

This article was downloaded by:
On: 25 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Separation Science and Technology

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713708471>

Gaschromatographische Retentionsdaten und Struktur chemischer Verbindungen: IV. α -alkyl-, β -alkyl-, und $\alpha,\beta,\gamma, \dots, \omega$ -methylsubstituierte Carbonsäureester

Gerhard Schomburg^a

^a Max-Planck-Institut Für Kohlenforschung, Germany

To cite this Article Schomburg, Gerhard(1966) 'Gaschromatographische Retentionsdaten und Struktur chemischer Verbindungen: IV. α -alkyl-, β -alkyl-, und $\alpha,\beta,\gamma, \dots, \omega$ -methylsubstituierte Carbonsäureester', Separation Science and Technology, 1: 2, 339 — 370

To link to this Article: DOI: [10.1080/01496396608049451](https://doi.org/10.1080/01496396608049451)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01496396608049451>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Gaschromatographische Retentionsdaten und Struktur chemischer Verbindungen: IV. α -alkyl-, β -alkyl-, und $\alpha,\beta,\gamma, \dots$, ω -methylsubstituierte Carbonsäureester

GERHARD SCHOMBURG

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG,
MÜLHEIM-RUHR, GERMANY

Summary

The retention indices of methyl and ethyl esters of isomeric acids (from C6 to C14) have been determined on the following stationary phases:

	100°C	200°C
Nonpolar stationary phases as standard	Squalane	Apiezon-L
Other stationary phases investigated	Carbowax 400 Ucon	Polyphenylether OS 138 Silicon-oil DC 200

The study of the retention indices on the two standard nonpolar stationary phases allowed the determination of rules for the sequence of elution for different isomers.

A characteristic value has been defined called H^A , which is, in the case of *n*-alkyl compounds, similar to the functional retention index of Swoboda [FRI = $H^A = I(\text{ester}) - I(\text{hydrocarbonskeleton})$], which proved to be useful for identification of unknown esters.

The ΔI values

$$(\Delta I = I_{\text{on the stationary phase } X} - I_{\text{nonpolar stationary phase}})$$

of the isomeric esters could be interpreted by the "adhering-zone model," i.e., that the $[-\text{CO}-\text{O}-]$ -group is attracted by the polar centers of the stationary phase X. The ΔI value is lowered through the sterical hindrance by nonpolar groups.

EINLEITUNG

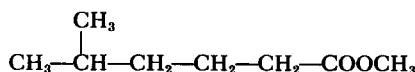
In den vorhergehenden Arbeiten des Autors zum Generalthema (1-3) war zunächst das Retentionsverhalten der Carbonsäureester aus der Koch'schen Synthese (4), bei denen es sich ausschliesslich um α -verzweigte sekundäre und tertiäre Ester handelte, diskutiert worden. Schon in dieser Arbeit ging es hauptsächlich um die folgenden Aspekte: Das Retentionsverhalten isomerer Verbindungen aus den strukturellen Einflüssen auf die intermolekulare Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel zu verstehen und über Inkremeante die Retentionsdaten einfacher Verbindungen in definierten gaschromatographischen Systemen abzuschätzen oder zu berechnen. Entsprechend den Vorschlägen von Kovats (6-8) wurde das Retentionsindexsystem zur Standardisierung und Relativierung der Retentionsgrössen benutzt. Die Verwendung einer apolaren und einer polaren Phase führt zu einer Aufspaltung der intermolekularen Wechselwirkungsenergien in die Beiträge der Dispersions- und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Lösungsenthalpien sind ein direktes Maß für diese Energien. Die Retentionsindizes wiederum sind Lösungsenthalpien, die auf diejenigen der *n*-Paraffine relativiert sind. Für sie ist Additivität struktureller Einflüsse wie bei den Verdampfungsenthalpien, vgl. M. Dunkel (9), zu erwarten.

Dispersionswechselwirkung liegt zwischen allen Molekülen vor, ob sie funktionelle Gruppen mit Bindungsmomenten, permanenten oder induzierten, aufweisen oder nicht. Im ersten Fall kommt Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinzu. In apolaren Phasen zeigen polare Verbindungen keine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, da die Moleküle des gelösten Stoffes wegen der hohen Verdunlung, die ja Voraussetzung für die Bestimmung verlässlicher Retentionsgrössen (Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes) ist, nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Zum Studium der Dispersionswechselwirkung von Verbindungen, die keine funktionellen Gruppen ausser Doppelbindungen und Ringen enthalten, führte der Autor Untersuchungen über verzweigte und cyclische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch [Teil II und III dieser Publikationsreihe (2,3)]. Wie aus den I^A - bzw. H^A -Werten der Tabelle 1 ersichtlich ist, haben funktionelle Gruppen, die Heteroatome enthalten, einen erheblichen Einfluss auf die Dispersionswechselwirkung. Die H^A -Werte liegen etwa in

der gleichen Größenordnung wie die ΔI -Werte (Apiezon L, Emulphor-O), die ein Maß für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung darstellen.

Die H-Werte, vgl. (2,15), sind bezüglich der Anwendung auf substituierte *n*-Paraffine identisch mit dem FRI von Swoboda (5). In der vorliegenden Publikationsreihe haben sie aber eine etwas allgemeinere Bedeutung:

1. Es werden auch Standardverbindungen mit anderem Kohlenstoffskelett zugrunde gelegt (z.B. verzweigte Kohlenwasserstoffe oder Ringe).
2. Die Standardverbindungen können auch weitere funktionelle Gruppen enthalten. Beispiel:



H-Wert für COOCH₃-Gruppe: $H = I(\text{Ester}) - I(2\text{-Me-pantan})$

H-Wert für Methylverzweigung: $H = I(\text{Ester}) - I(n\text{-Alkancarbon-säureester gleicher C-Zahl})$

TABELLE 1^a
 $\Delta I = I^P - I^A$; $H^A = I^A(x) - I^A$ (*n*-Hexan)

	I_{130}^A	I_{130}^P	ΔI	H^A
<i>n</i> -Hexan	600	600	0	0 (def.)
1-Hexen	583	627	43	-17
Cyclohexan	700	734	34	100
Benzol	691	862	172	91
1-Chlorhexan	855	984	129	255
2-Hexanon	747	979	232	147
Hexanal	772	987	216	172
1-Hexanol	823	1191	367	223

^a Nach Werten von E. Kovats (5).

3. Der Autor bevorzugt H^A -Werte, d.h. die *H*-Werte für apolare stationäre Phasen, weil diese in erster Näherung frei von Anteilen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung sind. Die H^A -Werte stellen eine wertvolle Ergänzung zu den ΔI -Werten von Kovats dar, die fast ausschliesslich ein Maß für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel sind.

4. Für die Zuordnung von gaschromatographisch getrennten Verbindungen ist die Additivität der H -Werte häufig nützlich.

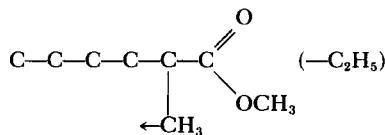
Es wird sich zeigen, dass die H^A -Werte zur Unterscheidung von Isomeren mit der gleichen funktionellen Gruppe in vielen Fällen geeigneter sind als die ΔI -Werte, die von Kovats überwiegend zur strukturellen Interpretation herangezogen wurden. Auf die ΔI -Werte wirken sich nur geometrische Einflüsse aus der engsten Nachbarschaft der funktionellen Gruppe aus, besonders wenn es sich um C-Kettenverzweigungen handelt.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Vorstellungen an den Retentionsdaten verschiedener Carbonsäureestertypen geprüft.

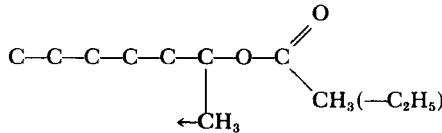
EXPERIMENTELLER TEIL

Art und Herkunft der isomeren Carbonsäureester

Neben den Estern der Koch'schen Carbonsäuresynthese, vgl. K. E. Möller (10) die schon früher eingehend behandelt wurden, aber nach neuen Messungen zum Vergleich wieder mit herangezogen werden, werden insbesondere die Retentionsdaten von Carbonsäureestern diskutiert, die ihre Entstehung fotochemischen Reaktionen mit Diazoverbindungen verdanken. So erhält man durch Anwendung der MIR* von Doering (11) auf Carbonsäureester die folgenden Estertypen:

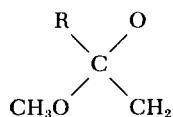


und durch MIR mit den isomeren Alkanol-1-acetaten die Ester des Typs

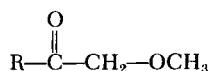


Andere Reaktionsprodukte, die ihre Herkunft dem Angriff des CH_2 -Radikals an der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe verdanken, wie z.B. Epoxyester der Formel

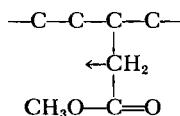
* MIR = methylene insertion reaction.



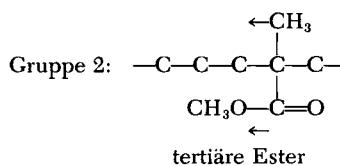
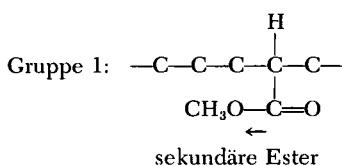
oder Methoxyketone der Formel



sowie weitere höhermolekulare Reaktionsprodukte [vgl. hierzu H. Meerwein u.a. (16)] werden unter den Bedingungen der in (12) beschriebenen MIR entweder nicht oder in kleinen Mengen gebildet, bzw. konnten sie unter den gegebenen gaschromatographischen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Insbesondere die Reaktionsfähigkeit der Epoxyverbindungen gegen Wasser und Säuren ist so hoch, dass sich aus ihnen im gaschromatographischen System Hydroxylverbindungen bilden, die nicht oder sehr spät eluiert werden. Mit Diazoessigsäuremethylester bzw. -äthylester entstehen in analoger Reaktion β -alkylverzweigte Ester des Typs



Die Ester der Koch'schen Carbonsäuresynthese haben vergleichsweise die allgemeinen Formeln:



Die Isomerengemische der drei verschiedenen Estertypen sind zwar komplex, weil eine grosse Zahl von Stellungsisomeren in ihnen vorkommen, doch lassen sich diese durch geringfügige Veränderungen der Stellung der funktionellen Gruppe an einem C-Gerüst ineinander überführen. Die Auswirkung einer definierten strukturellen Variation beim Übergang von einem Isomeren zu dem benachbarten auf die Retentionsdaten ist ausserdem

gut zu übersehen, wenn das Datenmaterial nicht zu klein ist und sich über mehrere C-Zahlbereiche erstreckt. Die Zuordnung der einzelnen Peaks der Chromatogramme, die der Schwierigkeit der Trennprobleme entsprechend mit Kapillarsäulen gemessen werden müssen, ist dann im allgemeinen nicht unlösbar. Die bei der Zuordnung angestellten Überlegungen und die gemachten Voraussetzungen stellen am Ende, wenn sie sich als widerspruchsfrei für die Interpretation der Retentionsdaten erwiesen haben, das Ergebnis der vorliegenden Arbeit dar.

