

# GASCHROMATOGRAPHISCHE RETENTIONS DATEN UND STRUKTUR CHEMISCHER VERBINDUNGEN

## I. $\alpha$ -VERZWEIGTE ALIPHATISCHE UND ALICYCLISCHE CARBONSÄURE-METHYLESTER

GERHARD SCHOMBURG

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Mülheim/Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. August 1963)

Die Schwierigkeiten des gaschromatographischen Arbeitens mit analytischer Zielsetzung liegen weniger in der *Trennung* sich strukturell unterscheidender Verbindungen als in deren anschliessender Identifizierung. Die vorliegende Arbeit wird sich mit der *Identifizierung* gaschromatographisch getrennter Verbindungen mit überwiegend gaschromatographischen Mitteln, also über deren Retentionsvolumina in verschiedenen stationären Phasen, befassen. In jeder dieser stationären Phasen ergibt sich für eine bestimmte Verbindung ein nur von der Temperatur und der Polarität dieser Phase abhängiger Verteilungskoeffizient. Trotzdem ist die vollständige Identifizierung komplizierter Mischungen, die etwa Vertreter verschiedener Stoffklassen enthalten, auf gaschromatographischem Wege schwierig. Aus diesem Grunde wird die Kombination gaschromatographischer Trennmethode mit anderen physikalischen Identifizierungsverfahren oder mit einer chemischen Vortrennung bzw. die Anwendung von Reaktionsgaschromatographie notwendig. Das kann sowohl mit den gaschromatographisch getrennten Komponenten als auch mit der Ausgangsmischung geschehen. Zu den physikalischen Identifizierungsverfahren sind auch die qualitativen oder selektiven Detektoren zu rechnen.

An dieser Stelle sei besonders auf die Kombination gaschromatographischer und massenspektrometrischer Methoden verwiesen<sup>1-7</sup>. Für die ausschliessliche Anwendung von gaschromatographischen Daten zur Identifizierung — besonders von isomeren Verbindungen mit gleicher funktioneller Gruppe — benötigt man ein umfangreiches Vergleichsmaterial, da die Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Retentionsvolumen vorläufig noch beschränkt sind. Für die Unterscheidung von Verbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen leisten rein gaschromatographische Identifizierungsverfahren wesentliche Hilfe. BAYER<sup>8</sup> verwendet z.B. hierzu seine Selektivitätskoeffizienten, BROWN<sup>9</sup> das "functional groups retention ratio", und auch im KOVATS-schen System<sup>10,11</sup> der Retentionsindices und  $\Delta I$ -Werte ist eine Identifizierung nach funktionellen Gruppen leicht möglich. Insbesondere das Retentionsindexsystem von KOVATS ist aber auch geeignet, in Substanzklassen mit gleicher funktioneller Gruppe feinere strukturelle Einflüsse zu erfassen. Zur Gewinnung eines umfangreichen Vergleichsmaterials für Strukturaufklärungen mit Hilfe der Gaschromatographie wird entweder eine grössere Zahl von reinen oder annähernd reinen

Substanzen benötigt, oder es sind Mischungen mit Komponenten, deren Zuordnung mit anderen chemischen oder physikalischen Hilfsmitteln leicht möglich ist, erforderlich. Gerade bei Isomeren-Gemischen, die sich nur gaschromatographisch trennen lassen, treten aber die grössten Schwierigkeiten auf, da bei guten Trennungen, wie sie etwa in Kapillarsäulen erreicht werden, die Isolierung von Fraktionen zur Durchführung weiterer Identifizierungsoperationen auf Schwierigkeiten stösst.

Schon in den Anfängen der Gaschromatographie wurden graphische Darstellungen der Logarithmen der Retentionsvolumina gegen die C-Zahl von Gliedern homologer Reihen benutzt, um z.B. zu entscheiden, ob es sich bei einer Substanz, über die nicht mehr als die Art der funktionellen Gruppe und die C-Zahl bekannt sind, um einen ganz bestimmten Isonerentyp handelt. Umgekehrt lässt sich aus solchen Diagrammen natürlich auch die C-Zahl und die Art der funktionellen Gruppen ermitteln.

Zusätzlich wurden in der vorliegenden Arbeit folgende Hilfsmethoden und Informationen zur Identifizierung verwandt:

Auskünfte des Chemikers, von dem die Substanzen präpariert wurden, über Zahl und C-Zahl der zu erwartenden Isomeren in einem Gemisch.

Modellsubstanzen, die auf synthetischem, chemisch eindeutigen Wege gewonnen wurden.

Siedepunkte und Siedepunktregeln.

Massenspektrometrische Kontrollen an Modellsubstanzen und -mischungen sowie an gaschromatographisch getrennten Komponenten.

