

FRIEDRICH DRAWERT und KARL-HEINZ REUTHER

Reaktions-Gaschromatographie, II¹⁾

**Reaktionsprodukte der thermischen Dehydratisierung von
Alkoholen und der thermischen Spaltung von 2-Alkyloxy-
2-mercaptop-thiazolidinen**

Aus der Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung, Geilweilerhof, Abteilung Biochemie
und Physiologie, Siebeldingen über Landau (Pfalz)

(Eingegangen am 29. Juni 1960)

*Meinem Lehrer, Professor Richard Kuhn, zum 60. Geburtstag
in Verehrung gewidmet. F. Drawert*

Unter unseren Bedingungen der Reaktions-Gaschromatographie werden Alkohole zu Olefinen dehydratisiert, die nach Injektion von 0.005–0.5 ccm wäßriger, alkoholischer Lösung auf einen Reaktor mit hoher Empfindlichkeit angezeigt werden und scharfe Elutionsbanden im Gaschromatogramm ergeben. 2-Alkyloxy-2-mercaptop-thiazolidine, gut zur Anreicherung von Alkoholen geeignet, spalten auf der Reaktorfüllung H_3PO_4 /Sterchamol²⁾ bei 200–300° ihre Alkoholkomponente ab, die ebenfalls als Olefin gaschromatographisch bestimmt wird.

Wie schon mitgeteilt, gestatten unsere Methoden der Reaktions-Gaschromatographie eine rasche qualitative und quantitative Bestimmung von Alkoholen. Ein Vorteil gegenüber konventionellen Methoden ergibt sich vor allem daraus, daß wäßrige, alkoholische Lösungen zur gaschromatographischen Analyse auf Alkohole direkt in einen Reaktor gespritzt werden können. Im Reaktor gebildete Reaktionsprodukte werden vom Trägergasstrom auf eine nachgeschaltete analytische Trennsäule mitgenommen und verbleiben somit in einem geschlossenen System. Mit der Reaktorfüllung Sterchamol/ $NaNO_2$ entstehen aus Alkoholen die entsprechenden, leichter flüchtigen Salpetrigsäureester^{2,3)}, mit Sterchamol/ H_3PO_4 Olefine⁴⁾ und mit Sterchamol/Raney-Nickel Kohlenwasserstoffe¹⁾. So ist es z. B. auch möglich, Blut auf seinen Gehalt an Äthanol zu untersuchen⁵⁾.

Den Beweis dafür, daß nach Injektion von wäßrigen, alkoholischen Lösungen auf die Reaktorfüllung Sterchamol/ H_3PO_4 (d 1.70) (2:1) bei Temperaturen von 200–300° im Wasserstoffstrom unter unseren Bedingungen Monoolefine entstehen, erbringen wir mit Hilfe von Modellreaktionen sowie IR-Untersuchungen. Wenngleich über die Bildung von Olefinen aus Alkoholen zahlreiche Literatur- und Patentangaben exi-

¹⁾ Schamottemehl der Sterchamol-Werke Dortmund.

²⁾ 1. Mitteil.: F. DRAWERT, R. FELGENHAUER und G. KUPFER, Angew. Chem. **72**, 555 [1960].

²⁾ F. DRAWERT, Vitis **3**, 171 [1960].

³⁾ F. DRAWERT und G. KUPFER, Angew. Chem. **72**, 33 [1960].

⁴⁾ F. DRAWERT, R. FELGENHAUER und G. Kupfer, Angew. Chem. **72**, 385 [1960].

⁵⁾ F. DRAWERT und G. KUPFER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., im Druck.

stieren, so erschien uns eine genaue Untersuchung der unter unseren Bedingungen entstehenden Reaktionsprodukte als notwendig, zumal wir vor allem in Reaktoren aus Metall Teilhydrierungen der entstandenen Olefine (Trägergas H_2) beobachtet haben.

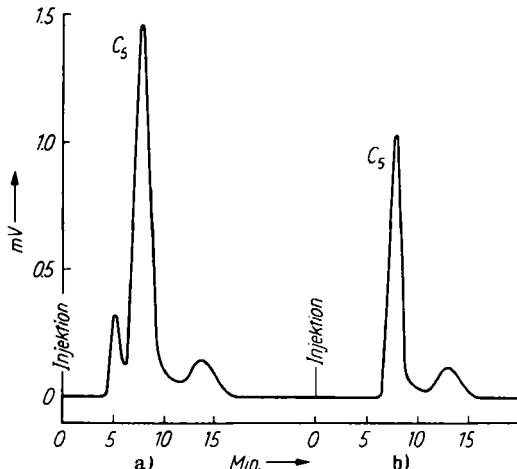
Als Modellreaktion zur präparativen Gewinnung der Olefine Äthylen, Propylen, Penten, Hepten, Octen und Cyclohexen ließen wir die entsprechenden Alkohole in ein auf $170-190^\circ$ erhitzen Gemisch von Sterchamol/ P_2O_5 bzw. H_3PO_4 ($d 1.70$) (2:1) im Wasserstoffstrom eintropfen. Die Destillate wurden mit flüssiger Luft bzw. Aceton/Kohlsäure ausgefroren.