Der statistische Verlauf der MIR-Reaktion bei Kohlenwasserstoffen, den Simmons und Dvoretzky (12) sowie Dvoretzky und Durett (13) für die Identifizierung gesättigter und ungesättigter, offenkettiger sowie cyclischer Kohlenwasserstoffe benutzt haben, wird zwar durch die Carboxylgruppe im Molekül beeinflusst, gibt aber trotzdem Hinweise für die Zuordnung der Isomeren. Das gleiche gilt für die fotochemisch durchgeführte Diazoessigesterreaktion (CIR).

Zur Statistik der MIR und CIR

In gesättigten, offenkettigen und cyclischen Kohlenwasserstoffen zeigen primäre, sekundäre und tertiäre CH-Bindungen keine Unterschiede in ihrer Reaktionsfähigkeit gegen die CH₂-Einschiebung. Bei starkem Überschuss des Ausgangskohlenwasserstoffes werden nur primäre Reaktionsprodukte gebildet, die eine um 1 höhere C-Zahl haben. Aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen werden die einzelnen Isomeren im Verhältnis der Zahl der vorhandenen CH-Bindungen gebildet. Das gleiche gilt auch für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wenn man von den bevorzugt gebildeten Cyclopropylderivaten absieht (13). Bei der "Methylierung" des Pentan-1- und des Hexan-1-carbonsäuremethylesters beobachtete der Autor folgende Isomerenverteilungen (Tabelle 2).

Die CH-Bindung in α -Stellung zur Carbonylgruppe und in der Ester-Methylgruppe reagiert also offensichtlich schlechter, diejenige der Endmethylgruppe ein wenig besser als die anderen CH-Bindungen des Methyls. Bei der MIR mit Acetyl derivaten der normalen Alkohole, die den Carbonsäuremethylestern isomer sind, wurden ähnliche Isomerenverteilungen beobachtet wie bei den letzteren, vgl. Tabelle 2 unten, in der die gef./ber.-Werte der isomeren MIR-Produkte des Hexanol-1-acetats stehen.

TABELLE 2
Statistik der MIR von Carbonsäureestern

	ber. %	gef. %	gef./ber.
Methylester der			
1-Methyl-Pantan-1-carbonsäure	14.3	9.2	0.64
2-Methyl-Pantan-1-carbonsäure	14.3	14.0	0.98
3-Methyl-Pantan-1-carbonsäure	14.3	16.2	1.13
4-Methyl-Pantan-1-carbonsäure	14.3	19.1	1.33
Hexan-1-carbonsäure	21.4	29.7	1.39
Pantan-1-carbonsäureäthylester	21.4	11.8	0.55
Methylester der			
1-Methyl-Hexan-1-carbonsäure	12.5	6.5	0.52
2-Methyl-Hexan-1-carbonsäure	12.5	11.1	0.89
3-Methyl-Hexan-1-carbonsäure	12.5	16.9 ^a	1.35
4-Methyl-Hexan-1-carbonsäure	12.5	15.3 ^a	1.23
5-Methyl-Hexan-1-carbonsäure	12.5	14.6	1.17
Heptan-1-carbonsäure	18.7	24.7	1.32
Hexan-1-carbonsäureäthylester	18.7	10.8	0.58
1-Methyl-Heptanol-1-acetat	11.1	6.7	0.61
2-Methyl-Heptanol-1-acetat	11.1	11.4	1.03
3-Methyl-Heptanol-1-acetat	11.1	12.3	1.10
4-Methyl-Heptanol-1-acetat	11.1	13.0 ^a	1.17
5-Methyl-Heptanol-1-acetat	11.1	14.7	1.30
6-Methyl-Heptanol-1-acetat	11.1	13.0 ^a	1.17
Octanol-1-acetat	16.7	17.4	1.04
Heptanol-1-propionat	16.7	11.5	0.69

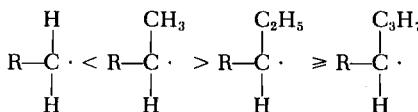
^a Peaküberlagerung.

TABELLE 3

	1-	2-	3-	4-	5-Stellung
 CH—COOCH ₃ -Einschiebung in					
<i>n</i> -Pantan	0.58	1.50	1.25		
<i>n</i> -Hexan	0.66	1.40	1.12		
<i>n</i> -Heptan	0.66	1.43	1.09	0.97	
<i>n</i> -Octan	0.67	1.40	1.14	0.98	
<i>n</i> -Nonan	0.73	1.40	1.20	0.95	0.96

Bei der fotochemischen Reaktion von Diazoessigsäuremethylester bzw. -äthylester mit *n*-Paraffinen wurden in 5 C-Zahlbereichen folgende Isomerenverteilungen gefunden (Tabelle 3). Die Zahlen stellen das Verhältnis der gefundenen zu den berechneten Gehalten an den entsprechenden Isomeren dar.

In 1-Stellung erfolgt die Einschiebung nur sehr schlecht: Es werden nur zwei Drittel der erwarteten Menge gebildet. Dagegen ist die 2-Stellung stark bevorzugt: Von dem entsprechenden Isomeren werden 40% mehr als erwartet gebildet. Für die 3-Stellung ergibt sich ebenfalls noch eine gewisse Bevorzugung (10–20% mehr als erwartet) gegenüber den mittelständigen C-Atomen, die rein statistisch reagieren. Zweifellos spielt die Stabilität der intermediär gebildeten Radikale die ausschlaggebende Rolle:



Stabilität bzw. Lebensdauer der Radikale

Durch Vergleich der Isomerenverteilungen in den einzelnen C-Zahlbereichen konnte geklärt werden, dass die beiden Isomeren 2-Methyl-pantan-1-carbonsäuremethylester und 3-Methyl-pantan-1-carbonsäure-methylester unabhängig von der Polarität der stationären Phase in der umgekehrten Reihenfolge eluiert werden wie die entsprechenden Isomeren im nächsthöheren C-Zahlbereich, nämlich das 2-Methyl-Isomere vor dem 3-Methyl-Isomeren. Diese Umkehrung konnte auf anderem Wege bestätigt werden (vgl. Tabelle 11).

Zur Bestimmung der *I*- und ΔI -Werte

Alle Gemische wurden in Kapillarsäulen mit 50 oder 100 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser mit folgenden flüssigen Phasen gemessen:

Squalan	bis 100°C	Apiezon L
Ucon		Polyphenyläther OS 138
Carbowax 400		Siliconöl DC 200

Die *n*-Paraffine der richtigen C-Zahlen wurden zur Bestimmung der Kovats-Indices als Standardsubstanzen direkt in die Mi-

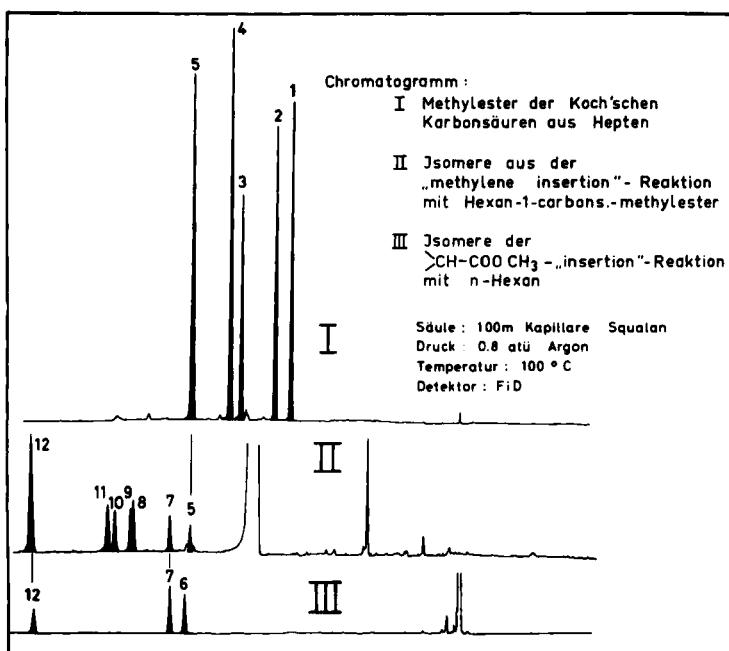


BILD 1. Chromatogramme der drei typischen Isomerengemische. Die Messungen wurden unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt. Alle Isomeren haben die gleiche C-Zahl. Das Chromatogramm I und das Chromatogramm II haben das Isomere des Peak 5 und die Chromatogramme II und III die Isomeren der Peaks 7 und 12 gemeinsam.

