

Zur quantitativen Trennung und Bestimmung verschiedener Alkoxygruppen mittels Gas-Flüssig-Chromatographie

Von

K. Kratzl und K. Gruber

Aus dem Österreichischen Holzforschungs-Institut, Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 7. August 1958)

Es wird eine neue gaschromatographische Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung der durch Jodwasserstoffsäure aus organischen Verbindungen abspaltbaren Alkyljodide beschrieben. Die Fehlergrenze entspricht der der *Zeiselschen* Alkoxybestimmung bei Einwaagen von ca. 10 mg.

Bei der Analyse von Naturstoffen, so auch beim Holz, wird oft die Methoxybilanz für das Verfolgen von Reaktionen herangezogen^{1, 2}, und dabei das gesamte, bei der Bestimmung nach *Zeisel* erhaltene Alkoxy als Methoxy berechnet und angegeben. Es handelt sich dabei um eine Methoxylzahl — der wahre Gehalt an OCH_3 -Gruppen stimmt mit dieser erst überein, wenn kein anderes flüchtiges Jodid bei der *Zeiselschen* Methode mit abgespalten wird; dies wurde zwar früher angenommen, hat aber infolge eines Blindwertes bei der Alkoxybestimmung von Kohlehydratverbindungen zu Kritik Anlaß gegeben^{3, 4}.

In letzter Zeit wurde von *A. v. Wacek* und Mitarbeitern^{5, 6} die unterschiedliche Abspaltbarkeit von Methanol aus OCH_3 -Gruppen zur Charakterisierung des Holzes herangezogen.

Bei der Äthanolyse des Holzes, die wir bei Arbeiten mit Isotopen oft

¹ *K. Kratzl* und *H. Silbernagel*, Mitt. Österr. Ges. Holzforsch. **7**, 71 (1955); Mh. Chem. **83**, 1022 (1952).

² *K. Kratzl* und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **81**, 996 (1950).

³ *G. Gran*, Svensk Papperstidn. **56**, 179 (1953).

⁴ *G. Gran*, ebenda **57**, 702 (1954).

⁵ *A. Wacek*, *F. Zeisler* und *P. Riegelmayr*, Mh. Chem. **85**, 499 (1954).

⁶ *A. Wacek* und *Ch. Aas*, Mh. Chem. **87**, 662 (1956).

anwenden⁷, tritt, wie *E. Hägglund* und Mitarbeiter⁸, sowie *H. Hibbert* und Mitarbeiter⁹ bewiesen, immer Äthoxyl in das Lignin ein¹⁰. Zur Verfolgung aller dieser Reaktionen sollte eine Methode entwickelt werden, die auch kleine Mengen Äthoxyl und andere Alkoxye neben Methoxyl rasch und quantitativ zu bestimmen gestattet.

Die Trennung von Äthoxyl bzw. höheren Alkoxyen, die auf Grund der verschiedenen Löslichkeit von

Tetramethylammoniumjodid und Trimethylalkylammoniumjodid in absol. Alkohol möglich ist^{3, 4, 11, 12}, erfordert große praktische Erfahrung, um halbwegs genaue Resultate zu erzielen, und ist mit ziemlich großem Zeitaufwand verbunden. Die indirekte Bestimmung aus Alkoxy- und CH-Werten¹³ ist kaum einfacher und genauer. Eine Trennung der höheren Alkoxye voneinander ist unseres Wissens noch nicht beschrieben.

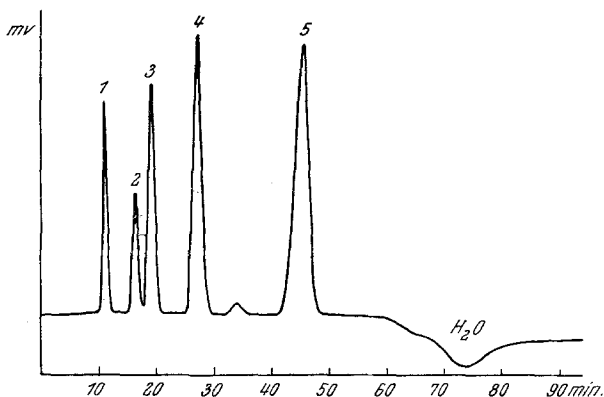


Abb. 1.