Die unterscheidende Qualität gaschromatographischer Daten zur Charakterisierung von Substanzen hängt in starkem Masse von der Trennleistung der benutzten gaschromatographischen Säule ab. Je höher die effektive Trennleistung einer gaschromatographischen Säule, definiert etwa durch die Zahl der theoretischen Böden oder andere Kenngrössen wie Trennzahlen, vgl. KAISER<sup>12</sup>, ist, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Isomere mit gleicher funktioneller Gruppe nicht unterscheidbare gaschromatographische Kenngrössen haben. Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit alle Messungen mit Kapillarsäulen durchgeführt. Wie bereits oben angedeutet, lassen sich Verbindungen mit verschiedener funktioneller Gruppe natürlich leicht auch durch Wahl einer anderen stationären Phase trennen. Es darf allerdings keine Überlagerung mit anderen Verbindungen zustande kommen. Bei solchen identifizierenden Messungen ist es erstrebenswert, dass die Polarität der verwandten stationären Phasen definiert ist. Das kann erreicht werden, indem man sich konsequent auf eine polare stationäre Phase festlegt, wie es etwa KOVATS gemacht hat, oder verschiedene stationäre Phasen verwendet, deren Polaritätsunterschiede sich durch eine Kenngrösse erfassen lassen. Wegen der verschiedenen Wechselwirkungsarten zwischen den gelösten Molekülen und den Molekülen der stationären Phase ist eine einheitliche Definition der Polarität allerdings schwer möglich. Versuche in dieser Richtung sind von ROHRSCHEIDER<sup>13</sup> und von BROWN<sup>9</sup> unternommen worden. In Anlehnung an das ROHRSCHEIDER-sche Konzept wurde in der vorliegenden Arbeit die Differenz der KOVATS-schen Retentionsindices von Benzol ( $I^B$ ) und Cyclohexan ( $I^C$ ) hierzu benutzt. Die Tabelle I zeigt, dass bei stationären Phasen, die als polar oder stark polar bekannt sind, diese Differenz ansteigt. Die Indexwerte polarer Verbindungen in polaren stationären Phasen werden um so grösser sein, je polarer diese Phasen sind. Im günstigsten Fall sollte sich ein linearer Zusammenhang

zwischen der Indexdifferenz von Benzol und Cyclohexan in verschiedenen stationären Phasen und dem Retentionsindex einer bestimmten Substanz in diesen Phasen ergeben.

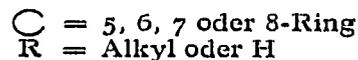
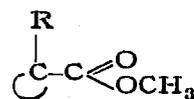
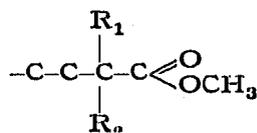
Tatsächlich wird dieser lineare Zusammenhang für Olefine und Aromaten auch gefunden, da bei diesen Verbindungen die gleiche Art der Wechselwirkung zwischen gelösten Molekülen und stationärer Phase wie bei Benzol besteht. Inwieweit diese Polaritätsgrösse auch zur Voraussage der Retentionsindices von Verbindungen mit anderer funktioneller Gruppe geeignet ist, sollen weitere Arbeiten, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, zeigen. Die Retentionsindices der Carbonsäuremethylester steigen jedenfalls mit der Grösse der  $I^B - I^C$ -Differenz — wenn auch nicht vollständig linear — an.

TABELLE I  
 $I^B - I^C$ -WERTE FÜR VERSCHIEDENE STATIONÄRE PHASEN

Stationäre Phase	Temp. (°C)	$I^B - I^C$	$I^B - I^C + 25$
Squalan	65	-25	0
Polypropylenglykol	60	107	132
Emulphor-O	65	118	143
Polypropylensebazat	65	121	146
Siliconöl XF 1150	65	176	201
Reoplex 400	65	223	248

#### STRUKTUR TYPEN DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

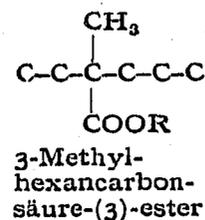
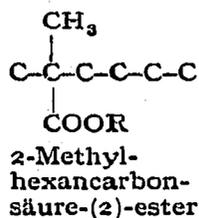
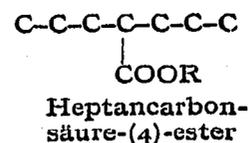
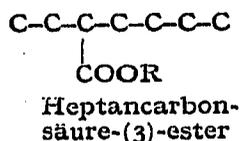
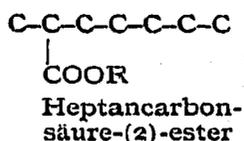
Es wurde eine grössere Zahl von cyclischen und acyclischen Carbonsäuremethylestern mit Alkylverzweigungen in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe gemessen:



Bei den cyclischen Estern befindet sich die Carboxylgruppe immer direkt am Ring.