Peak	Methylester der	Zuordnung
1	2-Methyl-hexan-2-carbons	M
2	3-Methyl-hexan-3-carbons	M
3	Heptan-4-carbons	GC,MS,M
4	Heptan-3-carbons	GC,MS,M
5	Heptan-2-carbons	GC,MS,CH I u.II
6	2-Aethyl-pentan-1-carbons	GC
7	2-Methyl-hexan-1-carbons	GC CH II u.II
8	3-Methyl-hexan-1-carbons	
9	5-Methyl-hexan-1-carbons	GC
10	4-Methyl-hexan-1-carbons	Verzweig.-Inkremeante der Kohlenwasserstoffe
11	Äthylester der Hexan-1-carbons	M
12	Methylester der Heptan-1-carbons	M CH II u.III

M = Modellsubstanz, GC = Gaschromatographie, MS = Massenspektrometrie, CH = Chromatogramme.

schungen hineingegeben. Die Polarität der Säulen wird durch Angabe einiger charakteristischer Indexwerte gekennzeichnet. Dies erweist sich als notwendig, da insbesondere bei den polymeren, polaren stationären Flüssigkeiten sich von Säule zu Säule verschiedene Polaritäten, offenbar auch in Abhängigkeit von der Filmdicke, ergeben können, obwohl die stationäre Flüssigkeit von derselben Provenienz war. Dieser Effekt wurde besonders bei der Phase Carbowax 400 beobachtet.

TABELLE 4
Indexdifferenzen von Stoffpaaren in verschiedenen stationären Phasen

δI_{100}	Stationäre Phase				
	Squalan	Ucon	Carbowax 400	Apiezon L	OS 138
(Cyclooctan)-(n-Octan)	133	167	261	156	225
(Benzol)-(n-Hexan)	52	175	393	82	225
(Pantan-1-carbonsäure-methyl ester)-n-Octan	64	242	437	82	271

I- und ΔI -Werte isomerer Carbonsäuremethylester

Eine eingehende Diskussion der Indexwerte der Methylester der Koch'schen Carbonsäuren findet sich in Teil I dieser Publicationsreihe (1). Die Phase Carbowax 400, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, ist zwar polarer als Emulphor-O, trotzdem ergeben sich keine starken Veränderungen in den relativen Flüchtigkeiten von Isomeren-Paaren. In den höheren C-Zahlen ist allerdings die Trennung der 1,1-Dimethyl- von den 1-Methyl-1-äthylalkan-1-carbonsäuren der gleichen C-Zahl mit stationären Phasen höheren Polarität günstiger.

Bild 2 zeigt ein typisches Chromatogramm dieser Estertypen. Es handelt sich um das Isomerengemisch, das aus Decen-1 mit CO und CH₃OH erhalten wird. Die Methoden der Zuordnung der einzelnen Peaks werden im folgenden durch Aufzählung der benutzten Hilfsmittel und Voraussetzungen umrissen. In ähnlicher Weise wurde auch die Zuordnung der anderen Isomeren-gemische durchgeführt:

1. Zahl und Art der möglichen Isomeren, wie sie aus Kenntnissen oder Annahmen aus der Chemie dieses Verbindungen stammen.

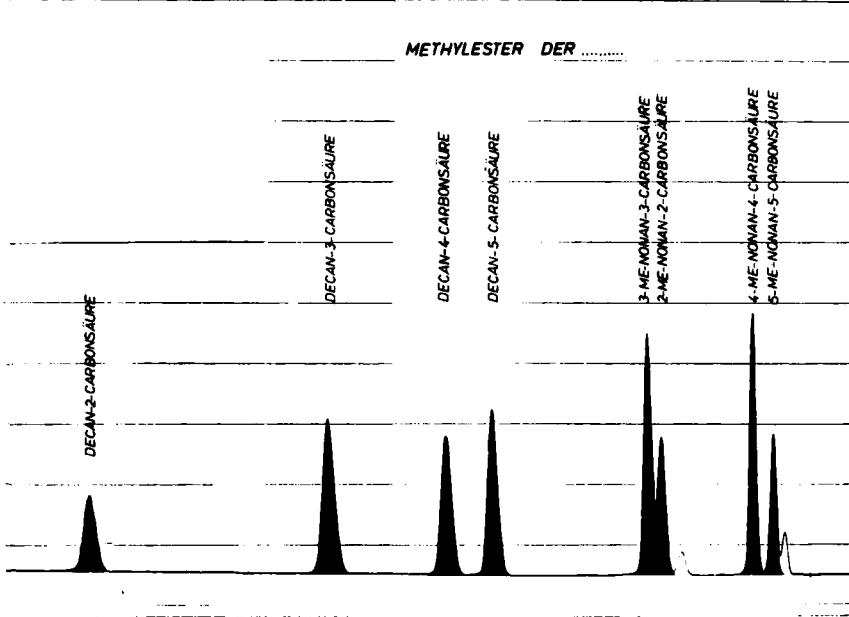


BILD 2. Methylester der Koch'schen Carbonsäuren aus 1-Decen.

2. Modellsubstanzen, die auf chemisch eindeutigem Wege hergestellt wurden. Speziell für die Klärung der Reihenfolge der beiden tertiären Estertypen 1,1-Dimethyl-octan-1-carbonsäure und 1-Methyl-1-äthyl-heptan-1-carbonsäure bzw. der analogen Verbindungen in den anderen C-Zahlbereichen wurde diese Methode angewandt.

3. C-Zahl-Variation der Indexwerte gleicher Isomerentypen, also von Typen mit gleicher Stellung der Carboxylgruppe in der Kohlenstoffkette (entspricht $\log V_R$ -C-Zahl-Diagrammen).

4. Regelmässigkeiten in den ΔI -Werten, die sich durch die Abschirmung der funktionellen Gruppe gegen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der polaren stationären Phase ergeben.

5. Vergleich von Chromatogrammen verschiedener Isomerengemische, wie z.B. in Bild 1 geschehen, die nach ihrer chemischen Entstehungsgeschichte gleiche Isomerentypen enthalten müssen.

6. Massenspektrometrische Identifizierung von gaschromatographisch getrennten Isomeren.

Grundsätzlich lässt sich die MS-Identifizierung diskontinuierlich und kontinuierlich durchführen. Im ersten Fall müssen der grös-

TABELLE 5

Ester der Koch'schen Carbonsäuren aus Hexen-1, Hepten-1, Octen-1 und Nonen-1
in den Phasen Squalan und Carbowax 400. S, Squalan; CW 400-Carbowax 400

Methylester der	I_{100}^S	$I_{100}^{CW\ 400}$	ΔI
1,1,-DMe-Butan-1-carbons.	849	1152	303
1-Me,1-Ae-Propan-1-carbons.	869	1184	315
1-Ae-Butan-1-carbons.	886	1216	330
1-Me-Pantan-1-carbons.	902	1237	335
Hexan-1-carbons.	959	1325	367
1,1-DMe-Pantan-1-carbons.	937	1236	299
1-Me,1-Ae-Butan-1-carbons.	949	1252	303
1-Pr-Butan-1-carbons.	971	1286	315
1-Ae-Pantan-1-carbons.	978	1297	319
1-Me-Hexan-1-carbons.	998	1325	327
Heptan-1-carbons.	1061	1424	363
1-Me,1-Pr-Butan-1-carbons.	1028	1319	291
1,1-DMe-Hexan-1-carbons.	1032	1324	292
1-Me,1-Ae-Pantan-1-carbons.	1036	1334	298
1-Pr-Pantan-1-carbons.	1063	1372	309
1-Ae-Hexan-1-carbons.	1074	1387	313
1-Me-Heptan-1-carbons.	1097	1419	322
Octan-1-carbons.	1161	1517	356
1-Me,1-Pr-Pantan-1-carbons.	1113	1400	287
1,1-DMe-Heptan-1-carbons.	1129	1418	289
1-Me,1-Ae-Hexan-1-carbons.	1129	1421	292
1-But-Pantan-1-carbons.	1152	1456	304
1-Pr-Hexan-1-carbons.	1157	1461	304
1-Ae-Heptan-1-carbons.	1171	1480	309
1-Me-Octan-1-carbons.	1194	1512	318
Nonan-1-carbons.	1261	1613	352

seren Belastbarkeit wegen gepackte Säulen eingesetzt werden. Für die Identifizierung von Isomeren, die sich nur in Kapillarsäulen trennen lassen, sind wegen der geringen Substanzmengen kontinuierliche Kombinationen von GC und MS mit "fast scan"-Geräten erforderlich. Solche Kombinationen stellen für die Gewinnung eines umfangreichen Datenmaterials ein wertvolles und kaum ersetzbares Hilfsmittel dar, vorausgesetzt die Massenspektren der zu identifizierenden Verbindungen sind genügend charakteristisch.

7. Quantitative Isomerenverteilungen, die sich aus der Art der

TABELLE 6

I- und ΔI -Werte der Äthylester der isomeren Decan- und Dodecancarbonsäuren aus der Koch'schen Synthese mit Decen bzw. Dodecen. Ap L-Apiezon L; OS 138-Polyphenyläther OS 138

Äthylester der	$I_{200}^{\text{Ap L}}$	$I_{200}^{\text{OS 138}}$	ΔI
1-Me,1-But-Pantan-1-carbons.	1251	1387	136
1-Me,1-Pr-Hexan-1-carbons.	1262	1398	136
1,1-DMe-Octan-1-carbons.	1284	1426	142
1-Me,1-Ae-Heptan-1-carbons.	1291	1432	141
1-But-Hexan-1-carbons.	1302	1457	155
1-Pr-Heptan-1-carbons.	1311	1467	156
1-Ae-Octan-1-carbons.	1334	1492	158
1-Me-Nonan-1-carbons.	1360	1524	164
Decan-1-carbons.	1442	1622	180
1-Me,1-Pent-Hexan-1-carbons.	1432	1565	133
1-Me,1-But-Heptan-1-carbons.	1436	1572	136
1-Me,1-Pr-Octan-1-carbons.	1453	1590	137
1,1-DMe-Decan-1-carbons.	1482	1623	141
1-Me,1-Ae-Nonan-1-carbons.	1485	1623	138
1-Pent-Heptan-1-carbons.	1490	1644	154
1-But-Octan-1-carbons.	1495	1648	153
1-Pr-Nonan-1-carbons.	1506	1661	155
1-Ae-Decan-1-carbons.	1530	1688	158
1-Me-Undecan-1-carbons.	1558	1722	164
Dodecan-1-carbons.	1642	1823	181

chemischen Reaktion, mit der die Isomerengemische hergestellt wurden, ergeben.

