

Rozdeľovanie izomérov brómfenylizotiokyanátu plynovou chromatografiou

J. HRIVŇÁK, J. KALAMÁR

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava*

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Študovalo sa rozdeľovanie zmesi fenylizotiokyanátu, *o*-brómfenylizotiokyanátu, *m*-brómfenylizotiokyanátu, *p*-brómfenylizotiokyanátu a 2,4-dibrómfenylizotiokyanátu plynovou chromatografiou. Zo skúšaných zakotvených fáz sa ako najvhodnejší ukázal polyetylén glykol 1500.

Práce za posledné roky poukázali na biologickú účinnosť brómfenylizotiokyanátov* [1—5].

Analytické metódy, založené na reakcii skupiny —NCS [6], neumožňujú priame stanovenie vzájomného zastúpenia jednotlivých izotiokyanátov, ak sú tieto prítomné vo vzorke. Preto pri kontrole čistoty *p*-brómfenylizotiokyanátu sme venovali pozornosť plynovej chromatografii, ktorá sa použila pri rozdeľovaní nižších alkyliizotiokyanátov [7, 8], niektorých aromatických izotiokyanátov [8], pri identifikácii 2-fenyletylizotiokyanátu [9] a pri stanovení benzyliizotiokyanátu [10] v rastlinných materiáloch.

Experimentálna časť

Prístroj a chemikálie

Pracovali sme na prístroji Fractovap model C (Carlo Erba, Milano) za použitia plameňového ionizačného detektora a dusíka ako nosného plynu. Do vstrekovacieho priestoru plynového chromatografu sme dali sklenú rúrku [11].

Pri štúdiu sme použili fenylizotiokyanát, *o*-brómfenylizotiokyanát, *m*-brómfenylizotiokyanát, *p*-brómfenylizotiokyanát a 2,4-dibrómfenylizotiokyanát. Izotiokyanáty sme pripravili z príslušných amínov reakciou s tiosogénom [12 — 14]. Jednotlivé amíny sme pripravili nasledujúcim spôsobom: *o*-brómanilín [15] z *o*-nitroanilínu cez *o*-nitrobrómbenzén [16], *m*-brómanilín z nitrobenzenu cez *m*-nitrobrómbenzén [17], *p*-brómanilín z acetanilidu cez *p*-brómacetanilid [18] a 2,4-dibrómanilín z acetanilidu cez 2,4-dibrómacetanilid [19]. Čistotu izotiokyanátov sme overili chromatograficky.

* Použité skratky:

BFI brómfenylizotiokyanát, PBFI *p*-brómfenylizotiokyanát, FI fenylizotiokyanát, OBFI *o*-brómfenylizotiokyanát, MBFI *m*-brómfenylizotiokyanát, 2,4-DBFI 2,4-dibrómfenylizotiokyanát, APL Apiezon L, E-301 silikónový tuk E-301, XE-60 kyanometyletylsilikónový tuk XE-60, PEGA polyetylén glykoladipát, 1,2,3-T 1,2,3-tris(2-kyanoetoxy)propán, PEGS polyetylén glykoljantarát, PEG 1500 polyetylén glykol 1500.

Chromatografické kolóny

Ako zakotvené fázy sme použili: Apiezon L, silikónový tuk E-301, kyanometyletylsilikónový tuk XE-60, polyetylén glykoladipát, 1,2,3-tris(2-kyanoetoxy)propán, polyetylén glykoljantarát a polyetylén glykol 1500. Ako nosič slúžil Chromosorb W o zrnitosti 0,20—0,25 mm. Všetky zakotvené fázy, ako aj nosič boli obchodné preparáty (C. Erba), okrem 1,2,3-tris(2-kyanoetoxy)propánu, ktorý sme pripravili podľa [20]. Nosič sme impregnovali v množstve 5 % zakotvenej fázy, pričom pri APL, E-301, XE-60 a 1,2,3-T sme použili silanizovaný Chromosorb W, k ostatným zakotveným fázam sme pridávali 1 % kyseliny fosforečnej. Kolóny sme pred použitím 6 až 8 hodín kondicionovali pri 180 °C za mierneho prietoku nosného plynu. Kolóny boli z borosilikátového skla.

Výsledky a diskusia

Relatívne elučné objemy chromatografovaných zlúčenín, vzťahované na PBFI ($V_r = 1,00$), sú v tab. 1. Z údajov vyplýva, že rozdiely v bodoch varu izomérov BFI sú veľmi malé a nepatrne stúpajú v smere OBFI, MBFI a PBFI. V súhlase s tým nepolárne, resp. málo polárne zakotvené fázy sú na rozdelenie nevhodné. Zo skúšaných kolón sa ako najúčinnějšía ukázala kolóna s PEG 1500, na ktorej sme namerali najväčšie rozdiely v elučných hodnotách. Podľa elučných údajov možno mierny vzrast polarity očakávať v smere MBFI, PBFI a OBFI.