Alle Carbonsäureester entstammen der KOCH-schen<sup>14</sup> Carbonsäuresynthese, die im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung entwickelt wurde, und wurden mir freundlicherweise von MÖLLER<sup>15</sup> zur Verfügung gestellt, der sich mit Art und Umfang der Isomerisierung unverzweigter Monoolefine bei dieser Synthese befasst hat. In ihrer normalen Ausführungsform werden Olefine in Gegenwart saurer Katalysatoren durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser in sekundäre und tertiäre Carbonsäuren umgewandelt. Tertiäre Säuren entstehen dabei durch Methylgruppenwanderung.

So sind von den Heptancarbonsäuren, die aus Hepten-(1), -(2), -(3) und -(4) entstehen, 5 Isomere zu erwarten:



Die Zahl der in den jeweiligen C-Zahlbereichen zu erwartenden Isomeren zeigt das Schema:

C-Zahl des Alkans	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Isomere mit unverzweigtem Alkan	1	2	2	3	3	4	4	5	5
Isomere mit methylverzweigtem Alkan	1	1	2	2	3	3	4	4	5

Bei Benutzung der richtigen Kontakte werden in Gegenwart von Methanol gleich die Methylester der genannten Carbonsäuren erhalten, die auch zunächst — der geringeren gaschromatographischen Schwierigkeiten wegen — Gegenstand dieser Untersuchungen waren. Es ist abzusehen, dass bei Verwendung geeigneter Zusätze zur stationären Phase auch die freien Carbonsäuren ohne "tailing" mit guter Bödenzahl getrennt werden können.

#### GASCHROMATOGRAPHISCHE ERGEBNISSE

Für die graphischen Darstellungen des Materials wurden die sog. Nettoretentionsvolumina aus den Chromatogrammen ermittelt und gegen die C-Zahl aufgetragen. Das Gasvolumen der Säule wurde aus dem Retentionsvolumen von Methan, das sich nur wenig von demjenigen von Stickstoff und Sauerstoff unterscheidet, sowie durch Extrapolation aus dem Retentionsvolumen der *n*-Paraffine auf ähnliche Weise wie von EVANS UND SMITH<sup>16</sup> bestimmt.

Fig. 1 zeigt das Chromatogramm der Methylester sämtlicher nach der KOCHSchen Synthese möglichen acyclischen Carbonsäuren in den C-Zahlbereichen von C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, also ohne die Alkanarbon-säure-(1)-methylester. Es wurde mit einer Kapillarsäule mit Polypropylenglykol als stationäre Phase bei einer Bödenzahl von 1000/m aufgenommen. Es handelt sich um das Chromatogramm einer künstlichen oder "master"-Mischung, die allerdings auch praktische Bedeutung hat. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den verschiedenen Isomeren geschah auf folgende Weise:

1. Von den insgesamt 45 Isomeren im C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Bereich standen 9 in Form von Modellsubstanzen zur Verfügung, die auf chemisch eindeutigen Wege dargestellt worden waren.

2. In jedem C-Zahlbereich stand ein Isomerengemisch zur Verfügung, das frei von Verbindungen anderer C-Zahlen war. Werden nur unverzweigte Olefine für die

Stationäre Phase : Polypropylenglykol  
 Säulenlänge : 45 m (φ 0,25 mm)  
 Trägergas : Argon  
 Druck : 20 atü  
 Temperatur : 120 °C  
 Angewandte Menge : ~4 μ

5-Methyl-decan-carbonsäure-(5)-  
 4-Methyl-decan-carbonsäure-(4)-  
 3-Methyl-decan-carbonsäure-(3)-  
 2-Methyl-decan-carbonsäure-(2)-

Undecan-carbonsäure-(6)-  
 Undecan-carbonsäure-(5)-  
 Undecan-carbonsäure-(4)-  
 Undecan-carbonsäure-(3)-