Die Indexwerte der Tabelle 6 wurden gemessen zum Vergleich mit denen der CIR-Produkte mit Diazoessigsäureäthylester entsprechender C-Zahl (Tabelle 13). Außerdem sollten die *I*- und ΔI -Werte von Isomeren benachbarter Stellung der funktionellen Gruppe mit längeren Kohlenstoffketten bestimmt werden. Die Zuordnung der Isomeren geschah durch Extrapolation ausgehend von entsprechenden Methylestern niedrigerer C-Zahl der Tabelle 5. Weder in Apiezon L, Siliconöl DC 200 noch in Polyphenyläther OS 138 wird eine Veränderung der relativen Flüchtigkeiten, die eine Veränderung der Elutionsreihenfolge von Isomeren zur Folge hätte, beobachtet. Zur Trennung der Isomeren der Tabelle 6 mussten diese Phasen eingesetzt werden, da Squalan und Carbowax 400 bei hohen Temperaturen, die für diese C-Zahlbereiche erforderlich sind, nicht verwendet werden können.

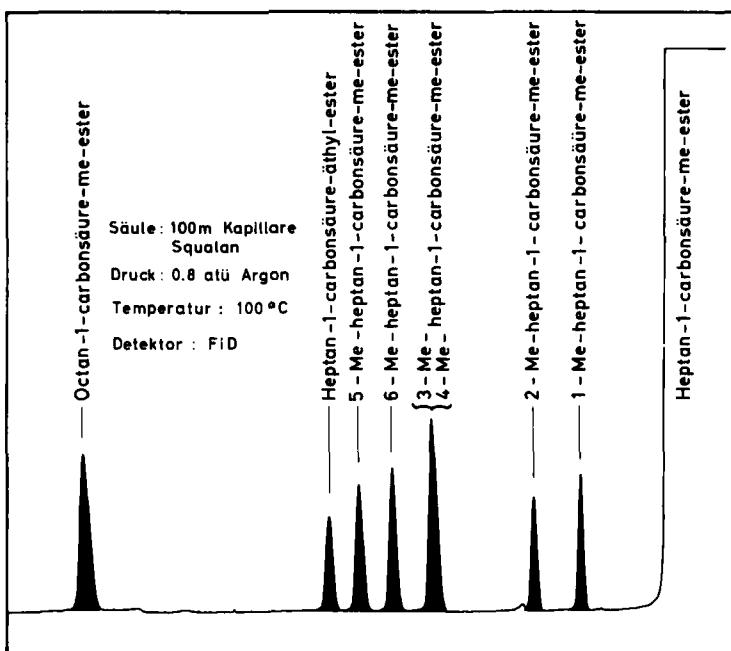


BILD 3. Chromatogramm der MIR-Produkte des Heptan-1-carbonsäure-methylesters; vgl. auch Chromatogramm II auf Bild 1.

Bild 3 zeigt ein typisches Chromatogramm eines derartigen Isomerengemisches, vgl. auch Chromatogramm II auf Bild 1, Bild 4 das analoge Chromatogramm der methylierten Acetate. Die Indexwerte der Tabelle 7 sind für die Zuordnung der verschiedenen anderen Verzweigungs isomeren von besonderer Wichtigkeit, da bei den einzelnen Partnern der Mischungen die Methylgruppe, die die Verzweigung hervorruft, sukzessiv an jedem C-Atom der Kette und an der Methylgruppe der —COOCH_3 -Gruppe stehen kann. Bei der Zuordnung der einzelnen Isomeren zu den Peaks der Chromatogramme konnte in erster Näherung angenommen werden, dass zwei funktionelle Gruppen (Methylverzweigung und Carboxylgruppe) im Molekül vorliegen, die sich nicht untereinander beeinflussen. Aus den Messungen von Matsukuma (14) und Schomburg (2,15) war bekannt, dass bei Wanderung einer Methylgruppe durch eine Paraffinkette entsprechend den Siedepunkten die folgende Reihenfolge in den Retentionsindizes gefunden wird:

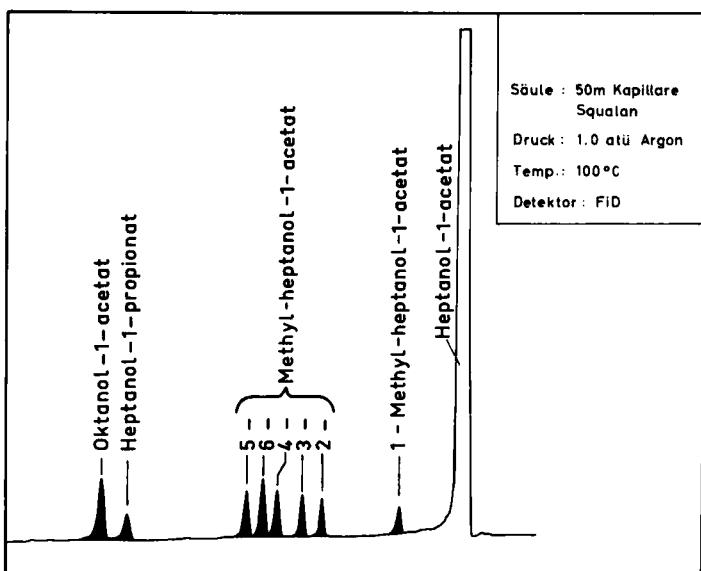


BILD 4. Chromatogramm der MIR-Produkte des Heptanol-1-acetats.

1,3,2,4,5, . . . *n*-Methyl-alkan

während bei allen anderen funktionellen Gruppen die Reihenfolge

1,2,3,4,5, . . . *n*-R-alkan

beobachtet wird. Gelegentlich kommen je nach Art und Grösse der funktionellen Gruppe bei den Anfangsgliedern homologer Reihen Abweichungen von dieser Regel vor.

Abgesehen von den Einflüssen, die durch Methylverzweigungen auf diese Weise in die Retentionsindices eingehen, wurde die Zuordnung der isomeren methylverzweigten Carbonsäuremethyl-ester mit den obengenannten Hilfsmitteln durchgeführt. Wesentliche Hinweise wurden durch den Indexvergleich der Partner der verschiedenen Isomerenmischungen erhalten.

In Tabelle 7 bedeutet K hinter den I^s -Werten, dass das gleiche Isomere in den Koch'schen Isomerengemischen, Tabelle 6, vorkommt, und das D, dass das betreffende Isomere in den CIR-Gemischen enthalten ist, Tabelle 11. Neben den Methylestern lagen die Alkan-1-carbonsäureäthylester als Vergleichssubstanzen vor. Die Lage dieses Isomeren in den MIR-Chromatogrammen

TABELLE 7
I- und ΔI -Werte der MIR-Produkte des Pentan-1-, Hexan-1- und
Heptan-1-carbonsäuremethylesters

Methylester der	I_{100}^S	I_{100}^U	ΔI	$I_{100}^{CW\ 400}$	ΔI
Pentan-1-carbons.	862	1007	145	1235	373
1-Me-Pentan-1-carbons.	903 K	1036	133	1235	332
2-Me-Pentan-1-carbons.	915 D	1049	134	1358	343
3-Me-Pentan-1-carbons.	938	1079	141	1300	362
4-Me-Pentan-1-carbons.	927	1068	141	1283	356
Hexan-1-carbons.	961 KD	1108	147	1327	366
1-Me-Hexan-1-carbons.	998 K	1133	135	(1327)	329
2-Me-Hexan-1-carbons.	1008 D	1145	137	1344	336
3-Me-Hexan-1-carbons.	1024	1168	144	1374	350
4-Me-Hexan-1-carbons.	1031	1177	146	1388	357
5-Me-Hexan-1-carbons.	1025	1168	143	1376	351
Heptan-1-carbons.	1062 KD	1208	147	1421	359
1-Me-Heptan-1-carbons.	1097 K	1234	137	(1421)	324
2-Me-Heptan-1-carbons.	1105 D	1243	138	1437	332
3-Me-Heptan-1-carbons.	1120	1262	142	1463	343
4-Me-Heptan-1-carbons.	1120	1265	145	1467	347
5-Me-Heptan-1-carbons.	1130	1276	146	1482	352
6-Me-Heptan-1-carbons.	1126	1270	144	1470	344
Octan-1-carbons.	1161 KD	1309	148	1516	355
<hr/>					
Äthylester der					
Pantan-1-carbonsäure	936 D	1069	133	1273	337
Hexan-1-carbonsäure	1033 D	1170	137	1364	331
Heptan-1-carbonsäure	1133 D	1270	137	1458	325
Octan-1-carbonsäure	1232 D				

konnte später immer daran erkannt werden, dass dieses Isomere in wesentlich geringerer Menge als statistisch zu erwarten, gebildet wird. Schliesslich waren die ΔI -Werte für die Zuordnung besonders wertvoll. Erwartungsgemäss haben das 1- und das 2-Methylisomere die niedrigsten ΔI -Werte, weil die Methylgruppe sehr nahe bei der funktionellen Gruppe steht. Der ΔI -Wert des Äthylesters gleicher C-Zahl liegt etwa zwischen denen der beiden genannten Isomeren. Auch bei ihm steht die Methylgruppe sehr nahe an der funktionellen Gruppe. Weiter unten werden die Indexunterschiede von Methyl- und Äthylestern eingehender behandelt werden.

