

Gaschromatographische Spaltung racemischer Verbindungen

Von

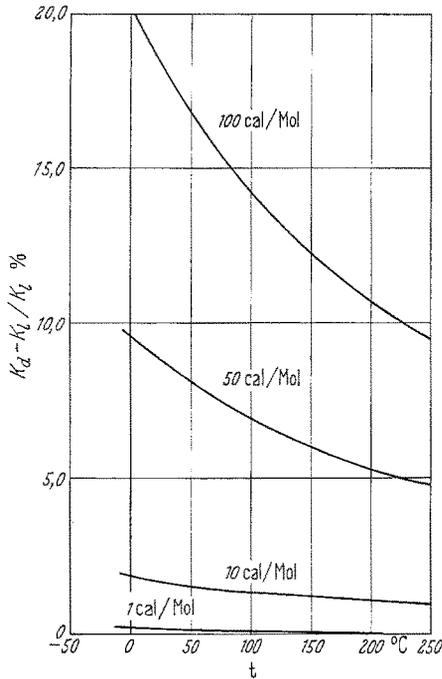
G. KARAGOUNIS und E. LEMPERLE

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. Februar 1962)

Vor einigen Jahren berichteten wir² über eine chromatographische Spaltung racemischer Verbindungen, bei welcher als Säulenfüllung inaktives Material (Al_2O_3) verwandt wurde, dessen Oberfläche mit dünnen Schichten von nur wenigen Moleküllagen optisch-aktiver Verbindungen belegt war. Durch selektive Adsorption der Antipoden an diesen optisch-aktiv gemachten Oberflächen wurden Spaltungen von Racematen bis zu 14% erreicht. Die erzielten Ergebnisse legten den Gedanken nahe, diese Versuche auf gaschromatographisches Gebiet auszudehnen, um den Einfluß des Lösungsmittels, welches auf die Adsorptionsunterschiede der Antipoden einen nivellierenden Einfluß auszuüben scheint, auszuschalten. Unsere ersten Versuche zeigten³, daß die gaschromatographischen Banden racemischer Verbindungen eine Aufspaltung zeigen, wenn als stationäre Phase eine geeignete, optisch-aktive Verbindung gewählt wird. Diese Beobachtung veranlaßte uns die Versuche fortzusetzen, und es soll im folgenden über einige Ergebnisse und Erfahrungen, die dabei gewonnen wurden, berichtet werden.

Um einen Begriff über die Größenordnung der zu erwartenden Effekte und über die Zahl der für eine Trennung der Antipoden erforderlichen theoretischen Böden der zu benutzenden Säulen zu gewinnen, haben wir den prozentualen Unterschied der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der Antipoden an einer optisch-aktiven Oberfläche als Funktion der Temperatur für eine gewählte Reihe von Unterschieden in deren Adsorptionsarbeiten berechnet. Aus Abb. 1 entnimmt man, daß wenn die Adsorptionsarbeiten der Antipoden sich beispielsweise um 50 cal/Mol voneinander unterscheiden, die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten für die links- und rechtsdrehende Form an der asymmetrischen Oberfläche um etwa 8% voneinander verschieden sind. Ein solcher Unterschied würde eine Mindestzahl von 10^3 theoretischen Böden erfordern¹, um die Banden der beiden Antipoden soweit voneinander zu trennen, daß sie sich noch um etwa 10% überlappen.



Apparatives und Versuchsbedingungen

Wir verwendeten Säulen von 6 bzw. 12m Länge (4 mm \varnothing), welche gefüllt wurden sowohl mit optisch-aktiven festen Stoffen wie Stärke, Saccharose, d-[Co(en)₃]Cl₃, Sorbit, Campher- β -sulfonsäure als auch mit Sterchamol, das mit optisch aktiven Flüssigkeiten wie +-Phthalsäurediamylester, d-Weinsäureäthylester, d-Heptamethylsaccharose, d-Heptamethyl-lactose, in wenigen Molekülschichten als stationäre Phasen

Abb.1. Prozentuale Unterschiede der Adsorptionskonstanten für die *d*- und *l*-Form als Funktion der Temperatur. Parameter ist der Unterschied der Adsorptionsarbeiten der beiden Antipoden an der optisch-aktiven Oberfläche