Undecan-carbonsäure-(2)-

2 min

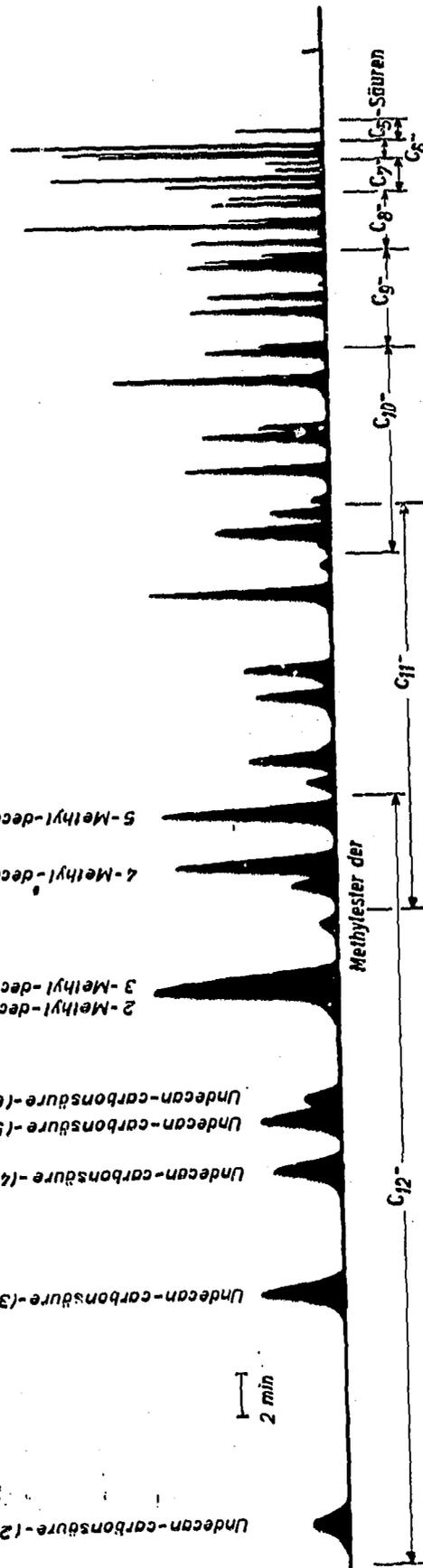


Fig. 1. Methylester der Alkan- und Methylalkancarbonsäuren, die bei der Koch-schen Synthese entstehen.

Koch-sche Carbonsäure-Synthese benutzt, so sind weder C-Alkylierungen, die zu Kettenverlängerungen, noch Fragmentierungen, die zur Kettenverkürzung führen, möglich (Kontrolle mit Hilfe der Massenspektrometrie).

3. Auf Grund der von den Siedepunkten solcher und anderer Isomere bekannten Regeln wurde angenommen, dass das Retentionsvolumen in — zunächst apolaren — stationären Phasen fällt, wenn der Carboxylrest in die Mitte wandert und dass tertiäre Carbonsäureester kleinere Retentionsvolumina haben als sekundäre.

4. Schliesslich wurde die logarithmische Auftragung der Retentionsvolumina gegen die C-Zahl, vgl. Fig. 2, bzw. die KOVATS-schen Indices und die sich auf diese Weise ergebenden Regelmässigkeiten, zur Zuordnung benutzt.

Das Ergebnis der Zuordnung wird zeigen, inwieweit die Annahmen, die insbesondere unter den Punkten 3 und 4 aufgeführt sind, zutreffen und wo sie in bestimmten Fällen zu Irrtümern führen. Aus dem Chromatogramm der Fig. 1 und der graphischen Darstellung der Fig. 2 geht hervor, dass in den C-Zahlbereichen zwischen  $C_6$  und  $C_9$  alle Isomere der beiden obengenannten Verzweigungstypen getrennt werden