Tabelle 9 zeigt an den ΔI -Werten der MIR-Produkte des Hexan-1-carbonsäuremethylesters und des isomeren Hexanol-1-acetats

TABELLE 8
I- und ΔI -Werte der MIR-Produkte des Hexanol-1- und Heptanol-1-acetats.
 S, Squalan; CW 400, Carbowax 400

	$I_{100^\circ\text{C}}^S$	$I_{100^\circ\text{C}}^{\text{CW 400}}$	ΔI
1-Me-hexanol-1-acetat ^a	972	1301	329
2-Me-hexanol-1-acetat	997	1340	343
3-Me-hexanol-1-acetat	1006	1358	352
4-Me-hexanol-1-acetat	1018	1380	362
5-Me-hexanol-1-acetat	1009	1364	355
Hexanol-1-propionat	1041	1375	334
Heptanol-1-acetat	1046	1409	363
1-Me-heptanol-1-acetat	1071	1398	327
2-Me-heptanol-1-acetat	1094	1434	340
3-Me-heptanol-1-acetat	1100	1447	347
4-Me-heptanol-1-acetat	1107	1462	355
5-Me-heptanol-1-acetat	1114	1472	358
6-Me-heptanol-1-acetat	1110	1462	352
Heptanol-1-propionat	1141	1469	328
Octanol-1-acetat	1146	1505	359
Heptanol-1-acetat	1045	1409	364
Heptanol-2-acetat ^a	972	1302	330
Heptanol-3-acetat	958	1284	326
Heptanol-4-acetat	951	1271	320

^a ident. Verb.

(die Isomerie kommt durch Vertauschung der Methyl- und *n*-Hexylgruppe zustande) den Einfluss der Abschirmung der funktionellen Gruppe durch die Methylgruppe in Abhängigkeit von deren Stellung in der Kohlenstoffkette, vgl. hierzu auch Tabelle 8.

TABELLE 9

Methylester der	ΔI (CW 400-S)		
Heptan-1-carbonsäure	359	363	Heptanol-1-acetat
1-Me-Hexan-1-carbonsäure	329 ^a	329	1-Me-Hexanol-1-acetat
2-Me-Hexan-1-carbonsäure	336	343	2-Me-Hexanol-1-acetat
3-Me-Hexan-1-carbonsäure	350	352	3-Me-Hexanol-1-acetat
4-Me-Hexan-1-carbonsäure	357	362	4-Me-Hexanol-1-acetat
5-Me-Hexan-1-carbonsäure	351	355	5-Me-Hexanol-1-acetat
Hexan-1-carbonsäuremethylester	331	344	Hexanol-1-propionat

^a ungenau durch Überlagerung mit Hexan-1-carbonsäuremethylester.

TABELLE 10

Ausgangsverbindung: Methylester der	I^s		I^s
Methylester der	H^s	$H^s(A)$	H^s
Hexan-1-carbonsäure	961	<i>n</i> -Hexan	600 (def.)
Heptan-1-carbonsäure	1062	<i>n</i> -Heptan	700 (def.)
Octan-1-carbonsäure	1161	<i>n</i> -Octan	800 (def.)
<i>Verzweigung in 2-Stellung^a</i>			
4-Me-Pantan-1-carbons.	34	2-Me-Hexan	33
5-Me-Hexan-1-carbons.	37	2-Me-Heptan	36
6-Me-Heptan-1-carbons.	35	2-Me-Octan	36
<i>Verzweigung in 3-Stellung</i>			
3-Me-Pantan-1-carbons.	23	3-Me-Hexan	23
4-Me-Hexan-1-carbons.	31	3-Me-Heptan	28
5-Me-Heptan-1-carbons.	31	3-Me-Octan	29
<i>Verzweigung in 4-Stellung</i>			
2-Me-Pantan-1-carbons.	46	3-Me-Hexan	23
3-Me-Hexan-1-carbons.	38 ^b	4-Me-Heptan	34
4-Me-Heptan-1-carbons.	41	4-Me-Octan	41
<i>Verzweigung in 5-Stellung</i>			
1-Me-Pantan-1-carbons.	58	2-Me-Hexan	33
2-Me-Hexan-1-carbons.	54	3-Me-Heptan	29
3-Me-Heptan-1-carbons.	41	4-Me-Octan	41
<i>Verzweigung in 6-Stellung</i>			
1-Me-Hexan-1-carbons.	64	2-Me-Heptan	36
2-Me-Heptan-1-carbons.	56	3-Me-Octan	29
<i>Verzweigung in 7-Stellung</i>			
1-Me-Heptan-1-carbons.	64	2-Me-Octan	36

^a gerechnet von dem der funktionellen Gruppe abgewandten Ende der Kohlenstoffkette.

^b Wert ungenau durch Peaküberlagerung.

In der schwach polaren Phase Ucon sind die gleichen Abschirmungseffekte, jedoch nicht so ausgeprägt, zu beobachten. Die Zuordnung der Isomeren mit der Methylverzweigung an der der funktionellen Gruppe abgewandten Seite der Kohlenstoffkette konnte entsprechend dem auf S.352 Gesagten indirekt unter Benutzung der vom Autor (2) an Paraffinkohlenwasserstoffen abgeleiteten Inkremente (H^s) für Methylverzweigungen durchgeführt werden. In der folgenden Zusammenstellung werden die an den Alkan-1-carbonsäureestern bzw. Alkanol-1-acetaten und den entspre-

TABELLE 11

I- und ΔI -Werte der Isomeren der fotochemischen Reaktion von Diazoessigsäuremethylester mit *n*-Pantan, Cyclopantan; *n*-Hexan, Cyclohexan; *n*-Heptan, Cycloheptan; *n*-Octan, Cyclooctan; *n*-Nonan in den Phasen Squalan und Carbowax 400

Methylester der	I_{100}^S	$I_{100}^{CW\ 400}$	ΔI
2-Ae-Butan-1-carbons.	919	1269	350
2-Me-Pantan-1-carbons.	913 M	1259	346
Hexan-1-carbons.	961 M	1327	366
2-Ae-Pantan-1-carbons.	1000	1339	339
2-Me-Hexan-1-carbons.	1007 M	1347	340
Heptan-1-carbons.	1061 M	1422	361
2-Pr-Pantan-1-carbons.	1082	1409	327
2-Ae-Hexan-1-carbons.	1092	1426	334
2-Me-Heptan-1-carbons.	1104 M	1439	335
Octan-1-carbons.	1160 M	1517	357
2-Pr-Hexan-1-carbons.	1169	1494	325
2-Ae-Heptan-1-carbons.	1186	1516	330
2-Me-Octan-1-carbons.	1202 M	1534	332
Nonan-1-carbons.	1260 M	1613	353
2-But-Hexan-1-carbons.	1259	1575	316
2-Pr-Heptan-1-carbons.	1263	1581	318
2-Ae-Octan-1-carbons.	1284	1608	324
2-Me-Nonan-1-carbons.	1301	1628	327
Decan-1-carbons.	1360	1709	349
Cyclopentyl-essigsäure	994	1421	427
Cyclohexyl-essigsäure	1092	1525	428
Cycloheptyl-essigsäure	1217	1662	449
Cyclooctyl-essigsäure	1327	1780	453
Cyclopantan	565		
Cyclohexan	675	758	83
Cycloheptan	801	917	116
Cyclooctan	932	1060	128
Me-Cyclopantan	637		
Me-Cyclohexan	738	804	66
Me-Cycloheptan	873	964	91

chenden Methylalkanen bestimmten Verzweigungsinkremente verglichen (Tabelle 10).

Die mit A bezeichneten H^S -Werte wurden analog aus den Indexwerten der Tabelle 8 der MIR-Produkte des Hexanol-1- und

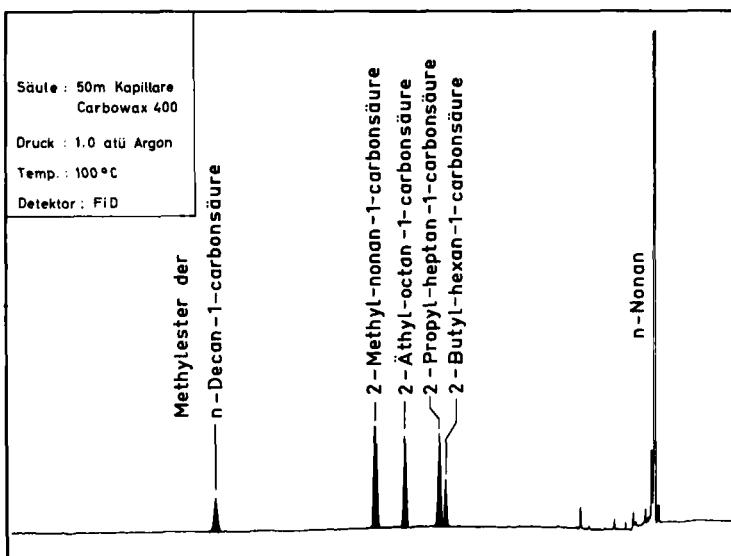


BILD 5. Chromatogramm der CIR-Produkte des *n*-Nonans.

Heptanol-1-acetats ermittelt und stützen die Annahme, dass in der Molekülhalbte, die der funktionellen Gruppe abgewandt ist, die Verzweigungsinkremente der Kohlenwasserstoffe gültig sind, vgl. hierzu auch Bild 4.

Aus den Zahlen der Tabelle ergibt sich, dass die H^S -Werte für Methylverzweigungen denen der Paraffine entsprechen, wenn die Methylgruppe, von der Carboxylgruppe aus gerechnet, mindestens in 3-Stellung steht. Die Umkehrung der Isomeren mit der Methylgruppe in 2- bzw. in 3-Stellung, vom Kettenende gerechnet, wird gestützt durch die gute Übereinstimmung der inkrementell berechneten Indexwerte von zweifach methylverzweigten Kohlenwasserstoffen mit den experimentell gefundenen (2). Die Statistik der Isomerenverteilung konnte für die Zuordnung zunächst nur hypothetisch herangezogen werden.

Die Daten Tabelle 11 sind unter völlig gleichen Bedingungen wie die Daten der Tabellen 5 und 7 gemessen, Chromatogramm Bild 5. Alle Isomere sind in β -Stellung verzweigt. Ihre Zuordnung wurde mit folgenden Methoden erreicht:

1. Vergleich der I - und ΔI -Werte mit denen der Tabelle 7. Die mit M markierten Typen sind in beiden Isomerengemischen enthalten, vgl. hierzu Chromatogramme II und III von Bild 1.

