

CHROM. 14,224

## Note

### Einfluss von intramolekularen Wechselwirkungen auf die gaschromatographische Trennung epimerer Dicyclopentadienderivate\*

IRENE PRIBOTH, W. ENGEWALD\*, H. KÜHN und M. MÜHLSTÄDT

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Liebigstrasse 18, DDR-7010 Leipzig (D.D.R.)

(Eingegangen am 21. Juli 1981)

Bei der gaschromatographischen Untersuchung von doppelbindungsisomeren Alkoholen der Dicyclopentadien-Reihe fanden wir, dass das Retentionsverhalten an polaren Trennflüssigkeiten durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erheblich beeinflusst wird. Dadurch wird eine Trennung epimerer Verbindungen, die an unpolaren Säulen nicht trennbar sind, an Polyethylenglykolphasen möglich<sup>1</sup>. Auch bei anderen ungesättigten cyclischen Hydroxyverbindungen, die zur Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, konnte dieses Verhalten beobachtet werden<sup>2–6</sup>.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen studierten wir das Retentionsverhalten von *endo*-Dicyclopentadienderivaten, die am C-Atom 1 eine Hydroxyl- bzw. Acetoxygruppe in *syn*- oder *anti*-Stellung tragen, sowie der entsprechenden Dihydro- und Tetrahydroderivate und einiger strukturell verwandter Ketone bei der Gasverteilungschromatographie an einer unpolaren (OV-1) und einer polaren (Carbowax 20M) Trennflüssigkeit. Die Messungen wurden bei den in Lit. 1 angegebenen experimentellen Bedingungen an folgenden Glaskapillarsäulen durchgeführt: (i) OV-1: 50 m × 0.30 mm I.D., vorbehandelt durch HMDS-Gasphasendesaktivierung; (ii) Carbowax 20M: 50 m × 0.23 mm I.D., vorbehandelt durch HCl-Ätzung. (Polaritätskonstanten siehe Lit. 1).

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle 1 sind die bei 140°C gemessenen Retentionsindizes und die daraus ermittelten Indixdifferenzen  $\Delta I = I^{\text{polar}} - I^{\text{apolar}}$  der untersuchten Substanzen 1–10 zusammengestellt. Zum Vergleich enthält die Tabelle auch die entsprechenden Werte einiger Dicyclopentadiene mit *exo*- bzw. *endo*-ständiger Hydroxylgruppe in Position 9.

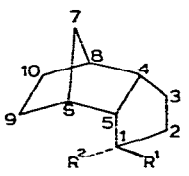
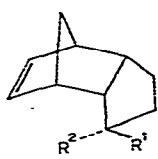
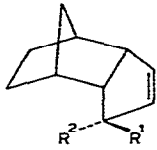
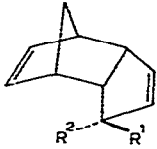
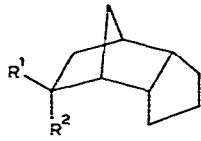
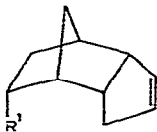
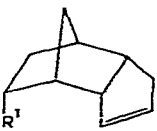
Betrachtet man die Elutionsreihenfolge der Alkohole auf der nahezu unpolaren Phase OV-1, so ergibt sich wie bei Kohlenwasserstoffen<sup>1</sup> eine Zunahme der Retention mit steigendem Sättigungsgrad. Die *syn/anti*-Epimerenpaare 1a/1b sowie 2a/2b werden nicht aufgetrennt. An der polaren Phase Carbowax 20M werden dage-

\* Molekülstruktur und Retentionsverhalten, XIII. Mitt., XII. Mitt.: W. Engewald, L. Wennrich und E. Ritter, *J. Chromatogr.*, 174 (1979) 315.