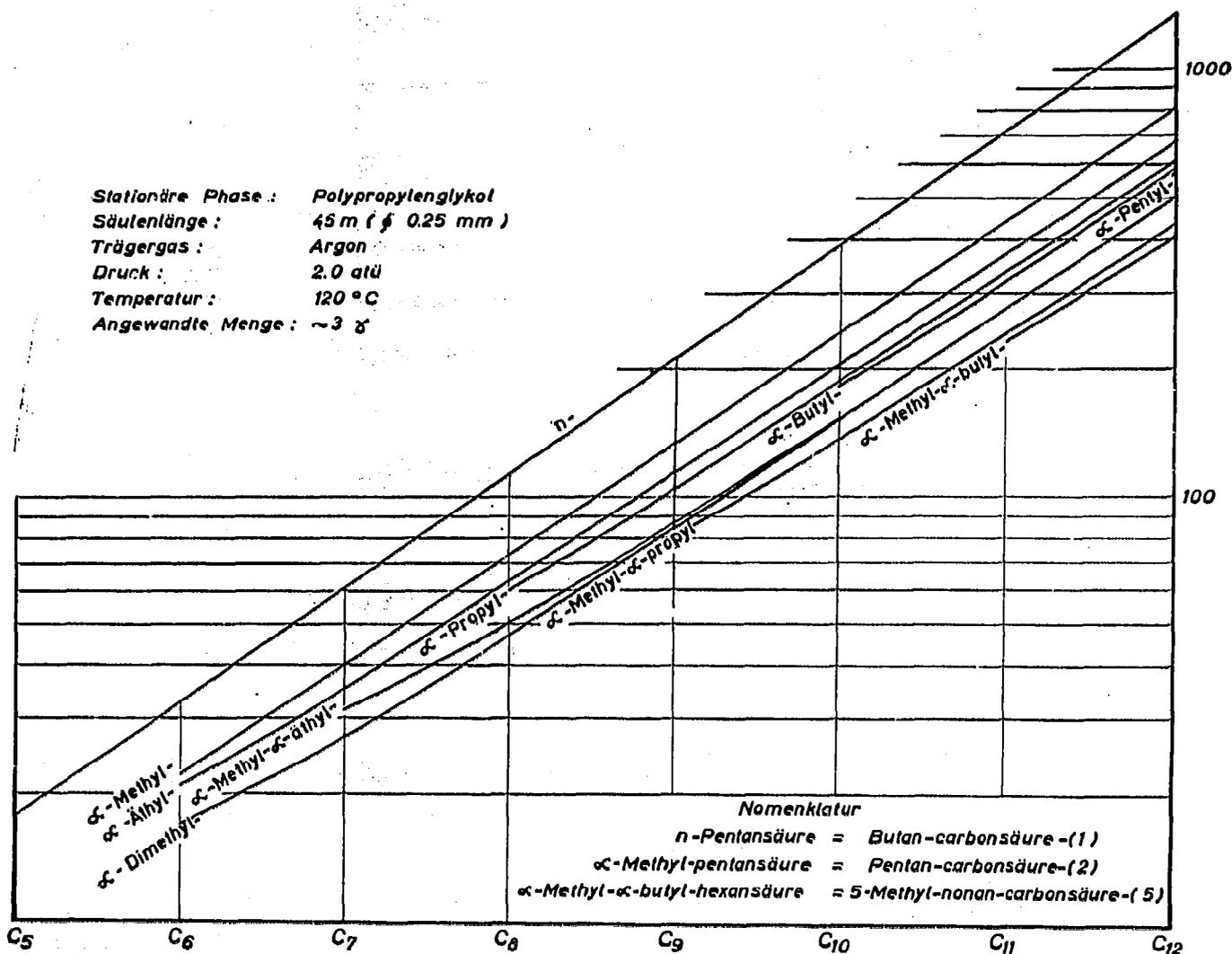


Fig. 2. Retentionsvolumina der am  $\alpha$ -C-Atom verzweigten Monocarbonsäuremethyl ester in Abhängigkeit von der C-Zahl.

können. Von  $C_{10}$  an ist es schwierig, die 2-Methylalkancarbonsäure-(2) von der 3-Methylalkancarbonsäure-(3) zu trennen. Im Diagramm der Fig. 2 laufen die Kurven der entsprechenden Homologen von  $C_{10}$  an zusammen. Beim Übergang zu einer stationären Phase mit höherer Polarität, etwa Polypropylensebazat, lassen sich die beiden Isomeren noch im  $C_{11}$ -Bereich trennen.

Sämtliche Kurven, mit Ausnahme derjenigen der normalen unverzweigten Carbonsäureester, zeigen im gleichen C-Zahlbereich um so stärkere Krümmungen, je verzweigter das Kohlenstoffgerüst ist. Diese Krümmungen können bei der Identifizierung über die Retentionsvolumina besonders bei den niedrigen C-Zahlen zu falschen Zuordnungen führen. Eine eingehende Diskussion der strukturellen Einflüsse auf die Retentionsgrößen soll aber an den Retentionsindices von KOVATS<sup>10,11</sup> erfolgen.

Der Sinn der KOVATS-schen Retentionsindices ist, die für eine Substanz charakteristische gaschromatographische Grösse, das Retentionsvolumen, in eine leicht reproduzierbare Standardform zu bringen, in der sie von den Geräteparametern unabhängig ist. Als Bezugs- oder Standardsubstanzen werden die  $n$ -Paraffine benutzt. Die KOVATS-schen Indices einer Verbindung gehen ihrer freien Verdampfungsenthalpie aus der betreffenden stationären Phase parallel und sind deswegen zu Betrachtungen über Kohäsion und Wechselwirkung zwischen den Molekülen besonders geeignet. Sie werden an dem willkürlich gewählten Standardmasstab, nämlich dem der freien Verdampfungsenthalpien der  $n$ -Paraffine, gemessen, die innerhalb eines weiten Temperaturbereichs einen linearen Temperaturgang zeigen. Ausserdem steigen bei den  $n$ -Paraffinen und anderen homologen Reihen die Siedepunkte bzw. die Verdampfungsenthalpien linear mit der Zahl der Kohlenstoffatome an. Alle anderen Einflüsse auf das Retentionsverhalten rühren bezüglich der gelösten Substanz von der Wechselwirkung der funktionellen Gruppe und den sterischen Faktoren für die Wechselwirkung her. Der Index einer Substanz ist definiert durch die Gleichung:

