

Über die papierchromatographische Trennung von Chlorphenolen und Chlorphenoxyessigsäuren¹.

Von

A. Siegel und K. Schlögl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Die technisch wichtigen Chlorphenole können papierchromatographisch entweder als solche oder in Form geeigneter Derivate getrennt werden. Hierfür wurden sowohl die Chlorphenoxyessigsäuren als auch die Kupplungsprodukte mit diazotierter Sulfanilsäure (Azofarbstoffe) herangezogen, die sich beim Nachweis der freien Chlorphenole am Papier bilden, dann in geeigneter Weise auf ein anderes Chromatogramm übertragen und dort weiter aufgetrennt werden können.

Im Anschluß an eine Arbeit über die papierchromatographische Trennung von Phenolen² schienen auch die Möglichkeiten zur Trennung von Chlorphenolen von Interesse zu sein; dies um so mehr, da sowohl die Chlorphenole als auch die Chlorphenoxyessigsäuren größere technische Bedeutung besitzen und bei der Darstellung dieser Stoffe durch Chlorierung von Phenol bzw. Phenoxyessigsäure immer mit der Bildung von Gemischen verschieden hoch chlorierter Produkte sowie von verschiedenen Isomeren gerechnet werden muß. Es war nun zu erwarten, daß die Papierchromatographie einen einfachen und bequemen Weg ergeben würde, um ein Bild von der Zusammensetzung solcher Gemische zu erhalten.

Die von uns in dieser Hinsicht durchgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf drei Methoden:

1. Papierchromatographie der freien Chlorphenole.
2. Überführung der Chlorphenole in Azofarbstoffe und deren papierchromatographische Trennung.
3. Überführung der Chlorphenole in Chlorphenoxyessigsäuren und deren papierchromatographische Trennung.

Über die hierbei eingehaltenen Versuchsbedingungen und die damit erzielten Resultate soll im folgenden berichtet werden.

¹ IV. Mitteilung über Papierchromatographie organischer Säuren. III. Mitgl.: A. Siegel und K. Schlögl, Mikrochem. 40, 383 (1953).

1. Papierchromatographie der freien Chlorphenole.

Zum Unterschied von den methylsubstituierten Phenolen² zeigten die untersuchten chloresubstituierten Phenole geringe Flüchtigkeit, so daß sie auch nach dem Trocknen des Chromatogramms in nachweisbarer Menge am Papier vorgefunden werden konnten; ihre papierchromatographische Trennung ist somit auch ohne vorherige Überführung in weniger flüchtige Derivate möglich. Eine Ausnahme von den untersuchten Verbindungen bildet nur das o-Chlorphenol, das, wahrscheinlich wegen zu hoher Flüchtigkeit, in den Chromatogrammen nicht mehr aufgefunden werden konnte.

Die Trennung der Chlorphenole wurde nach der für die absteigende Papierchromatographie üblichen Methode auf dem Papier Schleicher-Schüll 2043 a durchgeführt. Auf der Papiersorte 2043 b wurden in diesem Falle nur unwesentlich veränderte R_F -Werte erhalten. SS 2043 a bietet jedoch bei dem verwendeten Lösungsmittelgemisch (siehe unten) den Vorteil einer etwas rascheren Laufzeit (33 cm in etwa 18 Stdn.).

Von den verschiedenen untersuchten Lösungsmittelgemischen erwies sich für die Trennung der freien Chlorphenole ein Gemisch von 30 Vol.-Teilen Isoamylalkohol, 15 Teilen konz. wäßr. Ammoniak und 5 Teilen Wasser am geeignetsten, da es trotz der relativ hohen R_F -Werte (0,50 bis 0,90) eine hinlängliche Trennung bei genügender Schärfe der Flecke gewährleistet. Zusatz von Benzol erniedrigte zwar die R_F -Werte, die Flecke zeigten aber damit eine starke Tendenz, lange verwaschene Streifen zu bilden. Außerdem wirkt sich bei benzolhaltigen Gemischen die Tatsache unangenehm aus, daß sie sich selbst bei einer geringfügigen Erniedrigung der Raumtemperatur während des Laufens des Chromatogramms durch Entmischung unter Abscheidung von Wasser trüben.