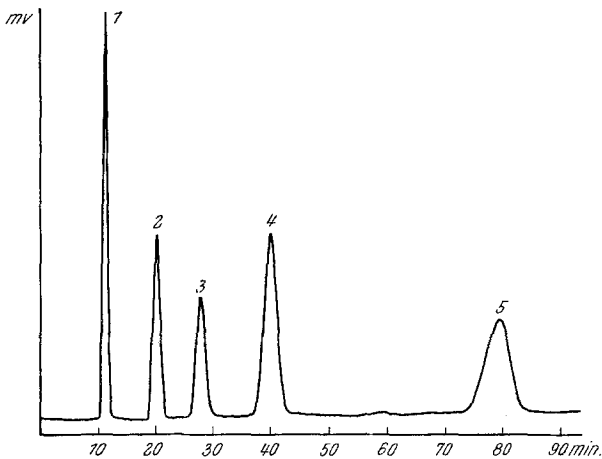


Abb. 2.

⁷ s. Zusammenfassung: *K. Kratzl* und *G. Billek*, *Holzforschung* **10**, 161 (1957).

⁸ *E. Hägglund* und *T. Rosenqvist*, *Biochem. Z.* **179**, 376 (1926).

⁹ *A. B. Cramer*, *M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 509 (1939).

¹⁰ *E. Adler* und *J. Gierer*, *Acta Chem. Scand.* **9**, 84 (1955); s. a. *F. E. Brauns*: *Chem. of Lignin*, Academic Press, New York 1952.

¹¹ *W. Küster* und *M. Maag*, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **127**, 190 (1923).

¹² *R. Willstätter* und *M. Utzinger*, *Ann. Chem.* **382**, 148 (1911).

¹³ *A. Friedrich*, *Mikrochem.* **7**, 185 (1929).

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, unter Zuhilfenahme der Gas-Flüssig-Chromatographie eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, die verschiedenen Alkoxye, soweit sie der Bestimmung nach *Zeisel* zugänglich sind, zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Da es sich im Rahmen unserer Arbeiten über die Chemie des Holzes und seiner Bestandteile, vor allem Lignin, größtenteils um unbekannte makromolekulare Substanzen handelt, verlangten wir von der Bestimmungsmethode eine Genauigkeit von besser als 1%.

Während der Testung unserer Methode erhielten wir Kenntnis von

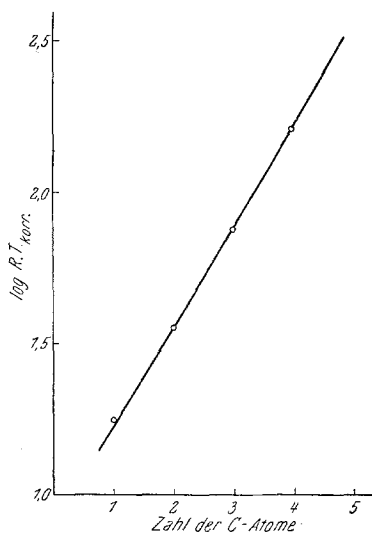


Abb. 3

der im März d. J. erschienenen Arbeit von *Vertailer* und *Martin*¹⁴ über die qualitative und mehr oder weniger quantitative Bestimmung von Alkoxygruppen mittels Gas-Flüssig-Chromatographie. Es erscheint uns daher die Veröffentlichung unserer allgemein anwendbaren Methode, die zuerst als Hilfsmittel für die chemische Holzanalyse ausgearbeitet wurde, gerechtfertigt.

In der zitierten Arbeit wird eine elegante Methode zum qualitativen Nachweis der verschiedenen, durch Zersetzung der Äther mit Jodwasserstoffsäure gebildeten Alkyljodide von C₁ bis C₅ im Ultramikromaßstab (0,1—0,5 mg) beschrieben. Weiters wird eine Arbeitsweise zur Bestimmung des Molverhältnisses Methoxyl zu Äthoxyl und die quantitative Bestimmung

von CH₃J und C₂H₅J mit Hilfe eines inneren Standards und Eichkurven mit einer Genauigkeit von 5—10% bei Einwaagen von 20—30 mg Substanz, angegeben.

Die Alkyljodide lassen sich gaschromatographisch leicht trennen, wie bereits *A. T. James* und *A. J. P. Martin*¹⁵ gezeigt haben. Abb. 1 und 2 zeigen zwei von uns aufgenommene Chromatogramme einer Mischung von Methyl- (Zacke 1), Äthyl- (2), iso-Propyl- (3), n-Propyl- (4) und n-Butyljodid (5). In Abb. 1 ist die stehende Phase Polyäthylenglykol 400 (40 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Träger), wobei auch das Wasser von den Jodiden getrennt wird¹⁶ und bei einer eventuellen quantitativen Auswertung der Zacken nicht stört. Abb. 2 wurde an Trikresyl-

¹⁴ *Vertailer-Martin*, Chim. Analyt. **40**, 80 (1958).