TABELLE 12

I- und ΔI -Werte der Reaktionsprodukte von Diazoessigsäureäthylester mit
n-Pantan, Cyclopantan; *n*-Hexan, Cyclohexan; *n*-Heptan, Cycloheptan
in Squalan und Carbowax 400

Äthylester der	I_{100}^S	$I_{100}^{CW\ 400}$	ΔI
2-Ae-Butan-1-carbons.	987	1310	323
2-Me-Pantan-1-carbons.	985	1301	316
Hexan-1-carbons	1033	1369	336
2-Ae-Pantan-1-carbons.	1069	1382	313
2-Me-Hexan-1-carbons.	1079	1391	312
Heptan-1-carbons.	1133	1465	332
2-Pr-Pantan-1-carbons.	1148	1449	301
2-Ae-Hexan-1-carbons.	1161	1467	306
2-Me-Heptan-1-carbons.	1176	1482	306
Octan-1-carbons.	1232	1560	328
Cyclopentyl-essigsäure	1068	1464	396
Cyclohexyl-essigsäure	1164	1557	393
Cycloheptyl-essigsäure	1289	1700	411
Cyclooctyl-essigsäure	1402	1822	420

2. Vergleich der Isomerenverteilungen in den einzelnen C-Zahlen. Siehe hierzu Tabelle 3.

Bei der Zuordnung der Isomeren des Gemisches aus Hexan und Diazoessigsäuremethylester war durch Vergleich mit den Isomeren aus der MIR mit Hexan-1-carbonsäure-methylester die Identität des Peaks 7 in den Chromatogrammen II und III (Bild 1) gefunden worden. Dementsprechend hat in diesem C-Zahlbereich der 2-Methyl-hexan-1-carbonsäure-methylester den höheren Retentionsindex als der 3-Methyl-hexan-1-carbonsäure-methylester. Diese Zuordnung wurde auf die CIR-Produkte des *n*-Pantan übertragen, erwies sich aber als falsch. In diesem C-Zahlbereich wird nämlich das in 2-Stellung methylierte Isomere vor dem in 3-Stellung methylierten eluiert. Das 2-Methylisomere hat einen I^S -Wert von 913 in der CIR-Mischung und von 915 in der MIR-Mischung, während das 3-Methylisomere einen I^S -Wert von 919 hat (CIR-Mischung). Diese Zuordnung wird bestätigt durch den Vergleich der Isomerenverteilung in den beiden C-Zahlbereichen. Entsprechend der Tabelle 3 ist die Bildung der 2-Methyl-alkan-1-carbonsäureester stark begünstigt gegenüber der Bildung des 3-Methyl-alkan-1-carbonsäureesters.

TABELLE 13

I- und ΔI -Werte der Reaktionsprodukte von Diazoessigsäureäthylester mit
n-Nonan, *n*-Decan, *n*-Undecan, *n*-Dodecan in den Phasen: Apiezon L,
 Polyphenyläther OS 138, Siliconöl DC 200. Temperatur: 200°C

Äthylester der	$I_{200}^{AP\ L}$	$I_{200}^{OS\ 138}$	ΔI	$I_{200}^{DC\ 200}$	ΔI
2-But-Hexan-1-carbons.	1325	1489	164	1371	118
2-Pr-Heptan-1-carbons.	1330	1495	165	1375	120
2-Ae-Octan-1-carbons.	1356	1525	169	1397	128
2-Me-Nonan-1-carbons.	1377	1546	169	1413	133
Decan-1-carbons.	1442	1622	180	1470	152
2-But-Heptan-1-carbons.	1416	1581	165	1463	118
2-Pr-Octan-1-carbons.	1426	1591	165	1470	121
2-Ae-Nonan-1-carbons.	1454	1626	172	1492	134
2-Me-Decan-1-carbons.	1477	1646	169	1510	136
Undecan-1-carbons.	1543	1721	178	1571	150
2-Pent-Heptan-1-carbons.	1507	1671	164	1555	116
2-But-Octan-1-carbons.	1512	1676	164	1558	118
2-Pr-Nonan-1-carbons.	1524	1689	165	1567	122
2-Ae-Decan-1-carbons.	1553	1727	174	1591	136
2-Me-Undecan-1-carbons.	1576	1747	171	1611	136
Dodecan-1-carbons.	1642	1821	179	1672	149
2-Pent-Octan-1-carbons.	1602	1767	165	1650	117
2-But-Nonan-1-carbons.	1609	1773	164	1655	118
2-Pr-Decan-1-carbons.	1622	1788	166	1666	122
2-Ae-Undecan-1-carbons.	1651	1829	178	1690	139
2-Me-Dodecan-1-carbons	1676	1847	171	1710	137
Tridecan-1-carbons.	1743	1920	187	1772	148

Cyclische Ester

In der unteren Hälfte der Tabelle 11 sind die *I*- und ΔI -Werte der Cycloalkylessigsäuremethylester, die durch CIR mit den entsprechenden Cyklen gebildet werden, aufgeführt. Zum Vergleich wurden in dem gleichen System stationärer Phasen die *I*- und ΔI -Werte der entsprechenden Cyklen und Methylcyklen (als Modelle für einfach substituierte Cyklen) bestimmt. Die Zuordnung der cyclischen Ester bot keine Schwierigkeit, da in jedem C-Zahlbereich nur ein Isomeres gebildet wird. Die Indexwerte der Cycloalkylessigsäuremethylester nehmen natürlich nicht pro C-Zahl um 100 IE zu, da der Ring inkrementell am I^s -Wert beteiligt ist (3).

Gegenüber den Retentionsdaten der entsprechenden Methyl-ester werden keine wesentlichen Änderungen in den relativen Flüchtigkeiten benachbarter Isomerer beobachtet, so dass die Zuordnung in allgemeinen in Analogie zu derjenigen der Methyl-ester durchgeführt werden konnte.

Die Retentionsdaten wurden bestimmt zum Vergleich mit denen der entsprechenden Methylester. Bei den Äthylestern kommt es zu einer Abschirmung durch eine zusätzliche Methylgruppe an der funktionellen Gruppe, die mit der Abschirmung einer Methylgruppe in α -Stellung zur Carboxylgruppe vergleichbar ist.

Diese Werte wurden zum Vergleich mit denen der Koch'schen Äthylester der Tabelle 5 gemessen. Es sollte an ihnen studiert werden, welche Einflüsse eine Wanderung der funktionellen Gruppe in der Mitte einer längeren Kohlenstoffkette auf die Retentionsdaten ausübt. Insbesondere war es interessant zu klären, bis zu welcher Kettenlänge zwei Isomere benachbarter Stellung der funktionellen Gruppe noch gaschromatographisch getrennt werden können. Wegen der hohen Siedepunkte der Verbindungen und der deswegen erforderlichen hohen Arbeitstemperaturen konnten natürlich Squalan und Carbowax 400 nicht mehr als stationäre Phasen verwandt werden. Die obengenannten Phasen zeichnen sich durch eine gute Temperaturbeständigkeit bis etwa 200°C aus. Die Zuordnung der Isomeren geschah nach der oben dargelegten Methode, s. S.348. Zusätzlich wurden die Retentionsdaten von den niedrigeren C-Zahlen aus extrapoliert. Der Vergleich der I - und ΔI -Werte der Tabellen 6 und 13 ergibt, dass in jeder der beiden Isomerenmischungen nur ein identischer Peak auftritt. Es handelt sich um den Alkan-1-carbonsäureäthylester der entsprechenden C-Zahl. Aus der Statistik der CIR ergab sich die Zuordnung der 2-Methyl-alkan-1-carbonsäure-äthylester.

Ergebnisse

In den Überlegungen zur Zuordnung der einzelnen Isomeren der verschiedenen Gemische sind natürlich die Ergebnisse der Diskussion der Retentionsdaten schon teilweise enthalten. Diese sollen im folgenden zusammenfassend dargestellt werden, um Voraussagen über die relativen Flüchtigkeiten strukturell ähnlicher Isomerer auf diesem Gebiet zu ermöglichen. Eine absolute Vorausberechnung von Retentionsdaten hat nur dann Aussicht auf

TABELLE 14
Einfluss der Position der funktionellen Gruppe in der
Paraffinkette auf den I^s -Wert.
 $\delta I^s = I^s(x) - I^s(y)^a$

Methylester der	I^s	δI (α -Verzweigung)
Octan-1-carbonsäure	1161	
1-Me-Heptan-1-carbonsäure	1097	64
1-Ae-Hexan-1-carbonsäure	1074	87
1-Pr-Pentan-1-carbonsäure	1063	98
	I^s	δI (β -Verzweigung)
Octan-1-carbonsäure	1161	
2-Me-Heptan-1-carbonsäure	1104	57
2-Ae-Hexan-1-carbonsäure	1092	69
2-Pr-Pentan-1-carbonsäure	1082	78

^a $x = n$ -Alkan-1-carbons-ester; y = Ester gleicher C-Zahl, aber mit Verzweigung.

Erfolg, wenn die gaschromatographischen Apparaturen es erlauben, die Retentionsdaten mit einer Genauigkeit und einer Reproduzierbarkeit zu messen, die in einem vernünftigen Verhältnis zu den Unterschieden in den Retentionsdaten isomerer Verbindungen steht. Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Gemische enthielten so viele ähnliche Isomere, dass trotz gelegentlicher unzureichender Reproduzierbarkeit der I -Werte besonders in polaren Phasen vergleichende Betrachtungen an den Reten-

TABELLE 15
Indexunterschiede δI zwischen α - und β -verzweigten Estern der gleichen C-Zahl

funktionelle Gruppe	Alkylgruppe von $\alpha \rightarrow \beta$	δI	δI	δI	δI	funktionelle Gruppe
COOCH ₃	Methyl	7	9	17	18	COOC ₂ H ₅
	Äthyl	18	16	23	23	
	Propyl	21 ^a	13	19	18	
	Butyl			23	17	
	Pentyl				17	
C-Zahl der carbons.		8	9	10	12	

^a Bei derartigen Vergleichen sollte der andere Alkylrest am α -bzw. β -C-Atom sich nicht durch unterschiedliche Länge an der Abschirrmung der funktionellen Gruppe beteiligen, wie das z.B. bei den C₈-Carbonsäuren mit der Propylgruppe der Fall ist.

tionsdaten zu nützlichen Ergebnissen führten. Auf den *relativen* Charakter derartiger struktureller Überlegungen zu Retentionsdaten sei noch einmal ausdrücklich hingewiesen.