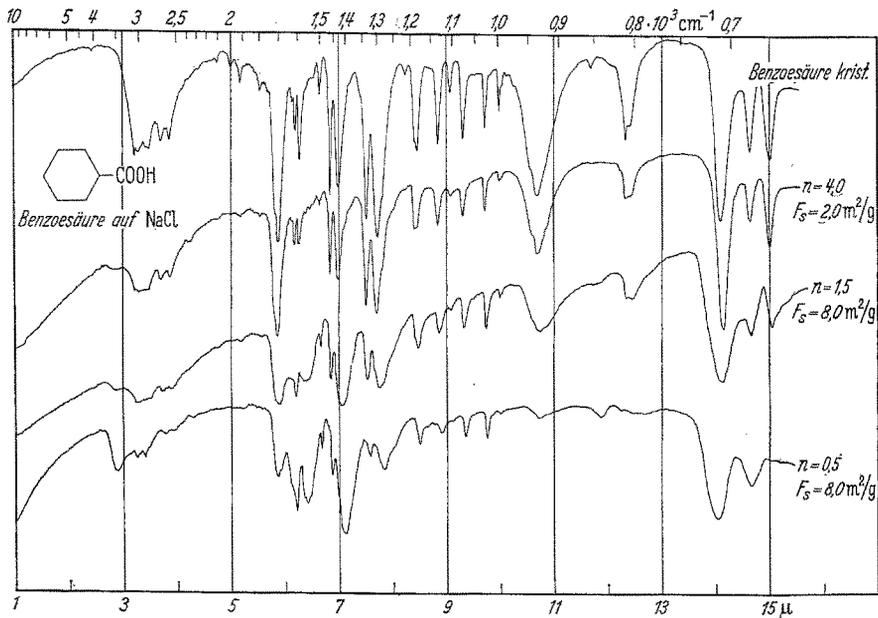


Abb. 2. IR-Spektren der Benzoessäure gespreitet auf NaCl für eine Zahl von Molekülschichten n von 0,5–4

belegt war. Im ersten Falle liegt eine gas-fest-chromatographische Anordnung vor, welche in unseren Versuchen mit optisch-aktiven festen Oberflächen einige Sonderheiten aufweist. Die Bedingungen, unter welchen die maximale Selektivität der optisch-aktiven Oberfläche für die Antipoden in Erscheinung tritt, liegen offensichtlich dann vor, wenn die Antipoden in monomolekularer Schicht adsorbiert werden. Wenn die Adsorption aus der Gasphase in mehrfachen Schichten erfolgt, so kann die Asymmetrie der Oberfläche sich nicht durch die adsorbierten Moleküle fortsetzen, so daß zu erwarten ist, daß in der zweiten und dritten Schicht beide Antipoden in gleichem Maße an der asymmetrischen Oberfläche adsorbiert werden. Daß die Wirkung der Unterlage sich im wesentlichen nur auf die erste Molekülschicht der Adsorbate erstreckt, und daß sie bei der zweiten und dritten Schicht sehr rasch abklingt, konnte durch Untersuchung der IR-Spektren von organischen Substanzen, die in molekularen Schichten auf Salzoberfläche gespreitet wurden, gezeigt werden⁴. Die Veränderungen des IR-Spektrums können schrittweise mit abnehmender Belegungsdichte verfolgt werden und verschwinden bei einer vierfachen Molekülschicht ($n = 4$), wie Abb. 2 für das Beispiel der Benzoesäure auf NaCl demonstriert. Für Einzelheiten sei auf die zitierten Publikationen hingewiesen.

In der experimentellen Verfolgung dieses Gedankens wurde im Falle der *GS*-chromatographischen Anordnung die Temperatur gesucht, bei welcher optimale Aufspaltungen der Banden auftraten und die nach dem oben Gesagten einer monomolekularen Adsorption entsprechen müßte. Sie liegt für die einzelnen Racemate bei verschiedenen Werten, jedoch fast immer in der Nähe des Siedepunktes der Substanz.