TABELLE I

RETENTIONSINDICES,  $\Delta I$ -WERTE UND HOMOMORPHIEFAKTOREN VON 1-*anti*-bzw. 1-*syn*-HYDROXY-, ACETOXY- UND 1-KETODICYCLOPENTADIENEN, SOWIE DEREN DIHYDRO- UND TETRAHYDRODERIVATEN\* AN OV-1 ( $I^{\text{OV}}$ ) UND CARBOWAX 20M ( $I^{\text{C}}$ ) bei 140°C

$H^{\text{OV}} = I^{\text{OV}} \text{ ungesättigt} - I^{\text{OV}} \text{ gesättigt}$ ;  $H^{\text{C}} = I^{\text{C}} \text{ ungesättigt}$ ;  $\Delta I = I^{\text{C}} - I^{\text{OV}}$

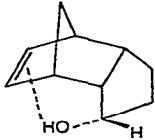
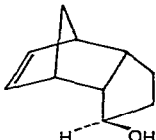
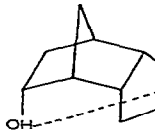
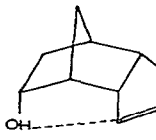
Nr.	Verbindung	$R^1_{\text{anti}}^{**}$	$R^2_{\text{syn}}^{**}$	$I^{\text{OV}}$	$I^{\text{C}}$	$\Delta I$	$H^{\text{OV}}$	$H^{\text{C}}$
1a		OH	H	1312	1957	645	—	—
1b		H	OH	1312	1967	655	—	—
5a		CH <sub>3</sub> COO	H	1433	1872	439	—	—
5b		H	CH <sub>3</sub> COO	1436	1850	414	—	—
8		O		1309	1844	535	—	—
2a		OH	H	1267	1926	659	-45	-31
2b		H	OH	1267	1892	625	-45	-75
6a		CH <sub>3</sub> COO	H	1376	1825	449	-57	-47
6b		H	CH <sub>3</sub> COO	1393	1870	477	-43	+20
9		O		1258	1810	552	-51	-34
3a		OH	H	1277	1951	674	-35	-6
4a		OH	H	1233	1943	710	-79	-14
7a		CH <sub>3</sub> COO	H	1358	1970	612	-75	+98
10		O		1260	1909	649	-49	+65
13***		H	OH	1321	1967	646	—	—
14***		OH	H	1319	1962	643	—	—
11***		OH	H	1279	1892	613	-42	-75
12***		OH	H	1283	1812	529	-38	-155

\* Entsprechend der IUPAC-Nomenklatur wird Dicyclopentadien als Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-3,8-dien bezeichnet mit einer anderen Numerierung der C-Atome als von uns verwendet.

\*\* *syn*- und *anti*- gibt die sterische Anordnung des Substituenten in Bezug zur C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>-Doppelbindung an.

\*\*\* Werte aus Lit. 1.

gen die *syn/anti*-Epimerenpaare 1a/1b und 2a/2b jeweils voneinander getrennt. Bemerkenswert ist der um 34 Indexeinheiten (I.E.) geringere Retentionsindex des 1-*syn*-Hydroxy-2,3-dihydro-*endo*-dicyclopentadiens 2b im Vergleich zur epimeren Verbindung 2a, die sich nur durch Stellung der OH-Gruppe in *anti*-Position am C<sub>7</sub>-Atom 1 unterscheidet. Ursache dieser beträchtlichen Retentionsverringerung ist die infrarotspektroskopisch<sup>7</sup> nachweisbare Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxylgruppe in 1-*syn*-Stellung und der olefinischen Doppelbindung zwischen den C-Atomen 9 und 10, wodurch die Verbindung 2b zu geringeren spezifischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase in der Lage ist.

			
<u>2b</u>	<u>2a</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
$\bar{\nu} = 3592 \text{ cm}^{-1} (\text{OH}_{\text{assoz}})$ OH 3629 $\text{cm}^{-1} (\text{OH}_{\text{frei}})$	— 3625 $\text{cm}^{-1}$	3590 $\text{cm}^{-1}$ 3624 $\text{cm}^{-1}$	3566 $\text{cm}^{-1}$ —
$\nu_{\text{ov}}^{\text{C}} 1267$ $\nu_{\text{C}}^{\text{C}} 1892$ $\Delta I 625$	1267 1926 659	1279 1892 613	1283 1812 529

Das gesättigte Epimerenpaar 1a/1b wird mit einem Indexunterschied von 10 I.E. getrennt.