Die Diskussion der gemessenen Retentionswerte kann im wesentlichen unter den folgenden drei Aspekten durchgeführt werden:

1. Ableitung von Inkrementen für Isomere, die durch Wanderung funktioneller Gruppen wie —COOCH_3 , $\text{—COOC}_2\text{H}_5$ und —OCOCH_3 durch Kohlenstoffketten entstehen und Prüfung der Gültigkeit dieser Inkremeante in Abhängigkeit von der Kettenlänge.
2. Der Vergleich von Retentionsdaten von Methyl- und Äthylestern der gleichen Isomerentypen (Modifikation der funktionellen Gruppe).
3. Prüfung der Additivität von Inkrementen für zwei funktionelle Gruppen, z.B. Methylverzweigung + COOR-Gruppe bzw. Ringe + COOR-Gruppe.

Zu 1. Retentionsverhalten und Position der —COOR-Gruppe in der Paraffinkette

Zunächst wird durch Vergleich der I^s -Werte der unterschiedliche Einfluss einer Verzweigung in α -bzw. β -Stellung zur funktionellen Gruppe diskutiert (Tabelle 14 u. 15).

Die δI -Werte hängen nur ab vom Beitrag der funktionellen Gruppe zur Dispersionswechselwirkung und von den Unterschieden in den Abschirmungsverhältnissen der verglichenen Isomeren, da in beiden Fällen die gleiche funktionelle Gruppe im Molekül vorliegt. Für den Übergang einer Alkylgruppe aus der α - in die β -Stellung wird bei der funktionellen Gruppe COOR eine Zunahme der I -Werte beobachtet (Tabelle 15).

Die δI -Werte sind für die COOC_2H_5 -Gruppe grösser. Die Phase Apiezon L weist eine gewisse Polarität auf, wie schon die Zahlen

TABELLE 16
I-Werte "benachbarter" Isomeren mit mittelständiger COOR-Gruppe

Methylester der	δI	Äthylester der	δI
1-But-Pantan-1-carbons.		1-But-Hexan-1-carbons.	
1-Pr-Hexan-1-carbons.	5	1-Pr-Heptan-1-carbons.	9
		1-Pent-Heptan-1-carbons.	
		1-But-Octan-1-carbons.	5

TABELLE 17

Der Einfluss der Kettenlänge auf den inkrementellen Beitrag funktioneller Gruppen ergibt sich aus der C-Zahlvariation der H^s -Werte.

$$H^s = I^s \text{ (Ester)} - I^s \text{ (Alkan)}$$

Methylester der	Alkan-1- carbons. H^s	1-Me-alkan- 1-carbons. H^s	1-Ae-alkan- 1-carbons. H^s	
C ₅	362			
C ₆	361	302	286	
C ₇	362	298	278	
C ₈	361	297	274	
C ₉		294	271	
	2-Me-alkan- 1-carbons. H^s	2-Ae-alkan- 1-carbons. H^s	1,1-Dime-alkan- 1-carbons. H^s	1-Me-1-ae- alkan-1-carbons. H^s
C ₅			249	269
C ₆	313	319	237	249
C ₇	307	300	232	236
C ₈	304	292	229	229
C ₉	302	286		
C ₁₀	301	284		

der Tab. 4 vermuten lassen. Welche Rolle der Raumbedarf der funktionellen Gruppe und die veränderte Abschirmung durch eine andere Esteralkylgruppe bei der Trennung zweier benachbarter Isomerer spielt, zeigt der Vergleich der δI -Werte von Isomeren-Paaren mit Methyl- oder Äthylestergruppen (Tabelle 16).

Die Krümmungen der I^s -C-Zahlgeraden in Richtung der I^s -Achse sind um so grösser, je kürzer der längere Alkylrest im Verhältnis zur funktionellen Gruppe ist.

Die in Tabelle 18 verglichenen Isomeren enthalten alle die gleiche Zahl von Atomen bei völlig gleichartiger Verknüpfung. Unterschiede bei der intermolekularen Wechselwirkung können nur von den verschiedenartigen sterischen Verhältnissen in den isomeren Molekülen und den sich daraus ergebenden Abstandsverhältnissen für die Dispersionswechselwirkung herühren. Der Beitrag der Heteroatome der funktionellen Gruppe zur DPW (Dispersions-Wechselwirkung) ist zweifellos grösser und somit im Molekül gewissermaßen lokalisierbar wie der Beitrag der Dipol-Dipol-Wech-

TABELLE 18

Methylester der	I_{100}^s	δI		I_{70}^s	δI
Octan-1-carbons.	1161		<i>n</i> -Nonan	900	
Octan-2-carbons.	1097	64	2-Methyloctan	864	36
Octan-3-carbons.	1074	87	3-Methyloctan	870	30
Octan-4-carbons.	1063	98	4-Methyloctan	862	38

selwirkung. Sterische Einflüsse in der Umgebung der funktionellen Gruppen spielen also dann eine Rolle für die DPW, wenn der Beitrag der Heteroatome zur Wechselwirkung sehr hoch ist im Verhältnis zum Beitrag des Kohlenwasserstoffgerüstes. Der Hexan-1-carbonsäuremethylester hat einen I^s -Wert von 959, der 1-Methyl-pantan-1-carbonsäuremethylester von 902. Die Position der Verzweigungsstelle verändert die sterischen Verhältnisse des Moleküls derartig, dass die Energie der Gesamtwechselwirkung um 57 IE abnimmt. Die entsprechenden Methylalkane haben I^s -Werte von 600 bzw. 570. Die COOCH_3 -Gruppe vermindert also die DPW beim Übergang von der 1- in die 2-Stellung doppelt so stark wie eine einzelne Methylgruppe. Also ist der Beitrag der funktionellen Gruppe COOCH_3 zur DPW auch entsprechend grösser. Hierfür spricht auch, dass die I^s um so stärker abnehmen, je stärker die funktionelle Gruppe durch Wanderung in die Mitte der Kohlenstoffkette abgeschirmt wird. Bei den Kohlenwasserstoffen ist dieser Effekt nicht zu beobachten, wie die Tabelle 18 zeigt.

In den ΔI -Werten ist der Beitrag der Wechselwirkungskräfte zwischen den Dipolen der funktionellen Gruppe und denen der polaren stationären Phase in erster Näherung vom Beitrag der Dispersionswechselwirkung isoliert. Der Bereich dieser Wechselwirkung ist auf die nähere Umgebung der funktionellen Gruppe, die den Dipol enthält, beschränkt. Daher haben auch nur strukturelle Variationen in der Nähe der funktionellen Gruppe einen starken Einfluss auf die ΔI -Werte. Die Ester aus der Koch'schen Carbonsäuresynthese sind am α -C-Atom einfach oder doppelt verzweigt, also an dem C-Atom, das der funktionellen Gruppe am nächsten steht. Bei diesen Estern wird man somit die stärkste Abschirmung in den ΔI -Werten feststellen (1). Die Isomeren der CIR sind dagegen alle β -verzweigt.

Weitere Zahlen hierzu befinden sich in den Tabellen 5 und 11.

TABELLE 19
 ΔI -Werte und Position von COOMe-Gruppen

Methylester der	ΔI		ΔI
α -Verzweigung		β -Verzweigung	
Octan-1-carbons.	356	Octan-1-carbons.	357
Octan-2-carbons.	312	2-Me-Heptan-1-carbons.	335
Octan-3-carbons.	313	2-Ae-Hexan-1-carbons.	334
Octan-4-carbons.	309	2-Pr-Pantan-1-carbons.	327
1-Me-1-Ae-Pantan-1-c.	298		
1,1-DiMe-Hexan-1-c.	292		
1-Me-1-Pr-Pantan-1-c.	291		

Folgende strukturelle Einflüsse lassen sich aus den ΔI -Werten im System Squalan-Carbowax 400 ablesen (Tabelle 19):

1. Eine Alkylgruppe am α -C-Atom erniedrigt durch Abschirmung den ΔI -Wert um 35–50 IE.
2. Eine zweite Alkylgruppe am gleichen C-Atom bewirkt eine weitere Abnahme um 20–40 IE.
3. Die ΔI -Werte nehmen um so stärker ab, je länger der Alkylrest an der Verzweigungsstelle ist. Etwa von der Pentylgruppe an ist aber keine nennenswerte Abhängigkeit der Abschirmung von der Kettenlänge mehr zu beobachten. Dabei spielt die Grösse der Alkylgruppe im Verhältnis zur Grösse (Raumbedarf) und Polarität der funktionellen Gruppe eine Rolle.
4. In β -Stellung ist die Abschirmung durch die gleiche Alkylgruppe nur etwa halb so stark wie in α -Stellung.
5. Besonders bei den tert. Estern vom 1,1-Dimethyl-Typ ist offenbar wegen der besonderen Symmetrie-Verhältnisse die Voraussetzung nicht erfüllt, dass die DPW in der apolaren und polaren Phase gleich gross ist. Auf diese Weise ist der geringe Unterschied in der Abschirmung zwischen zwei Methylgruppen und einer Methyl- und einer Äthylgruppe am α -C-Atom zu erklären.
6. Eine zusätzliche Methylgruppe in der funktionellen Gruppe führt zu einer Abschirmung, die der einer Methyl- oder Äthylgruppe in β -Stellung zur Carboxylgruppe entspricht.