Als Detektor wurde ein Flammendetektor (H_2 als Trägergas) mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement benutzt, dessen Enden nicht miteinander verlötet, sondern, um eine möglichst kleine Wärmekapazität zu erzielen, miteinander verdrillt waren. Die Wahl dieser Edelmetalle erwies sich als notwendig, da wir auch stark halogenierte Racemate injizierten, welche andere Metallpaare, etwa Fe-Konstantan, beim Verbrennen in der H_2 -Flamme stark angreifen. Das Pt/Pt-Rh-Thermoelement erwies sich hingegen als absolut beständig. Das H_2 -Flämmchen war auf einem Kreuz mit Mikrometerschrauben montiert, so daß es unterhalb der Verbindungsstelle der Thermoelementdrähte genau zentriert und die Entfernung ebenfalls genau eingestellt werden konnte. Überdies war die Pt/Pt-Rh-Verbindungsstelle zu einer Spirale von etwa 1 mm \varnothing mit einigen Windungen geformt, so daß sie von der Flamme gleichmäßig berührt war und Schwankungen durch Lageverschiebungen nicht eintreten konnten.

Ergebnisse

Mit Hilfe der beschriebenen Anordnung wurden Spaltungsversuche durchgeführt, von welchen hier einige Fälle mitgeteilt seien. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß die gaschromatographische Bande des racemischen *D,L*-1,2-Dichlor-hexafluorocyclobutans eine Aufspaltung zeigt, (rechte Seite), wenn als stationäre Phase das optisch-aktive *D*-[Co(en)₃] Br₃

benutzt wird, während unter den gleichen Versuchsbedingungen die Bande einheitlich ist, wenn als stationäre Phase das inaktive (racemische) $D,L-[Co(en)_3]Br_3$ gewählt wird. Die optimale Versuchstemperatur liegt mit $58^\circ C$ nur 1° unterhalb der Siedetemperatur der Verbindung.

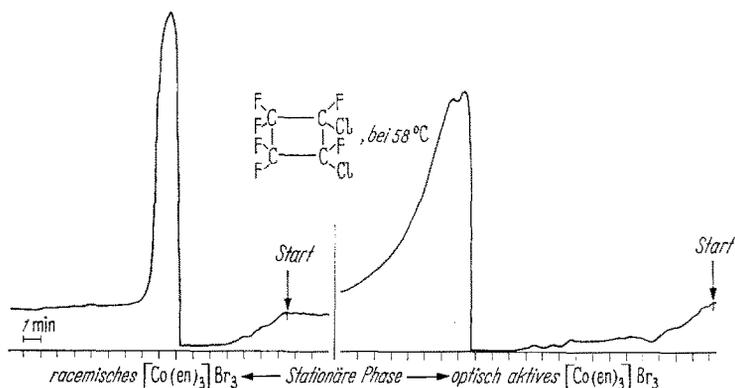


Abb. 3. Gaschromatographische Spaltung von D,L -1,2-Dichlor-hexafluor-cyclobutan (KP $59^\circ C$)

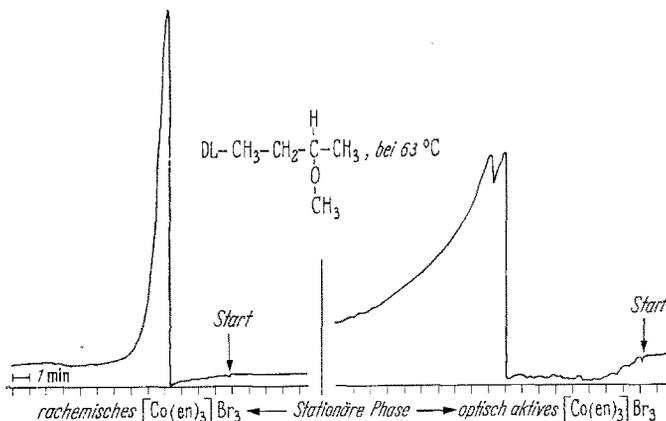


Abb. 4. Gaschromatographische Spaltung von D,L -sek.-Butylmethyl-äther (KP $60-62^\circ C$)

Es verdient hier erwähnt zu werden, daß durch die erwähnte Aufspaltung der Bande die racemische Natur des 1,2-Dichlor-hexafluor-cyclobutans bewiesen wird, womit diese Verbindung sich als die spaltbare trans-Verbindung erweist. Diese Substanz bietet sonst keinerlei Griff, um sie nach den klassischen chemischen Methoden einer Spaltung zu unterziehen.