$$I = 200 \frac{\log V_R^\circ (\text{Substanz}) - \log V_R^\circ (nP_z)}{\log V_R^\circ (nP_{z+2}) - \log V_R^\circ (nP_z)} + 100 \cdot z$$

wo  $V_R^\circ$  = Retentionsvolumen,  
 $nP_z$  =  $n$ -Paraffin mit  $z$  C-Atomen,  
 $z$  = gerade Zahl.

Die Forderung von KOVATS, dass  $z$  eine gerade Zahl sein muss, ist nicht berechtigt, da die lineare Abhängigkeit des Retentionsvolumens von der C-Zahl auch für die ungeraden Paraffine erfüllt ist. Der Index hängt ab von der Art der Substanz, der Temperatur und von der Art der stationären Phase. Durch Auswahl mindestens zweier stationärer Phasen, einer apolaren und einer polaren, erhält man ein binäres System von Indexwerten, das zur Charakterisierung von Substanzen nach Molekülgrösse, Verzweigungsgrad des Kohlenstoffgerüsts und Art der funktionellen Gruppen geeignet ist.

Als apolare stationäre Phase wurde Squalan (S), als polare stationäre Phase Polypropylensebazat (PPS), aber auch andere Phasen mit geringerer Polarität benutzt.

Alle Indices wurden mehrfach gemessen, sowohl in Chromatogrammen, die sich über mehrere C-Zahlen erstreckten und somit eine lange Laufzeit hatten wie auch in

TABELLE II  
RETENTIONSINDICES DER ALKANCARBONSÄUREMETHYLESTER

Methylester der	Sdp. °C	Squalan		Polypropylenglykol		Ucon		Polypropylensäure		AI IPPS — JS
		120°	150°	120°	150°	150°	130°	150°		
Pentancarbonsäure-(1)		849		1010				1097		248
Pentancarbonsäure-(2)*	138.2	804		945				1027		223
Pentancarbonsäure-(3)*	135.6	796		936				1018		222
2-Me-Butancarbonsäure-(2)*	127.0	763		895				968		205
Cyclopentancarbonsäure		898	902			1080		1190	1196	294
Hexancarbonsäure-(1)**		952		1111				1198		246
Hexancarbonsäure-(2)**	160.7	899		1038				1121		222
Hexancarbonsäure-(3)**		884		1020				1100		216
2-Me-Pentancarbonsäure-(2)**	147.7	847		974				1048		201
3-Me-Pentancarbonsäure-(3)**		869		998				1079		210
Cyclohexancarbonsäure		1007	1011			1186		1300	1309	298
1-Me-Cyclopentancarbonsäure-(1)			925			1084		1181	1184	259
Heptancarbonsäure-(1)		1054		1205				1301		247
Heptancarbonsäure-(2)*		996		1134				1217		221
Heptancarbonsäure-(3)*	177.3	976		1110				1190		214
Heptancarbonsäure-(4)*		970		1102				1180		210
2-Me-Hexancarbonsäure-(2)*	168.6	936		1064				1133		197
3-Me-Hexancarbonsäure-(3)*		948		1074				1151		203
Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure-(1)			1092			1278		1398	1411	319
1-Me-Cyclohexancarbonsäure-(1)			1026			1183		1275	1285	259
1-Et-Cyclopentancarbonsäure-(1)			1017			1173		1265	1272	255
Octancarbonsäure-(1)		1155		1310				1402		247
Octancarbonsäure-(2)		1094		1232				1316		222
Octancarbonsäure-(3)		1072		1205				1285		213
Octancarbonsäure-(4)		1061		1192				1269		208
2-Me-Heptancarbonsäure-(2)		1030		1156				1225		195
3-Me-Heptancarbonsäure-(3)		1036		1162				1235		199
4-Me-Heptancarbonsäure-(4)		1027		1150				1222		195
1-Et-Cyclohexancarbonsäure-(1)			1122			1278			1383	261
1-Me-Cycloheptancarbonsäure-(1)						1320				
1-Me-Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure-(1)			1128			1301			1420	292
Bicyclooctan-(3,3,0)-carbonsäure-(1)			1151			1330			1451	300