Aus Äthanol entstand unter den angegebenen Reaktionsbedingungen Äthylen, das als Äthylenbromid identifiziert wurde. Sein IR-Spektrum ist identisch mit einem in der DMS-Kartei vorhandenen Spektrum des Äthylenbromids⁶⁾.

Penten-(1), aus Pentanol-(1) nach derselben Methode dargestellt, wurde fraktionsdestilliert und die Fraktion $30-31^\circ$ durch eine zweite Injektionsstelle unter Umgehung des Reaktors direkt auf die analytische Trennsäule gespritzt. Der V_R^{rel} -Wert der Penten-Elutionsbande ist identisch mit Penten nach Injektion von Pentanol-(1) auf den Reaktor (Abbild. 1).

Abbild. 1

Gaschromatogramm von Penten-(1).
Injektion: a) 0.01 ccm Pentanol-(1)
(Dehydratisierung im Reaktor),
b) 0.008 ccm Penten-(1)
(Dehydratisierung außerhalb des
Reaktors).
Trennsäule: 3.10 m
Dinonylphthalat/Sterchamol
(35:100), 100° .
Reaktor: H_3PO_4 /Sterchamol
(1:2), 200° .
Durchfluß: 42 ccm H_2 /Min.



Die kleine Vorbande, die im Gaschromatogramm 1a (Injektion auf den Reaktor) erscheint, ist, nach ihrem V_R^{rel} -Wert beurteilt, identisch mit Pentan, das durch Teilhydrierung aus Penten gebildet wurde. Die Nachbanden sind auf geringe Verunreinigungen des Pentanols-(1) zurückzuführen.

Der Nachweis von Hepten erfolgte analog dem des Pentens (Abbild. 2).

Hier wurden sowohl Heptanol-(1) als auch präparativ dargestelltes Hepten zur chromatographischen Analyse auf den Reaktor gespritzt. Wird Hepten wieder unter Umgehung des Reaktors direkt auf die Säule injiziert, so fehlt auch hier, wie beim Penten, die schwache Vorbande des Hydrierungsproduktes. Bei Verwendung von Glas-Reaktoren verschwinden diese Vorbanden. Die Aufspaltung der Hepten-Elu-

6) DMS-Spektrenkarte Nr. 3558.

tionsbande im Gaschromatogramm kommt durch verschiedene Anteile isomerer Heptene zustande.

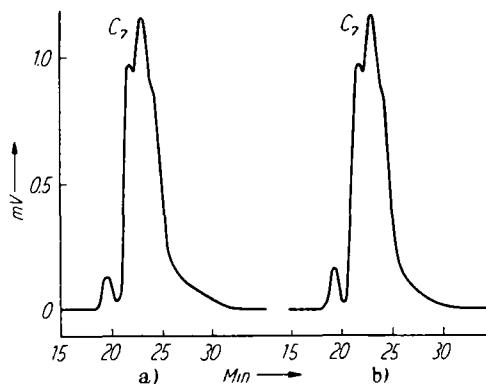


Abbildung. 2
Gaschromatogramm von
Hepten-(1).
Injektion: a) 0.01 ccm Heptanol-(1)
in den Reaktor,
b) 0.01 ccm Hepten-(1) (präparativ
dargestellt und auf den Reaktor
gespritzt).
Trennsäule: 6.30 m
Dinonylphthalat/Sterchamol
(35:100), 125°.
Reaktor: H₃PO₄/Sterchamol
(1:2), 300°.
Durchfluß: 50 ccm H₂/Min.

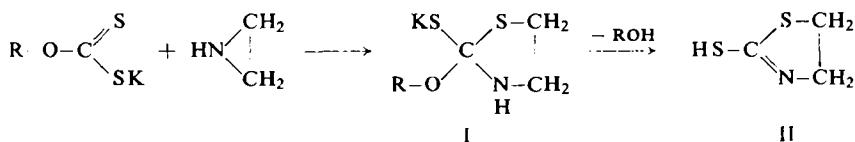
Nach derselben Methode dargestelltes *Octen* wurde nach fraktionierter Destillation als Dibromid analysiert.