Zu 2. Vergleich der Retentionsdaten von Methyl- und Äthylestern

Ein direkter Vergleich der I^s - bzw. ΔI -Werte wurde nur bei den CIR-Isomeren durchgeführt. Die H^s -Werte der Isomeren

TABELLE 20
Unterschiede im Retentionsverhalten von Methyl- und
Äthylestern der gleichen Carbonsäuren

	H^s	$\delta(\Delta I)^a$		H^s	$\delta(\Delta I)$
Hexan-1-carbons.	72	28	2-Me-Pantan-1-carbons.	72	26
Heptan-1-carbons.	72	27	2-Me-Hexan-1-carbons.	72	28
Octan-1-carbons.	72	26	2-Me-Heptan-1-carbons.	72	26
2-Ae-Butan-1-carbons.	68	24	2-Pr-Pantan-1-carbons.	64	24
2-Ae-Pantan-1-carbons.	69	26			
2-Ae-Hexan-1-carbons.	69	26			
Cyclopentylessigs.	74	30			
Cyclohexylessigs.	72	31			
Cycloheptylessigs.	72	33			
Cyclooctylessigs.	75	39			

^a $\delta(\Delta I) = \Delta I(\text{Methylester}) - \Delta I(\text{Äthylester})$.

$[H^s = (I_{\text{Äthylester}}^s - I_{\text{Methylester}}^s)]$ gleicher Stellung der funktionellen Gruppe sind ausserordentlich konstant.

Die Abschirmung der grösseren COOC_2H_5 -Gruppe durch Alkylgruppen verschiedener Kettenlänge in α - oder β -Stellung unterscheidet sich von derjenigen der COOCH_3 -Gruppe. Der Unterschied zwischen Methyl- und Äthylestern ist bei den abschirmenden Gruppen Äthyl und Propyl kleiner als bei der Methylgruppe bzw. Wasserstoff. Die cyclischen Ester dieses Verzweigungstyps verhalten sich wie die Äthyl- oder Propyl-substituierten Typen.

Zur Trennung zweier benachbarter Isomeren von Carbonsäuren kann es somit vorteilhaft sein, die Äthylester statt der Methylester zu wählen, oder aber allgemein Raumbedarf und Abschirmung der funktionellen Gruppe zu modifizieren, um durch Veränderung der sterischen Verhältnisse für DPW und DDW (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) grössere relative Flüchtigkeiten zu erreichen.

Zu 3. Retentionsdaten von isomeren Estern mit einer weiteren funktionellen Gruppe: (a) MIR-Produkte der *n*-Alkan-1-carbonsäure-methylester; (b) CIR-Produkte der *n*-Cyclane

Zur Zuordnung der am Kettenende methylierten Ester wurde vorausgesetzt, dass an einer langen Paraffinkette eine Methylverzweigung, die weit isoliert von einer anderen funktionellen

TABELLE 21

Methylester der	I^s	δI		I^s	δI
6-Me-Heptan-1-carbons.	1126	99	5-Me-Heptan-1-carbons.	1130	99
5-Me-Hexan-1-carbons.	1025	98	4-Me-Jexan-1-carbons.	1031	93
4-Me-Pantan-1-carbons.	927		3-Me-Pantan-1-carbons.	938	
4-Me-Heptan-1-carbons.	1120	96	3-Me-Heptan-1-carbons.	1120	
3-Me-Hexan-1-carbons.	1024	109	2-Me-Hexan-1-carbons.	1008 ^a	112
2-Me-Pantan-1-carbons.	915		1-Me-Pantan-1-carbons.	903 ^a	105

^a Die Werte zeigen eine starke Abschirmung der funktionellen Gruppe bei der DPW an.

Gruppe steht, mindestens aber in 3-Stellung, sich inkrementell am Retentionsindex beteiligt. Die Berechenbarkeit der I^s -Werte von zweifach methylverzweigten Kohlenwasserstoffen, von methylverzweigten Olefinen (2,3) stützen diese Annahme. Die gefundenen H^s -Werte für die verschiedenen Verzweigungen gehen den H^s -Werten für Methylverzweigungen an Paraffinen parallel, vgl. hierzu S.355. Ganz analoge Ergebnisse werden auch bei der Zuordnung der MIR-Produkte von Alkanol-1-acetaten erhalten, vgl. Tabelle 8.

Die Variation der C-Zahl der Isomeren mit gleicher Stellung der Methylgruppe zum Kettenende zeigt, dass die DPW im wesentlichen durch den Symmetrie-Effekt der Methylsubstitution in 2-Stellung und durch die Abschirmung der funktionellen Gruppe bestimmt wird (Tabelle 21).

Die I^s -Werte der in 1- und 2-Stellung methylsubstituierten (gerechnet vom Ende der Alkylgruppe) Ester werden stärker durch die Abschirmung der funktionellen Gruppe bestimmt als durch den Einfluss der Geometrie des Moleküls auf die DPW des C-H-Gerüsts.

Die I^s -Werte der *cyclischen Carbonsäureester* lassen sich inkrementell aus den Beiträgen für die COOR-Gruppe und den monosubstituierten Ring zusammensetzen, da die H^s -Werte ($H^s = I^s_{\text{Ester}} - I^s_{\text{Methylcyclan}}$) denen der offenkettigen Ester entsprechen (Tabelle 22).

Die Abnahme der H^s -Werte der cyclischen Ester mit steigender Ringgrösse ist auf die grössere Beweglichkeit der höheren Ringe und damit auf eine steigende Abschirmung der Carboxylgruppe zurückzuführen.

Die ΔI -Werte der methylverzweigten Carbonsäureester vgl.

TABELLE 22
H^s-Werte cyclischer Ester

Methylester der	<i>H^s</i>
Cyclopentylessigsäure	357
Cyclohexylessigsäure	354
Cycloheptylessigsäure	344
Alkan-1-carbonsäuren	360

TABELLE 23
 ΔI -Werte cyclischer Ester
(E), Ester; (A), Cyclan

Methylester der	$\Delta I(E)$	$\Delta I(A)$	$\delta(\Delta I)$
Cyclopentylessigsäure	427	80	347
Cyclohexylessigsäure	428	83	345
Cycloheptylessigsäure	449	116	333
Cyclooctylessigsäure	453	128	325
2-Pr-Pantan-1-carbonsäure			327
2-Ae-Hexan-1-carbonsäure			334

Tabelle 7 sind für die Bestimmung des Abstandes der Methylverzweigung von der Carboxylgruppe von Bedeutung. Wandert die Methylgruppe zum Kettenende auf die Carboxylgruppe zu, so lässt sich die eine Hälfte des Moleküls als Kohlenwasserstoff auffassen, für den im allgemeinen keine nennenswerten ΔI -Werte beobachtet werden dürften, die andere Hälfte des Moleküls als unverzweigter oder als α -, β - oder γ -verzweigter Ester, dessen ΔI -Wert durch die Abschirmungsverhältnisse bestimmt wird. Tatsächlich werden z.B. für die 3-, 4-, 5- und 6-Methyl-heptan-1-carbonsäureester ΔI -Werte beobachtet, die nur wenig niedriger als diejenigen der unverzweigten Isomeren liegen. Das 5-Methyl-Isomere hat gegenüber dem 4- und dem 6-Methyl-Isomeren einen ΔI -Wert, der fast dem eines unverzweigten Esters entspricht. Der 6-Methylester hat die besondere Symmetrie von zwei Methylgruppen an einem C-Atom, durch die neben niedrigen I^s - auch niedrigere ΔI -Werte verursacht werden. Bei dem 3-Methyl-Isomeren ist schon ein kleiner abschirmender Effekt festzustellen. Es scheint, als wenn außerdem durch konformative Einflüsse auf die Molekül-geometrie ein Alternieren der ΔI -Werte zustande-

kommt. Bei den 1- und 2-methylsubstituierten Estern ist der schon erwähnte starke Abschirmungseffekt gegen die DDW selbst in schwachpolaren Phasen wie Ucon deutlich zu erkennen, vgl. Tabelle 7.

Die durch CIR hergestellten Cycloalkylderivate der Essigsäure enthalten neben der COOCH_3 -Gruppe einen Ring, dessen ΔI -Wert durch die Ringgrösse und durch die Substitution des Ringes bestimmt wird. Subtrahiert man die ΔI -Werte der Cyclane oder besser der Methylcyclane von denen der Cycloalkylessigester, so erhält man ΔI -Werte für die COOCH_3 -Gruppe, die etwa denjenigen der 2-Äthyl- oder 2-Propyl-alkan-1-carbonsäuremethyl-ester entsprechen (Tabelle 23).

Je beweglicher die Ringe sind, um so grösser wird auch hier die Abschirmung der funktionellen Gruppe. Die ΔI -Werte nehmen mit steigender Ringgrösse ein wenig ab.

LITERATUR

1. G. Schomburg, *J. Chromatog.*, **14**, 157 (1964).
2. G. Schomburg, *J. Chromatog.*, **23**, 1 (1966).
3. G. Schomburg, *J. Chromatog.*, **23**, 18 (1966).
4. H. Koch, *Brennstoff-Chem.*, **36**, 321 (1955).
5. P. A. T. Svoboda, in *Gas Chromatography 1962* (M. van Swaay, ed.), Butterworth, London, 1963, p. 279.
6. E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).
7. E. Kovats, *Anal. Chem.*, **36**, 31A (1964).
8. A. Wehrli and E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2709 (1959).
9. M. Dunkel, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **138**, 42 (1928).
10. K. E. Möller, *Brennstoff-Chem.*, **45**, 129 (1964).
11. W. E. v. Döring, R. G. Buttery, R. G. Laughlin, and N. Chaudhury, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3224 (1956).
12. M. C. Simmons, D. B. Richardson, and C. R. Durett, in *Gas Chromatography 1960* (R. P. W. Scott, ed.), Butterworth, London, 1960, p. 211.
13. T. Dvoretzky, D. B. Richardson, and C. R. Durett, *Anal. Chem.*, **35**, 545 (1963).
14. I. Matsukuma, *J. Chem. Soc. Japan*, **84**, 770 (1963).
15. G. Schomburg, Advances in Gas Chromatography, in press.
16. H. Meerwein et al., *Ann.*, **604**, 151 (1957).

Received by editor February 3, 1966

Submitted for publication May 12, 1966