Zum Nachweis der Chlorphenole am Papier verwendeten wir in erster Linie das bereits von *R. A. Evans*, *W. H. Parr* und *W. C. Evans*³ angegebene Verfahren des Besprühens mit einer gesättigten Lösung von diazotierter Sulfanilsäure in Wasser-Äthanol (1 : 1) und Räuchern mit Ammoniak, wodurch es zur Bildung von Azofarbstoffen kommt. Dieses leicht zugängliche Reagens⁴ hat neben seiner großen Empfindlichkeit auch noch den Vorteil, in verschiedenen Fällen auch eine Differenzierung der Farbe der einzelnen Flecke zu zeigen und somit eine weitere Identifizierung der vorliegenden Substanzen zu ermöglichen. Nicht nachweisbar nach diesem Verfahren sind jedoch Phenole, welche keine freien o- und p-Stellungen mehr besitzen, wie etwa das 2,4,6-Trichlor- und das Pentachlorphenol. Es zeigte sich jedoch, daß verschiedene Dichlorphenole und die höher gechlorten Phenole — also auch die genannten,

² *K. Schlögl* und *A. Siegel*, *Mikrochem.* **40**, 202 (1953).

³ *Nature* **164**, 674 (1949).

⁴ Darstellung siehe: *F. Cramer*, *Papierchromatographie*, 2. Aufl., Verlag Chemie 1953, S. 89.

durch Kupplung mit Diazoniumsalzen nicht nachweisbaren Substanzen — analog den Säuren² eine Fluoreszenzlöschung von Umbelliferon- bzw. 4-Methylumbelliferonlösung¹ ergeben. Sie werden so nach Besprühen des Chromatogramms mit einer 0,02%igen Lösung von 4-Methylumbelliferon in Wasser-Äthanol (2 : 1), die mit einigen Tropfen wäßr. Ammoniak auf ein pH von etwa 8 gebracht wurde, unter der UV-Lampe als dunkle Flecke auf hellblau fluoreszierendem Grund sichtbar.

Es ist infolgedessen vorteilhaft, von den zu analysierenden Chlorphenolgemischen jeweils 2 Parallelchromatogramme laufen zu lassen und dann eines mit diazot. Sulfanilsäure und das andere mit 4-Methylumbelliferonlösung zu besprühen. Es können dann von den untersuchten Substanzen m-Chlor-, p-Chlor- und 2,4-Dichlorphenol als Azofarbstoffe, 2,4,6-Trichlor- und Pentachlorphenol durch die Fluoreszenzlöschung erkannt werden, während 2,5-Dichlor-, 2,6-Dichlor- und 2,4,5-Trichlorphenol auf beiden Chromatogrammen sichtbar sind.

Das Chromatogramm, das mit Methylumbelliferonlösung besprüht werden soll, muß vorher zur Entfernung des Ammoniaks gründlich getrocknet werden.

Die mit der beschriebenen Methode erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Die R_F -Werte stellen hierbei durchwegs Mittelwerte einer Reihe von Bestimmungen dar, welche keine größeren Schwankungen als $\pm 0,02$ aufwiesen. Ein einheitlicher Verlauf der Änderung der R_F -Werte mit steigender Anzahl der Chloratome ist nicht festzustellen, da einerseits die untersuchten Dichlorphenole niedrigere R_F -Werte besitzen als die Monochlorphenole, aber andererseits das Pentachlorphenol einen höheren Wert als die Dichlorphenole zeigt.

Tabelle 1. R_F -Werte von Chlorphenolen und Derivaten.
(Lösungsmittel und Papier siehe Text.)

Phenole	chromatographiert als				
	freie Chlorphenole		Azofarbstoffe		Phenoxy- essigsäuren
	R_F	Nachweis ⁵	R_F	Farbe ⁶	R_F
Phenol.....	—	— —	0,47	gelb	0,15
o-Chlor.....	—	— —	0,42	gelb	0,28
m-Chlor.....	0,90	S —	0,53	gelb	0,36
p-Chlor.....	0,91	S —	0,58	rot	0,33
2,4-Dichlor.....	0,74	S —	0,50	rot	0,50
2,5-Dichlor.....	0,70	S U	0,30	orange	0,48
2,6-Dichlor.....	0,56	S U	0,17	orange	0,49
2,4,5-Trichlor.....	0,67	S U	0,22	orange	0,60
2,4,6-Trichlor.....	0,72	— U	—	—	0,65
Pentachlor.....	0,78	— U	—	—	0,76

⁵ S: diazotierte Sulfanilsäure, U: 4-Methyl-Umbelliferon.

⁶ Nach Beräuchern mit Ammoniak.

2. Überführung der Chlorphenole in Azofarbstoffe und deren papierchromatographische Trennung.