Aus der Beziehung

$$\Delta(\Delta G) = RT \ln \alpha = RT \ln t'_{R(2)}/t'_{R(1)}$$

ergeben sich folgende Unterschiede in den freien molaren Lösungsenthalpien der einzelnen Isomerenpaare an der Trennflüssigkeit Carbowax 20M:

Epimerenpaar	$\Delta(\Delta G)$	Indexunterschied
11/12	1052 J/grd Mol	80 I.E.
1a/1b	109 J/grd Mol	10 I.E.
2a/2b	375 J/grd Mol	34 I.E.

Bei den Ketonen weist an OV-1 ebenfalls die gesättigte Verbindung die grösste Retention auf. Anders verhält es sich auf der polaren Phase Carbowax 20M. Hier wird zuerst 1-Keto-2,3-dihydro-*endo*-dicyclopentadien 9, dann 1-Keto-tetrahydro-*endo*-dicyclopentadien 8 und zuletzt 1-Keto-*endo*-dicyclopentadien 10 eluiert. Der Retentionsunterschied von nahezu 100 I.E. zwischen den Ketonen 9 und 10, die sich nur durch eine Doppelbindung im Fünfring unterscheiden, ist zwei- bis dreimal grösser als der inkrementelle Beitrag einer Doppelbindung. Dies kommt auch im hohen  $\Delta I$ -Wert für das Keton 10, der vergleichbar ist mit den für die Alkohole gefundenen Werten, zum Ausdruck. Als Ursache kann der Konjugationseffekt zwi-

schen den  $\pi$ -Elektronen der Carbonylgruppe und der  $\alpha/\beta$ -Doppelbindung im Keton 10 in Betracht gezogen werden, der eine erhöhte Retention zur Folge hat.

Die *syn/anti*-Acetoxyverbindungen 5a und 5b werden sowohl auf der unpolaren Phase OV-1, als auch auf der polaren Phase Carbowax 20M getrennt. Auf Carbowax 20M wird wie bei den Ketonen die 2,3-Dihydroverbindung 6a vor dem Tetrahydroderivat 5a eluiert. 1-*anti*-Acetoxy-*endo*-dicyclopentadien 7a zeigt eine ungewöhnlich hohe Retention an der polaren Trennflüssigkeit Carbowax 20M.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass intramolekulare Wechselwirkungen zwischen einer Doppelbindung und einer funktionellen Gruppe je nach deren Charakter sich unterschiedlich auf die Retention auswirken können. Zum einen kann eine Verringerung der Retention an polaren Trennflüssigkeiten durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung bewirkt werden; zum anderen können Konjugationseffekte die Retention erhöhen. Diese Effekte lassen sich bewusst zur Epimerentrennung ausnutzen, schränken andererseits aber die Anwendung allgemeiner Retentionsregeln und inkrementeller Methoden zur Vorhersage von Retentionswerten bzw. Retentionsreihenfolgen ein<sup>8-10</sup>.

#### LITERATUR

- 1 I. Stopp, W. Engewald, H. Kühn und Th. Welsch, *J. Chromatogr.*, 147 (1978) 21.
- 2 E. Gil-Av und D. Nurok, *Advan. Chromatogr.*, 10 (1974) 136.
- 3 E. Homberg, *J. Chromatogr.*, 139 (1977) 77.
- 4 W. J. A. VandenHeuvel, *J. Chromatogr.*, 27 (1967) 85.
- 5 N. Ikekawa, R. Watanuki, K. Tsuda und K. Sakai, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1139.
- 6 R. ter Heide, *J. Chromatogr.*, 129 (1976) 143.
- 7 P. Wilder Jr., A. R. Portis Jr., G. W. Wright und J. M. Shepherd, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 1636.
- 8 M. Randić, *J. Chromatogr.*, 161 (1978) 1.
- 9 R. Kaliszan und H. Foks, *Chromatographia*, 10 (1977) 346.
- 10 K. Altenburg, *Z. Phys. Chem.*, 261 (1980) 389.