Ähnlich verhält es sich mit dem D,L -sek. Butylmethyläther (Abb.4) und dem D,L -Acetylmethylcarbinol (Abb.5), deren optimale Spaltungstemperaturen 1 bis 6° oberhalb der Siedetemperaturen liegen. Dagegen

zeigt der D,L- α -Brompropionsäuremethylester eine einheitliche Bande sowohl mit racemischen als auch mit optisch-aktivem $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ als stationäre Phase (Abb. 6).

Wie aus den Abb. 3—5 ersichtlich ist, belaufen sich die Differenzen der Retentionszeiten der Antipoden auf 1—2,5 min, so daß ein Versuch

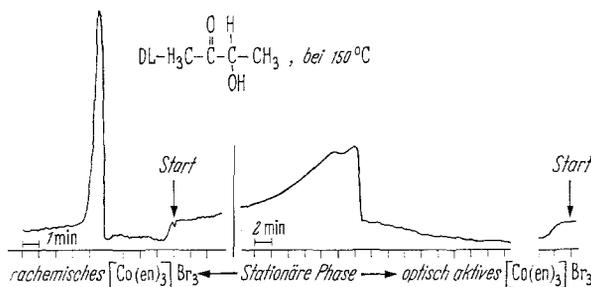


Abb. 5

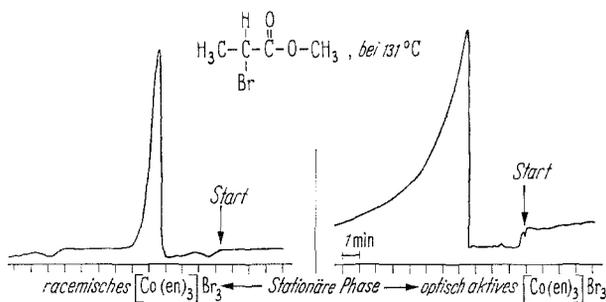


Abb. 6



Abb. 7

Abb. 5. Gaschromatographische Spaltung von D,L-Acetyl-methyl-carbinol (KP 140—144° C)

Abb. 6. Verhalten von D,L- α -Brompropionsäuremethylester (KP 145° C)

Abb. 7. Rotamesser als Detektor

zur präparativen gaschromatographischen Trennung derselben möglich erscheint. Solche Versuche befinden sich zur Zeit im Gang. Es soll im folgenden über den bei diesen präparativen Versuchen verwendeten Detektor berichtet werden. Um der Racemisierungsgefahr der Antipoden durch die üblichen Detektoren zu begegnen, benutzten wir als Detektor einen speziell angefertigten Rotamesser*, welcher den Durchgang der gaschromatographischen Banden anzeigt. Das Prinzip des Rotamessers beruht darauf^{5,6}, daß ein in einem Rohr, mit konusartig verlaufendem Querschnitt, befindlicher Schwebekörper durch die Gasströmung einen Auftrieb erfährt, welcher von der durch die Strömung hervorgerufenen Druckdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite seiner Fläche verursacht wird (Abb. 7). Dieser Druckunterschied ist durch den konusartigen

* Fa. ROTA Apparate- und Maschinenbau, Dr. Hennig KG., Oeflingen/Baden.

Querschnitt des Rohres bedingt, welcher durch den relativen Unterschied m des Querschnittes des Rohres F_R zu dem des Schwebekörpers F_S (Formel 4) an den verschiedenen Höhen angegeben wird. Der Schwebekörper sucht automatisch im Rohr eine Höhe von solchem m -Wert, daß sein um den Auftrieb vermindertes Gewicht gerade diesen Druckunterschied kompensiert.