Tabuľka 1

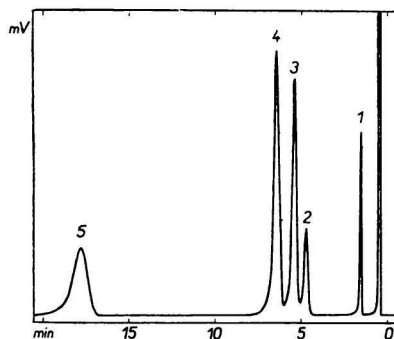
Relatívne elučné objemy (V_r) chromatografovaných zlúčenín

Zlúčenina	APL 145 °C	E-301 155 °C	XE-60 130 °C	PEGA 140 °C	1,2,3-T 140 °C	PEGS 135 °C	PEG 1500 130 °C
FI	0,20	0,30	0,24	0,22	0,27	0,24	0,21
OBFI	0,92	1,02	1,03	0,99	1,07	1,03	1,20
MBFI	0,96	0,96	0,89	0,87	0,87	0,87	0,86
PBFI	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2,4-DBFI	4,45	2,74	3,36	3,58	3,00	3,38	3,70

Kyselinu fosforečnú sme pridávali za účelom získania symetrickejších elučných vln a v prípade PEG 1500 aj zamedzenia čiastočného rozkladu izotiokyanátov, ktorý sme pozorovali pri použití Chromosorbu W ako nosiča. Skúšali sme i Chromosorb P, na ktorom sa izotiokyanáty síce nerozkladali, avšak nenastalo požadované rozdelenie BFI. Rozdielne chovanie obidvoch druhov nosičov možno vysvetliť alkalickým charakterom Chromosorbu W.

Kondicionovanie kolón sa ukázalo dôležitým faktorom pri rozdeľovaní. Kondicionovaním sa znižuje obsah prchavých zložiek v kolóne a čiastočne aj zakotvenej fázy, čím sa dosiahne možnosť chromatografovania pri nižších teplotách a väčšia stabilita nulového záznamu. Chromatogram zmesi izotio- kyanátov na kolóne s PEG 1500 pri 130 °C je na obr. 1.

Obr. 1. Chromatogram zmesi izotio- kyanátov na kolóne (2,4 m × 3 mm) s PEG 1500 pri 130 °C.
1. FI; 2. OBFI; 3. MBFI; 4. PBFI;
5. 2,4-DBFI.



Rozdeľovanie plynovou chromatografiou sme použili pri identifikácii ne- čistôt a pri stanovení PBFI v technických produktoch.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ БРОМФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Я. Гривняк, Ю. Каламар

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,
Братислава

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

При изучении разделения фенилизоотиоцианата, *o*-, *m*- и *p*-бромфенилизоотиоцианата и 2,4-дибромфенилизоотиоцианата из всех исследуемых закрепленных фаз (Апгезон Л, силиконовый жир Е-301, цианометилсиликоновый жир ХЕ-60, полиэтиленгликоль-адипат, полиэтиленгликольянтарат, полиэтиленгликоль 1500 и 1,2,3-трис(2-цианоэток-си)пропан) самой подходящей оказалась колонна с закрепленной фазой, содержащей 5 % полиэтиленгликоля 1500 и 1 % фосфорной кислоты на Хромосорбе W при 130° Перед употреблением колонна была термостатирована при 180°

Preložila T. Dillingrová

TRENUNG VON ISOMEREN DES BROMPHENYLISOTHIOCYANATS
DURCH GASCHROMATOGRAPHIE

J. Hrivňák, J. Kalamár

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
BratislavaLehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Beim Studium der Trennung von Phenylisothiocyanat, *o*-, *m*- und *p*-Bromphenylisothiocyanat und 2,4-Dibromphenylisothiocyanat erwies sich unter den untersuchten Trennsäulen (mit Flüssigphasen: Apiezon L, Silikonfett E-301, Cyanomethylsilikonfett XE-60, Polyethylenglykoladipat, Polyäthylenglykolsuccinat, Polyäthylenglykol 1500, 1,2,3-Tris(2-Cyanoäthoxy)propan) eine Trennsäule mit 5 % Polyäthylenglykol 1500 und 1 % Phosphorsäure am Chromosorb W bei 130 °C als die geeignetste. Die Trennsäule wurde vor der Verwendung bei 180 °C konditioniert.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Drobnica L., Antoš K., *Průmysl potravin* **7**, 549 (1956).
2. Drobnica L., Chmel L., *Českoslov. dermatol.* **33**, 137 (1958).
3. Chmel L., Drobnica L., Kuželová K., *Českoslov. dermatol.* **33**, 361 (1958).
4. Chmel L., Buchvald J., *Českoslov. dermatol.* **35**, 243 (1960).
5. Torda M., Pačenovský P., *Monatsh. Veterinärmedizin* **18**, 8 (1960).
6. Karten B. S., Ma T. S., *Microchem. J.* **3**, 507 (1959).
7. Kjaer A., Jart A., *Acta Chem. Scand.* **11**, 1423 (1957).
8. Jart A., *Acta Chem. Scand.* **15**, 1223 (1961).
9. Lichtenstein E. P., Strong F. M., Morgan D. G., *J. Agr. Food Chem.* **10**, 30 (1962).
10. Wahlroos Ö., Saarivirta M., *Acta Chem. Scand.* **18**, 2191 (1964).
11. Hrivňák J., *Chem. zvesti* **19**, 942 (1965).
12. Rathke B., *Ber.* **5**, 799 (1872).
13. Dyson G. M., George H. J., Hunter R. F., *J. Chem. Soc.* **1927**, 436.
14. Dyson G. M., George H. J., *J. Chem. Soc.* **125**, 1702 (1924).
15. West R. W., *J. Chem. Soc.* **127**, 494 (1925).
16. Ullmann F., *Ber.* **29**, 1880 (1896).
17. Johnson J. R., Gauerke C. G., *Organic Syntheses*, Coll. Vol. I, 123 (1948).
18. Remmers L., *Ber.* **7**, 346 (1874).
19. Chattaway F. D., Clemo G. R., *J. Chem. Soc.* **109**, 91 (1916).
20. Rathuský J., Baštář L., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 3066 (1964).

Do redakcie došlo 1. 12. 1965

Adresa autorov:

Inž. Ján Hrivňák, CSc., Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava.
Inž. Július Kalamár, CSc., Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Ján-
ska 1.