Da bei der Papierchromatographie der freien Chlorphenole nicht in jedem Fall eine hinlängliche Trennung erzielt werden kann, schien es von Bedeutung zu sein, ein Verfahren ausfindig zu machen, das gestattet, die im Papierchromatogramm erhaltenen einzelnen Fraktionen weiter chromatographisch aufzutrennen. Eine Möglichkeit dazu besteht entweder in der bekannten Methode der zweidimensionalen Papierchromatographie oder aber im Übertragen der im 1. Chromatogramm vorgetrennten Substanzen auf ein weiteres eindimensionales Chromatogramm. Der Vorteil dieses zweiten Weges beruht einerseits darauf, daß er nicht die umfangreiche Apparatur der zweidimensionalen Papierchromatographie benötigt, und liegt andererseits darin, daß es so ermöglicht wird, vor dem 2. Chromatogramm die zu trennenden Verbindungen in manchen Fällen zu variieren und dadurch eine bessere Trennungsmöglichkeit zu schaffen.

Für diese Übertragung haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, das an anderer Stelle eingehender beschrieben wird⁷. Es besteht darin, daß die Substanzflecke des ersten Chromatogramms ausgeschnitten und die so erhaltenen Papierausschnitte mit Hilfe von 2 durch Gummiringe zusammengehaltenen Glasstreifen an die Startlinie eines zweiten Papierstreifens angepreßt werden. Beim Durchlaufen des Lösungsmittels werden die Substanzen aus den Papierflecken so mitgenommen, als ob sie in der üblichen Weise direkt auf das Chromatogramm aufgebracht worden wären.

Dieses Verfahren konnte nun mit gutem Erfolg auch zur papierchromatographischen Trennung von Chlorphenolen in folgender Weise herangezogen werden: Die durch das Besprühen mit einer Lösung von idazot. Sulfanilsäure und Beräuchern mit Ammoniak auf dem ersten Chromatogramm erhaltenen Azofarbstoff-Flecke werden in der beschriebenen Weise ausgeschnitten und auf ein zweites Chromatogramm aufgebracht. Auf diesem können nun die so übertragenen Azofarbstoffe mit einem geeigneten Lösungsmittel chromatographiert werden. Man kann damit einerseits vorher nicht getrennte Komponenten des Gemisches auftrennen und andererseits erhält man für jedes Chlorphenol einen 2. R_F -Wert, wodurch dessen Identifizierung wesentlich erleichtert bzw. in manchen Fällen überhaupt erst ermöglicht wird.

Die papierchromatographische Trennung von Phenolen in Form ihrer Kupplungsprodukte mit Diazoniumsalzen wurde bereits von *Wen-Hua Chang*, *R. L. Hossfeld* und *W. M. Sandstrom*⁸ beschrieben. Zum Unterschied von diesen Autoren verwendeten wir das homogene Lösungsmittelgemisch n-Butanol-Äthanol-Wasser (25 : 15 : 5 Vol.-Teile), das sich für die Trennung der vorliegenden Azofarbstoffe sehr gut eignete. Die

⁷ *K. Schlögl* und *A. Siegel*, *Z. physiol. Chem.* **292**, 263 (1953).

⁸ *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5766 (1952). — Siehe auch *R. L. Hossfeld*, ebenda **73**, 852 (1951).

R_F -Werte (siehe Tabelle 1) auf dem Papier Schleicher-Schüll 2043 b (rauh) liegen in einem günstigen Bereich (0,17 bis 0,60), sind gut reproduzierbar und lassen im wesentlichen sowohl Trennungen von Chlorphenolen mit verschiedenem Chlorgehalt als auch von Isomeren zu.

Allerdings ist festzustellen, daß bei Anwesenheit größerer Azofarbstoffmengen die Flecke etwas zu „Schwanzbildung“ neigen. Dieses Übel läßt sich jedoch leicht vermeiden, indem man aus dem ersten Chromatogramm bei intensiven Farbstoff-Flecken nur sehr kleine Ausschnitte auf das zweite Chromatogramm überträgt. Die Laufgeschwindigkeit des erwähnten Lösungsmittelgemisches auf SS 2043 b beträgt etwa 35 cm in 14 Stdn.

Es ist selbstverständlich auch möglich, aus Phenolgemischen ohne vorhergehende papierchromatographische Trennung direkt die Azofarbstoffe zu bilden und zur Chromatographie zu bringen. Auf diese Weise kann auch das o-Chlorphenol, das, wie erwähnt, auf dem Chromatogramm von freien Chlorphenolen nicht nachweisbar ist, aufgefunden werden. Doch auch für diese Variante ist die Anwendung des Übertragungsprinzips von Vorteil; denn es ist auf diese Weise unnötig, die Azofarbstoffe in Substanz darzustellen. Es genügt vielmehr, auf einem Filterpapierstreifen einen Tropfen der Lösung der zu untersuchenden Chlorphenole aufzubringen — wofür wenige γ Substanz genügen — und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den Papierstreifen mit der diazot. Sulfanilsäurelösung zu besprühen und mit Ammoniak zu räuchern. Die so erhaltenen Farbstoff-Flecke werden dann ausgeschnitten, in der beschriebenen Weise übertragen und chromatographiert.

