom unteren Plattenrand in Startpunkten auf die Platten aufgebracht. Als Fliessmittel fanden Benzol und Gemische aus Benzol und 96 prozentigem Ethanol 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° 50–60 min, die Länge der Trennstrecke 15 cm. Der Nachweis der chromatographierten Verbindungen erfolgte nach Verdunsten des Fliessmittels bei Raumtemperatur durch Belichten mit einer UV-Lampe bzw. durch Besprühen mit einer Lösung von Jod in Chloroform. Durch Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel wird eine störende Verfärbung des stärker gebundenen Trägermaterials unterdrückt. Die Nitrodiphenylmethane wurden spezifisch durch Behandeln mit Ammoniak sichtbar gemacht.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Untersuchungsergebnisse bei Verwendung verschiedener Fliessmittelverhältnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Detektion mit Jod in Chloroform ergab bei Raumtemperatur bei allen untersuchten Substanzen braune Flecken. Bei UV-Belichtung gelang der Nachweis mit Hilfe des in der Schicht enthaltenen UV-Indikators. Darüber hinaus färbten sich bei längerer Belichtung bzw. bei gleichzeitiger UV- und IR-Bestrahlung in wenigen Minuten alle Substanzflecken aufgrund verschiedenartiger Photoreaktionen gelb bis braun. Durch Behandeln mit Ammoniak nahmen die Flecken der Nitrodiphenylmethane eine intensiv blaue Farbe an. Diese Farbreaktion ist sehr wahrscheinlich auf die Bildung der durch Protonenablösung aus den Nitrodiphenylmethanen erhältlichen Polymethine vom Diazaoxonol-Typ zurückzuführen, wie wir sie in Lösung beim Belichten bzw. der Basenbehandlung nachweisen konnten<sup>7,8</sup>.

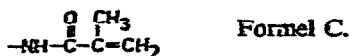
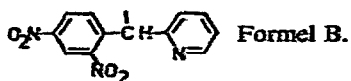


Tabelle I zeigt, dass 4-Nitrobenzylpyridine stärker adsorbiert werden als 2-Nitrobenzylpyridine, und diese wiederum stärker als vergleichbare Verbindungen aus der Reihe der Nitrodiphenylmethane. Hieraus ist die für die Adsorption erforderliche möglichst uneingeschränkte Verfügbarkeit des Pyridinstickstoffs ersichtlich.

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

TABELLE I

$R_f$ -WERTE DER NITROBENZYLARENE BEI VERSCHIEDENEN FLIESSMITTEL VERHÄLTNISSSEN

FlieBsmittel: Benzol-Ethanol; A = (100:0); B = (50:1); C = (5:1).

Nitrobenzylarene	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sub>f</sub> -Werte		
						A	B	C
1 2-Pyridine	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	•	0.23	0.70
2 2-Pyridine	H	NO <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	•	0.13	0.65
3 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	H	•	0.42	0.85
4 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	•	0.38	0.84
5 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	0.10	0.65	0.89
6 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	•	0.27	0.87
7 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	•	0.36	0.85
8 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	Br	H	0.20	0.80	0.90
9 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	•	H	0.11	0.84	0.92
10 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	•	N	0.45	0.89	0.93
11 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	F	H	•	•	0.37
12 2-Pyridine	NO <sub>2</sub>	•••	H	H	H	•	•	0.41
13 4-Pyridine	H	NO <sub>2</sub>	—	—	—	•	0.10	0.37
14 4-Pyridine	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	—	—	—	•	0.10	0.36
15 Diphenylmethane	—	NO <sub>2</sub>	H	—	H	0.27	0.80	0.90
16 Diphenylmethane	—	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	—	H	0.27	0.82	0.91
17 Diphenylmethane	—	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	—	CH <sub>3</sub>	0.19	0.83	0.90
18 Diphenylmethane	—	NH <sub>2</sub>	H	—	H	•	0.10	0.34
19 Diphenylmethane	—	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	—	CH <sub>3</sub>	•	0.17	0.61
20 Diphenylmethane	—	CHO	H	—	H	•	0.56	0.89

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

\*\* Formel B.

\*\*\* Formel C.

Aus Tabelle I ist auch zu entnehmen, dass die in 2-(1',4'-Dinitrobenzyl)pyridin (3) eingeführten funktionellen Gruppen einen deutlichen Einfluss auf die Adsorption an die stationäre Phase ausüben. Sie nimmt deutlich zu, wenn in 4'-Stellung eine primäre Amino- bzw. Carbonsäureamid-Gruppe fixiert ist (11, 12). Zusätzliche Methyl-Gruppen im Phenyl- bzw. Pyridin-Ring (4, 6, 7) von 3 erhöhen geringfügig die Adsorption, eine Substitution der *ortho*-Nitrogruppe durch Wasserstoff wie in 1 bewirkt den gleichen Effekt. Grossvolumige Gruppen in Nachbarschaft des Pyridinstickstoffs von 3 ( $\alpha$ -Substitution, vgl. 5, 8–10) führen zu einer deutlichen Verringerung der Adsorption.

In der Reihe der untersuchten Tetranitrodiphenylmethane zeigen Amino-Gruppen den gleichen Effekt abnehmender Adsorption an die stationäre Phase, für Methyl-Gruppen ist kein Einfluss erkennbar.

Aus Tabelle I ist darüber hinaus ersichtlich, dass diastereomere *ortho*-Nitrobenzylarene wie Verbindung 9, 10 unter den gewählten Bedingungen gut aufgetrennt werden. Sie sind auf diesem Wege präparativ in reiner Form isolierbar<sup>14</sup>.

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der photochromen *ortho*-Nitrobenzylarene sind auch als Schnellmethode für durch Licht ausgelöste Ermüdungsreaktionen von Bedeutung und mit Erfolg angewendet worden<sup>15</sup>. Für diesen

Zweck werden die Substanzflecke nach Auftragen belichtet und die gebildeten Photolyseprodukte mit Hilfe der beschriebenen Chromatographie aufgetrennt und zugeordnet bzw. anschliessend analysiert.

#### LITERATUR

- 1 J. W. Weigl, *Photochem. Photobiol.*, 16 (1978) 291.
- 2 P. J. Reucroft, *Polymer-Plast., Technol. Eng.*, 5 (1975) 199.
- 3 J. Rochlitz, *Chem. Ztg.*, 96 (1972) 561.
- 4 S. Tazuke, *Adv. Polymer Sci.*, 6 (1969) 321.
- 5 *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Vol. 4, Part 5. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975, p. 1499.
- 6 G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley, New York 1971, p. 558.
- 7 E. Klemm und D. Klemm, *J. Prakt. Chem.*, 321 (1975) 406.
- 8 D. Klemm, E. Klemm, A. Grass and J. Kleinschmidt, *Chem. Phys. Lett.*, 55 (1978) 113,503.
- 9 A. Patschornik, B. Amit und R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6333.
- 10 J. A. Baritrop, P. J. Platz und P. Schofield, *Chem. Commun.*, (1966) 822.
- 11 D. Klemm, E. Klemm, S. Winkelmann und H.-H. Hörhold, *J. Prakt. Chem.*, 317 (1975) 761.
- 12 C. Mercier und J. Dubose, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 4425.
- 13 D. Klemm, E. Klemm, H. Jerusel, G. Drefahl und H.-H. Hörhold, *J. Prakt. Chem.*, 320 (1978) 767.
- 14 E. Klemm, D. Klemm und H.-H. Hörhold, *Synthesis*, (1977) 342.
- 15 D. Klemm und E. Klemm, *J. Prakt. Chem.*, 320 (1978) 551.