$$Q = \beta \cdot D^{2,5} \sqrt{\frac{\gamma_s - \gamma}{\gamma}}. \quad (1)$$

$$\beta = f(R, m). \quad (2)$$

$$R = \frac{\sqrt{\gamma}}{\eta} \cdot D^{1,5} \sqrt{\gamma_s - \gamma}. \quad (3)$$

$$m = \frac{F_R - F_S}{F_S}. \quad (4)$$

Sein Stand hängt bei gegebener Durchflußmenge Q von der Dichte γ und der Viscosität η des Gases ab (Formeln 1—3). Wenn nun im strömenden H_2 die injizierte Substanzmenge als Dampf den Rotamesser passiert, ändert sich plötzlich der Stand des Schwebekörpers, entsprechend der veränderten Dichte und Viskosität des ihn umgebenden Gases. In der präparativen Anordnung benutzen wir diese Höhenänderung des Schwebekörpers als Anzeichen für den Durchgang der Banden und als Signal für einen Wechsel der Fraktionsfallen.

Es wurde nach der oben beschriebenen Arbeitsweise das dl- α -Pipicolin (dl- α -Methylpiperidin) an einer 12 Meter Saccharose-Säule in präparativem Maßstabe in zwei entgegengesetzt drehende Fraktionen gespalten. Obwohl die gaschromatographische Bande nur eine geringe Aufspaltung zeigte wurden die Substanzteile vor und nach dem verbreitertem Maximum gesondert in zwei Ausfrierfallen bei -80° aufgefangen und photoelektrisch polariemetriert. Die erste Fraktion von etwa 0,3 ml zeigt eine Drehung von $+0,100^\circ$ während die zweite Fraktion von etwa 0,5 ml um $0,120^\circ$ drehte. Die Messung erfolgte bei der Wellenlänge 405 nm.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Bedingungen beschrieben, unter welchen die gaschromatographischen Banden einiger Racemate eine Aufspaltung zeigen, wenn die stationären Phasen der verwendeten Säulen aus optisch-aktiven Verbindungen bestehen. Die beobachteten Aufspaltungen werden im Sinne einer Selektivität der Adsorption der Antipoden an den optisch-aktiven Grenzflächen gedeutet.

Diese Deutung wird bekräftigt durch die präparative Spaltung der gaschromatographischen Bande des dl- α -Pipicolins in zwei optisch-aktive Fraktionen mit den Drehungen $+ 0,100^\circ$ und $- 0,120^\circ$.

Wir möchten der deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Sachbeihilfe zur Durchführung dieser Untersuchung auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

Literatur

¹ GLUECKAUF, E.: Trans. Faraday Soc. **51**, 34 (1955). — ² KARAGOUNIS, G., E. CHARBONNIER u. E. FLÖSS: J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 84 (1959); vgl. diese Z. **176**, 134 (1960). — ³ KARAGOUNIS, G., u. G. LIPPOLD: Naturwissenschaften **46**, 145 (1959). — ⁴ KARAGOUNIS, G., u. O. PETER: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 827, 1094 (1957); **63**, 1120 (1959). — ⁵ LUTZ, K.: Regelungstechnik **7**, 355 (1959). — ⁶ RUPPEL, G., u. K.J. UMPFENBACH: Techn. Mechan. u. Thermodynamik **1**, 225, 257, 290 (1930).

Prof. Dr. G. KARAGOUNIS, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, 78 Freiburg i. Br.

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes, Reinbek/Bez. Hamburg

Gaschromatographische Untersuchung von Brenzcatechinderivaten

Phenole aus Tallölvorlauf

Von

W. SANDERMANN und G. WEISSMANN*

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Februar 1962)

Tallöl (vom Schwedischen „tallolja“ = Kiefernöl) ist ein Nebenprodukt des Sulfatzellstoffes aus Kiefernholz. Zur Gewinnung von Zellstoff nach dem Sulfatverfahren wird das Holz bei 170—175°C mit einer Lösung von Natriumhydroxyd und Natriumsulfid behandelt. Unter diesen Bedingungen wird das Lignin weitgehend gelöst. Die Harz- und Fettsäuren der Kiefer sowie die Phenole gehen in Form ihrer Natriumsalze in Lösung (Schwarzlauge). Aus der eingedickten Schwarzlauge scheidet sich die sogenannte Sulfatseife ab. Die Zersetzung mit Schwefelsäure liefert das Tallöl.

* Auszug aus der Dissertation G. WEISSMANN, Universität Hamburg 1961.