Das IR-Spektrum des ebenso aus Cyclohexanol gewonnenen *Cyclohexens* zeigt vollkommene Übereinstimmung mit dem entsprechenden Spektrum der DMS-Kartei⁷⁾.

Zum Nachweis von *Propylen* wurden 0.5 ccm Propanol-(1) im H₃PO₄-Reaktor umgesetzt und das Reaktionsgas nach Passieren der Trennsäule und der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle in einer Gasküvette aufgefangen. Das IR-Gasspektrum ist in allen Details identisch mit dem Spektrum des Propylens⁸⁾.

Reaktions-gaschromatographische Analyse der Alkoholkomponenten von 2-Alkyloxy-2-mercaptopo-thiazolidinen

Die Reaktion von Xanthogenaten mit Äthylenimin



zu wasserunlöslichen 2-Alkyloxy-2-mercaptopo-thiazolidinen (I)⁹⁾ wurde von uns benutzt, um Alkohole aus stark verdünnten wäßrigen Lösungen anzureichern¹⁰⁾. Die Thiazolidine I gehen relativ leicht unter Abspaltung von Alkohol in 2-Mercaptopo-thiazolin (II)¹¹⁾ über. Von dieser Spaltungstendenz machten wir Gebrauch, um die Alkoholkomponenten reaktions-gaschromatographisch als Olefine zu bestimmen.

7) DMS-Spektralkarte Nr. 4707.

8) DMS-Spektralkarte Nr. 1659.

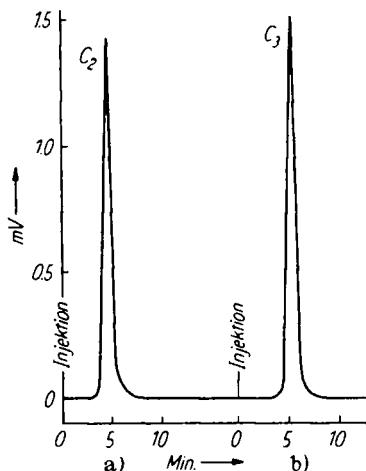
9) Dtsch. Reichs-Pat. 644 077 (1935), I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.; C. 1937 I, 5050.

10) F. DRAWERT, K. H. REUTHER und F. BORN, Chem. Ber. 93, 3056 [1960], vorstehend.

11) S. GABRIEL und R. STELZNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2932 [1895].

Wie aus Abbild. 3 zu ersehen ist, erfolgt die Spaltung auf der Reaktorfüllung Sterchamol/H₃PO₄ (2:1) bei 300° mit genügend großer Geschwindigkeit und ohne Bildung von Nebenprodukten.

Abbild. 3
Abspaltung der Alkoholkomponente
aus Alkoxy-mercaptop-thiazolidinen.
Injektion: a) 0.005 ccm
2-Äthoxy-2-mercaptop-thiazolidin,
b) 0.005 ccm
2-n-Propyloxy-2-mercaptop-thiazolidin.
Trennsäule: 6.30 m
Dinonylphthalat/Sterchamol
(35:100), 125°.
Reaktor: H₃PO₄/Sterchamol (1:2), 300°.
Durchfluß: 58.5 ccm H₂/Min.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Olefinen

In einen 500-ccm-Dreihalskolben wurden 100–250 g eines Gemisches von Sterchamol/P₂O₅ (1:1) bzw. Sterchamol/H₃PO₄ (d 1.70) (2:1) eingefüllt. Unter Durchleiten von Wasserstoff erhielt man auf 170–190° (Innentemperatur) und ließ dann 25–200 ccm des zu dehydratisierenden Alkohols langsam zutropfen. Es setzte eine exotherme Reaktion ein. Durch Regulierung der Zutropfgeschwindigkeit und der Heizung wurde eine Temperatur von 220–250° gehalten. Die abdestillierenden Reaktionsprodukte wurden, sofern notwendig, in Vorlagen durch Kühlen mit flüssiger Luft bzw. Aceton/Kohlensäure ausgefroren.

Äthylen wurde durch Einleiten in Bromwasser als Äthylenbromid abgeschieden. Nach Rektifizieren wurde die Hauptfraktion vom Sdp. 130–131° IR-spektroskopisch untersucht.

Penten-(1) aus Pentanol-(1) (SCHUCHARDT). Das Kondensat ergab, an einer Vigreux-Kolonne fraktioniert, eine Hauptfraktion vom Sdp. 30–31°, die gaschromatographisch untersucht wurde.

Hepten-(1) aus Heptanol-(1) (SCHUCHARDT). Aus 25 g Heptanol-(1) verblieben nach Fraktionieren des Kondensates 10 g Hepten-(1) vom Sdp. 93–95°, n_D^{20} 1.4058.