¹⁵ *A. T. James* und *A. J. P. Martin*, Biochem. J. **57**, V (1954).

¹⁶ *E. R. Adlard*, Sympos. Vapour Phase Chromatogr., London 1956.

phosphat (24 Teile auf 100 Teile) als stationäre Phase aufgenommen. Hierbei wird Äthyljodid und iso-Propyljodid besser voneinander getrennt, jedoch stört etwa vorhandenes Wasser die Auswertung der Zacken in quantitativer Hinsicht. Die Identifizierung der Jodide bereitet auf Grund ihrer unterschiedlichen Laufzeiten (R_T -Werte) keine Schwierigkeit. Wenn man den $\log R_T$ gegen die Anzahl der C-Atome im Molekül in einem Diagramm aufträgt¹⁷, zeigt sich für die homologe Reihe der n-Alkyljodide eine streng lineare Abhängigkeit, wobei lediglich Methyljodid als erstes Glied der Reihe etwas herausfällt (Abb. 3).

Experimenteller Teil

Die Apparatur

Die Schwierigkeit der gaschromatographischen Trennung der bei der Zersetzung der Alkyläther nach *Zeisel* erhaltenen Alkyljodide liegt vor allem darin, letztere von der Zersetzungsapparatur in die Kolonne zu bringen, und das nicht nur quantitativ, sondern auch so, daß die gesamte Menge in einem möglichst kleinen Zeitintervall in die Trennkolonne eingebracht wird.

Da uns das Kondensieren der Jodide in einer Kühlfalle und nachherige Verdampfen in die Kolonne für quantitative Arbeiten zu wenig sicher erschien, zumal für das Methyljodid mit einem Siedepunkt von 40,2° C, kamen wir zu folgender Lösung:

An Stelle des normalerweise für die Absorption verwendeten Gefäßes wird mittels Schlißverbindung eine kleine Zusatzkolonne (Z. K.) (ca. 100 mm lang) an den Zersetzungsapparat angesetzt (Abb. 4). Sie ist an beiden Enden mit den entsprechenden Schlißen versehen, wobei der obere an die *Zeisel*-Apparatur, der untere zum Kopf der Trennkolonne paßt. Außerdem besitzt sie noch ein Mantelgefäß, das bei der Absorption der Alkyljodide mit Eis-Kochsalzmischung und bei der folgenden gaschromatographischen Trennung mit Wasser, das mit einem kleinen Tauchsieder erhitzt werden kann, gefüllt wird. Die Füllung der Zusatzkolonne ist die gleiche wie die der Trennkolonne, und wie üblich mit Glaswolle-Pfropfen fixiert. Die Trennungen wurden an einer am hiesigen Institut gebauten Glasapparatur ausgeführt^{18, 19}.

Praktische Durchführung der Trennung und quantitative Bestimmung

Die Zersetzung der Alkyläther wurde im Halbmikromaßstab in einer üblichen *Zeisel*-Apparatur mit 5-proz. Natriumbicarbonatlösung als Waschflüssigkeit vorgenommen, jedoch an Stelle des Absorptionsgefäßes die mit Kältemischung gekühlte Zusatzkolonne angesetzt. Als Spülgas wurde Stickstoff bzw. Kohlendioxyd verwendet. Die bei der Zersetzung mittels Jodwasserstoffsäure entstehenden Alkyljodide werden in der kurzen Kolonne quantitativ absorbiert, was durch Waschen des aus der Kolonne austretenden

¹⁷ A. T. James und A. J. P. Martin, *Biochem. J.* **50**, 679 (1952).

¹⁸ K. Kratzl und K. Gruber, *Hörforsch. Holzverwert.* **9**, 87 (1957).

¹⁹ K. Gruber, ebenda **9**, 104 (1957).

Gases in Brom-Eisessig-Natriumacetat-Gemisch und folgende Titration überprüft wurde. Die Arbeitsbedingungen, also Temperatur, Zeit und Gasgeschwindigkeit, sind praktisch die gleichen, wie für die normale Alkoxybestimmung nach *Zeisel*.