1-Me-Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure-(1)	1128	1301	1420	292
Bicyclooctan-(3,3,0)-carbonsäure-(1)	1151	1330	1451	300
Nonan-carbonsäure-(1)	1234	1413	1504	250
Nonan-carbonsäure-(2)	1192	1331	1414	222
Nonan-carbonsäure-(3)	1169	1303	1382	213
Nonan-carbonsäure-(4)	1155	1287	1363	208
Nonan-carbonsäure-(5)	1150	1282	1357	207
2-Me-Octan-carbonsäure-(2)	1128	1254	1323	195
3-Me-Octan-carbonsäure-(3)	1128	1254	1327	199
4-Me-Octan-carbonsäure-(4)	1112	1236	1306	194
1- <i>n</i> -P-Cyclohexan-carbonsäure-(1)	1200	1353	1455	255
1-Et-Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure-(1)		1379		
Decan-carbonsäure-(1)		1511	1605	
Decan-carbonsäure-(2)		1432	1515	
Decan-carbonsäure-(3)		1403	1480	
Decan-carbonsäure-(4)		1386	1461	
Decan-carbonsäure-(5)		1379	1451	
2-Me-Nonan-carbonsäure-(2)		1355	1420	
3-Me-Nonan-carbonsäure-(3)		1355	1424	
4-Me-Nonan-carbonsäure-(4)		1331	1397	
5-Me-Nonan-carbonsäure-(5)		1324	1388	
Undecan-carbonsäure-(1)		1613	1705	
Undecan-carbonsäure-(2)		1532		
Undecan-carbonsäure-(3)		1503		
Undecan-carbonsäure-(4)		1485		
Undecan-carbonsäure-(5)		1477		
Undecan-carbonsäure-(6)		1473		
2-Me-Decan-carbonsäure-(2)		1454		
3-Me-Decan-carbonsäure-(3)		1454		
4-Me-Decan-carbonsäure-(4)		1428		
5-Me-Decan-carbonsäure-(5)		1416		

solchen, in denen nur Verbindungen der gleichen C-Zahl vorkamen. Das Chromatogramm der *n*-Paraffine, das zur Bestimmung der Indices benötigt wird, wurde bei wichtigen Messungen sowohl vorher wie hinterher gemessen, um die Langzeitkonstanz der Geräteparameter zu kontrollieren. Bei nicht zu peakreichen Chromatogrammen wurden die *n*-Paraffine den Gemischen direkt zugesetzt. Bei keiner der angewandten Methoden wurden grössere Streuungen als  $\pm 1$  Indexeinheit beobachtet. Naturgemäss sind die Streuungen bei sehr kleinen Retentionsvolumina etwas grösser, wenn bei isothermer Arbeitsweise über einen grösseren C-Zahlbereich hinweg chromatographiert wird.

Die Indexwerte in apolaren stationären Phasen können dazu benutzt werden, um mit Hilfe der Troutonschen Regel die Siedepunkte der betreffenden Verbindungen aus ihnen zu berechnen, vgl. KOVATS<sup>11</sup>. Fig. 3 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen den Siedepunkten und den Retentionsindices in der apolaren stationären Phase Squalan für 9 Carbonsäureester, deren Siedepunkte durch MÖLLER<sup>17</sup> nach COTTRELL bestimmt wurden. Ausserdem wurden in der gleichen Figur die Retentionsindices der Alkancarbonsäure-(1)-methylester gegen deren Siedepunkte<sup>18</sup> aufgetragen.