C₇H₁₄ (98.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.67 H 14.18

Octen-(1) aus Octanol-(1) (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK). Aus 200 g Octanol-(1) resultierten nach fraktionierter Destillation 110 g Octen-(1) vom Sdp. 124–126°, n_D^{20} 1.4132.

Durch Bromierung bei 2–5° wurde Dibromoctan erhalten. Sdp.₁ 93°, n_D^{20} 1.4989. Wegen starker Zersetzungerscheinungen während der Destillation bei 1 Torr wurde nochmals im Kugelrohr destilliert. Sdp._{0.001} 50–60° (Luftbadtemp.).

C₈H₁₆Br₂ (272.0) Ber. C 35.32 H 5.93 Gef. C 35.54 H 5.68

Cyclohexen aus Cyclohexanol. Nach Destillation des Kondensates wurde die Fraktion vom Sdp. 83–84° (n_D^{20} 1.4452) IR-spektroskopisch untersucht.

2-Alkyloxy-2-mercaptop-thiazolidine

Allgemeine Darstellungsmethode: 1 Mol *Alkohol* versetzt man mit der abgekühlten Lösung von 1 Mol Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser und lässt unter Turbinieren 76 g *Schwefelkohlenstoff* zutropfen. Man turbiniert solange, bis eine homogene Lösung entstanden ist (ca. 1 Stde.). Dann wird unter Turbinieren eine Lösung von 1 Mol *Äthylenimin* in 200 ccm Wasser und 1 Mol Eisessig eingegossen⁹⁾, wonach sich alsbald ein schweres, gelbes Öl ausscheiden beginnt. Die Reaktion ist stark exotherm (Eiskühlung). Nach Ausziehen der Reaktionslösung mit Äther (Trocknen mit Natriumsulfat) wird das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. entfernt (Wasserbadtemp. 30°). Es hinterbleiben gelbe Öle, die durch Erhitzen in *2-Mercapto-thiazolin* (Schmp. 106–107°) und *Alkohole* gespalten werden.

Wie IR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, können 2-Alkyloxy-2-mercaptop-thiazolidine nur i. Hochvak. unzersetzt destilliert werden. Es wurde in Kugelrohren bei 10^{-4} bis 10^{-3} Torr destilliert.

2-Äthoxy-2-mercaptop-thiazolidin: Schwach gelbe Flüssigkeit vom Sdp. $90^{\circ}/8 \cdot 10^{-4}$ Torr (Luftbadtemp.).

2-n-Propyloxy-2-mercaptop-thiazolidin: Farbloses Öl vom Sdp. $100-110^{\circ}/8 \cdot 10^{-4}$ Torr (Luftbadtemp.).

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen¹²⁾ wird in den IR-Spektren der Thiazolidinderivate die charakteristische NH-Frequenz bei 3.1μ festgestellt. Thiazolinanteile, die auch an Banden im Bereich von $9.9-10.5 \mu$ erkennbar sind, fehlen.

¹²⁾ W. OTTING und F. DRAWERT, Chem. Ber. 88, 1469 [1955].

KURT WALLENFELS und KLAUS FRIEDRICH Über Fluorchinone, II¹⁾

Zur Hydrolyse und Alkoholyse des Fluoranils

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.
(Eingegangen am 18. Juli 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag in Verehrung zugeeignet

Durch Hydrolyse von Fluoranil entstehen Trifluor-hydroxy-benzochinon-(1.4) und 2.5-Difluor-3.6-dihydroxy-benzochinon-(1.4) (Fluoranilsäure). Die Kinetik dieser Reaktionen sowie der Hydrolyse von Chloranil zu den entsprechenden Chlorhydroxychinonen in Natronlauge und in Acetatpuffer wird untersucht und ein Reaktionsmechanismus diskutiert. Die p_K -Werte der dargestellten Fluorhydroxychinone und anderer Halogenhydroxychinone werden spektroskopisch gemessen und mit den p_K -Werten von Verbindungen ähnlicher Struktur verglichen. Von den Fluorhydroxychinonen und dem aus Fluoranil mit Methanol oder Natriummethylat entstehenden Difluor-dimethoxy- bzw. Tetramethoxybenzochinon-(1.4) werden einige Derivate beschrieben.

Halogenchinone sind zahlreichen Umsetzungen mit nucleophilen Reagenzien zugänglich und daher ein bevorzugtes Ausgangsmaterial für die Herstellung unter-

¹⁾ I. Mitteil.: K. WALLENFELS und W. DRABER, Chem. Ber. 90, 2819 [1957].