Nach beendeter Zersetzung wird die Kältemischung durch Wasser ersetzt, die Zusatzkolonne auf die Trennkolonne aufgesetzt und mit der Gaszuleitung verbunden (Abb. 5). Während dieser Manipulation wird der Trägergasstrom (N_2) unterbrochen. Kolonne und Katharometer (Wärmeleitfähigkeitszelle) wurden bereits vorher auf die Arbeitstemperatur (ca. $85^\circ C$) aufgeheizt. Nun wird das Wasser im Mantel der Zusatzkolonne mit einem Tauchsieder

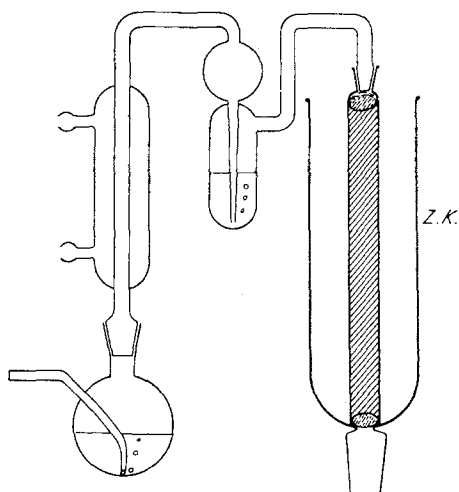


Abb. 4.

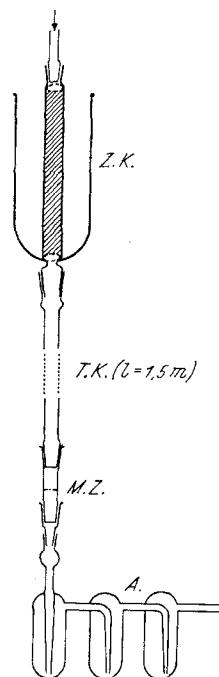


Abb. 5. Z. K. = Zusatzkolonne, T. K. = Trennkolonne
M. Z. = Meßzelle, A. = Absorptionsgefäß

zum Sieden erhitzt, nach ca. 2 Minuten der Gasstrom eingeschaltet und damit die Jodide in die Kolonne gespült und dort getrennt.

Da es schwierig ist, sämtliche Versuchsbedingungen, u. zw. sowohl bei der Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure und Absorption der Jodide (Temperatur, Zeit, Gasgeschwindigkeit und Kühlung), als auch bei der Desorption, genau einzuhalten, ist die quantitative Auswertung der Chromatogramme kaum mit der geforderten Genauigkeit möglich. Wir fangen daher die einzelnen mit dem Trägergasstrom aus der Kolonne austretenden Alkyljodide in dem normalen Absorptionsgefäß der *Zeisel*-Apparatur, das mit einer passenden Schlißübersetzung mit dem Ende des Katharometers verbunden wird, in Brom-Eisessig-Natriumacetat getrennt auf. Die einzelnen Fraktionen werden anschließend wie üblich nach *F. Vieböck* und *C. Brecher*²⁰ mit Thio-

²⁰ *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. **63**, 3207 (1930).

sulfat titriert. Bei der eingestellten Geschwindigkeit des Trägergases von 20 ml/min werden die Jodide quantitativ absorbiert. Die Anzeige des Katharometers dient nur dazu, um den Zeitpunkt des Austretens der einzelnen Komponenten aus der Kolonne festzustellen. Bei der Trennung an einer Kolonne mit Trikresylphosphat, einer Temperatur von 84°C und einer Gasgeschwindigkeit von 20 ml/min sind die Zacken so weit voneinander entfernt, daß keine Schwierigkeit beim quantitativen Erfassen der einzelnen Komponenten besteht. Das Wasser, das bei Verwendung dieser Kolonne gleichzeitig mit den Jodiden austritt, stört bei dieser Bestimmungsmethode nicht.

Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die Analysenwerte für Methoxyl und Äthoxyl von 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd und in Tabelle 2 die Werte für 3-Methoxy-4-propoxybenzaldehyd aufgeführt. Die einzelnen Analysenergebnisse der beiden Substanzen stimmen durchweg mit einer Abweichung von maximal $\pm 1\%$ mit den berechneten Werten überein.

Abb. 6 zeigt einige Chromatogramme von Alkoxybestimmungen, und zwar:

- a) 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd,
- b) Myocain, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$,
- c) entharztes Fichtenholz,
- d) Äthanollignin und
- e) Holzurückstand nach Äthanolyse.