Ob es vorteilhafter ist, die nach Chromatographie der freien Chlorphenole erhaltenen Azofarbstoffe zu chromatographieren oder die Azofarbstoffe aus dem ursprünglichen Gemisch darzustellen, hängt natürlich von der Zusammensetzung des zu analysierenden Gemisches ab. In Zweifelsfällen können beide Wege beschritten werden, wodurch die Zuordnung der einzelnen Flecke der Chromatogramme erleichtert wird.

3. Papierchromatographische Trennung der Chlorphenoxyessigsäuren.

In Analogie zu dem früher² beschriebenen Verfahren zur papierchromatographischen Trennung von Phenolen als Phenoxyessigsäuren untersuchten wir auch die Möglichkeit zur Trennung von Chlorphenolen als Chlorphenoxyessigsäuren. Diese Untersuchungen schienen auch insofern von Interesse, als die Chlorphenoxyessigsäuren Hauptbestandteile verschiedener Unkrautbekämpfungsmittel darstellen und somit größere technische Bedeutung besitzen.

Die Darstellung der Chlorphenoxyessigsäuren aus den Chlorphenolen wurde zunächst durch Umsetzung mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung durchgeführt². Hierbei zeigte sich jedoch, daß auf diese Weise besonders die höher chlorierten Phenole nicht quantitativ in die Phenoxyessigsäuren übergeführt werden können. Wohl aber gelang eine praktisch quantitative

Umsetzung durch Reaktion der Chlorphenole mit Bromessigester unter folgenden Bedingungen: Das Chlorphenol oder Chlorphenolgemisch wird in Natriumäthylatlösung gelöst und mit der entsprechenden molaren Menge von Bromessigsäure-äthylester 2 bis 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Erhitzen mit 2 n NaOH verseift. Durch Ansäuern werden die gebildeten Chlorphenoxyessigsäuren ausgefällt.

Die zu untersuchenden Chlorphenoxyessigsäuren bzw. die aus den Chlorphenolen auf die geschilderte Weise erhaltenen Verbindungen wurden nach dem für die Papierchromatographie von Aryloxyessigsäuren beschriebenen Verfahren² chromatographiert.

Lösungsmittelgemisch: Isoamylalkohol-konz. Ammoniak-Wasser (30:15:5). Papier: Schleicher-Schüll 2043 a, das auch hier wieder wegen der größeren Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels gegenüber SS 2043 b gewählt wurde; die R_F -Werte liegen auf beiden Papiersorten ähnlich.

Die erhaltenen R_F -Werte (siehe Tabelle 1) zeigen, daß analog den methylsubstituierten Phenoxyessigsäuren² eine Erhöhung mit steigender Anzahl der Substituenten, also im vorliegenden Falle der Chloratome, eintritt.

Es ist also auf diese Weise möglich, eine glatte Trennung eines vorliegenden Gemisches in Fraktionen mit verschiedener Chloratomanzahl zu erreichen. Eine Trennung von Isomeren hingegen dürfte auf diesem Wege nur in Ausnahmefällen — etwa bei o-, m- und p-Chlorphenol — durchführbar sein.

Da bei technischen Chlorphenol- und Chlorphenoxyessigsäuregemischen auch mit der Anwesenheit von alkylsubstituierten Homologen gerechnet werden muß — wenn zur Darstellung kein homologenfreies Phenol verwendet wurde — ist es zweckmäßig, festzustellen, wieweit im Chromatogramm der Phenoxyessigsäuren aufgefundene Flecke auf solche Alkylhomologe zurückzuführen sind. Zu diesem Zwecke kann das vorliegende oder aus Chlorphenolen gewonnene Gemisch der Phenoxyessigsäuren in Alkohol mit Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator⁹ hydriert werden. Dabei wird das gesamte aromatisch gebundene Chlor durch Wasserstoff ersetzt. Das so erhaltene Hydrierungsprodukt wird nun nach der beschriebenen Methode chromatographiert. Werden dabei neben der unsubstituierten Phenoxyessigsäure auch noch andere Flecke erhalten, so deuten diese auf einen Gehalt an alkylsubstituierten Homologen hin.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden zur papierchromatographischen Trennung von Chlorphenolen und Chlorphenoxyessigsäuren wurden auch an technischen Gemischen erprobt und lieferten — vor allem durch Kombination der drei erwähnten Möglichkeiten — weitgehende Aufschlüsse über die Zusammensetzung der untersuchten Proben.

Diese Arbeit entstand auf Anregung und mit Unterstützung der Österreichischen Stickstoffwerke A. G., Linz, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

⁹ M. Busch und H. Stöve, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1063 (1916).