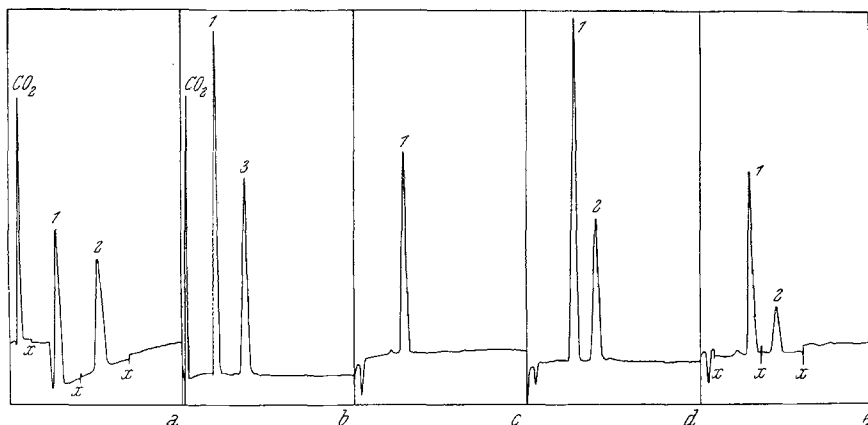


Abb. 6*

Die Trennung a) wurde an Trikresylphosphat, b), c), d) und e) an Polyäthylenglykol 400 als stehende Phase durchgeführt. Das Spülgas bei der Zersetzung mit HJ war im Falle a) und b) Kohlendioxyd, bei den anderen Analysen Stickstoff. Zu den mit x bezeichneten Zeitpunkten (a und e) wur-

* Diese Chromatogramme wurden bereits von einem von uns (K. G.) bei einem Kolloquium der Chemischen Universitätsinstitute, Wien, am 23. IV. 1958 veröffentlicht.

den zur quantitativen Analyse die Absorptionsgefäße an das Katharometer angeschlossen. Die den einzelnen Zacken entsprechenden Alkyljodide sind wie in Abb. 1 und 2 bezeichnet.

Diese analytische Methode, die einfach und schnell durchzuführen ist — die Zeitdauer für eine vollständige Bestimmung beträgt ungefähr 2 Stdn. —, ist unter anderem für die Analyse der mit verschiedenen reaktionsfähigen

Tabelle 1. 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd

Nr.	Einwaage mg	Methoxyl			Äthoxyl		
		ber. %	gef. %	Δ %	ber. %	gef. %	Δ %
1	7,92	17,22	17,18	-0,23	25,01	25,09	+0,32
2	9,51	17,22	17,14	-0,46	25,01	24,92	-0,36
3	10,68	17,22	17,14	-0,46	25,01	25,17	+0,64
4	10,97	17,22	17,12	-0,58	25,01	24,80	-0,84
5	10,62	17,22	17,21	-0,06	25,01	24,97	-0,16
6	6,36	17,22	17,09	-0,75	25,01	24,93	-0,32
7	12,25	17,22	17,27	+0,29	25,01	25,05	+0,16
Mittelwert		17,22	17,16	-0,35	25,01	25,00	-0,08

Lösungsmitteln gewonnenen Organosol-Lignine²¹ gut verwendbar. Weiters sind nach dieser Methode prinzipiell auch N- und S-gebundene Alkyle bestimmbar. In weiteren Arbeiten wird die Alkylierung von Lignin und Modellsubstanzen mit dieser Methode untersucht.

Tabelle 2. 3-Methoxy-4-propoxybenzaldehyd

Nr.	Einwaage mg	Methoxyl			Propoxyl		
		ber. %	gef. %	Δ %	ber. %	gef. %	Δ %
1	9,50	15,98	15,87	-0,69	30,41	30,20	-0,69
2	8,70	15,98	15,86	-0,75	30,41	30,13	-0,92
3	9,90	15,98	15,89	-0,56	30,41	30,11	-1,00
4	11,07	15,98	15,91	-0,44	30,41	30,15	-0,85
5	10,74	15,98	15,84	-0,87	30,41	30,24	-0,56
6	5,47	15,98	15,86	-0,75	30,41	30,19	-0,72
7	11,32	15,98	15,86	-0,75	30,41	30,19	-0,72
Mittelwert		15,98	15,87	-0,69	30,41	30,17	-0,79

²¹ A. Wacek und J. Hlava, Mh. Chem. 82, 1046 (1951).