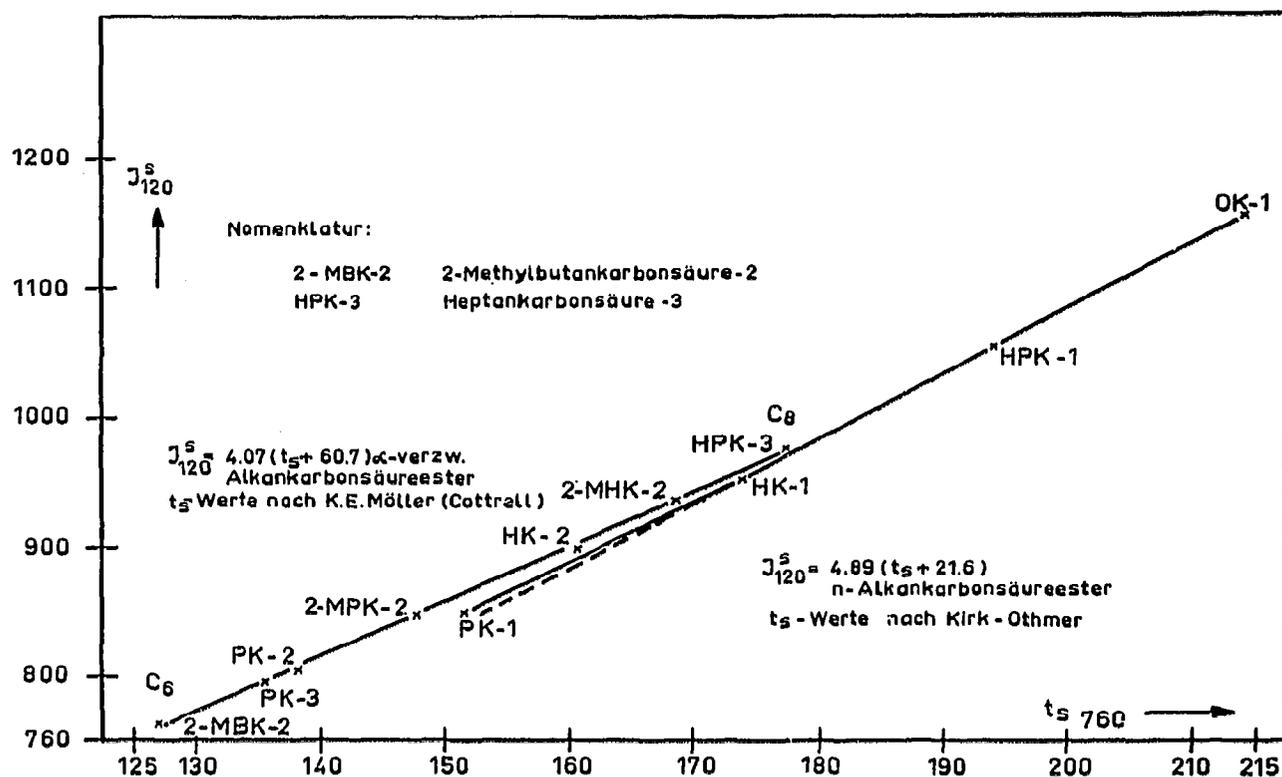


Fig. 3. Retentionsindices von Alkancarbonsäuremethylestern in Squalan in Abhängigkeit vom Siedepunkt.

Die beiden Geraden haben verschiedene Steigungen, sind allerdings auch nicht für die gleichen C-Zahlbereiche gültig. Für den Zusammenhang zwischen Index und Siedepunkt ergeben sich für die beiden Geraden aus dem Diagramm folgende Gleichungen:

$$IS_{120} = 4.07 (t_s + 60.7) \text{ verzweigte Alkancarbonsäureester}$$

$$IS_{120} = 4.89 (t_s + 21.6) \text{ Alkancarbonsäure-(1)-ester.}$$

TABELLE III

ZUSAMMENSTELLUNG DER RETENTIONSINDICES GLEICHER ISOMERENTYPEN NACH STEIGENDER C-ZAHL

<i>Methylester der</i>	<i>Sdp.</i> <i>°C</i>	<i>Squalan</i> <i>120°</i>	<i>Polypropylen-</i> <i>glykol</i> <i>120°</i>	<i>Polypropylen-</i> <i>sebazat</i> <i>130°</i>	$\Delta I$ <i>1PPS — 1S</i>
Butancarbonsäure-(1)	127.3	760	909	996	
Pentancarbonsäure-(1)	151.5	849	1010	1097	248
Hexancarbonsäure-(1)	173.8	952	1111	1198	246
Heptancarbonsäure-(1)	194	1054	1209	1301	247
Octancarbonsäure-(1)	214	1155	1310	1402	247
Nonancarbonsäure-(1)	224	1254	1413	1504	250
Decancarbonsäure-(1)			1511	1605	
Undecancarbonsäure-(1)			1613	1705	
Pentancarbonsäure-(2)		804	945	1027	223
Hexancarbonsäure-(2)		899	1038	1121	222
Heptancarbonsäure-(2)		996	1134	1217	221
Octancarbonsäure-(2)		1094	1232	1316	222
Nonancarbonsäure-(2)		1192	1331	1414	222
Decancarbonsäure-(2)			1432	1515	
Undecancarbonsäure-(2)			1532		
Pentancarbonsäure-(3)		796	936	1018	222
Hexancarbonsäure-(3)		884	1020	1100	216
Heptancarbonsäure-(3)		976	1110	1190	214
Octancarbonsäure-(3)		1072	1205	1285	213
Nonancarbonsäure-(3)		1169	1303	1382	213
Decancarbonsäure-(3)			1403	1480	
Undecancarbonsäure-(3)			1503		
Heptancarbonsäure-(4)		970	1102	1180	210
Octancarbonsäure-(4)		1061	1192	1269	208
Nonancarbonsäure-(4)		1155	1287	1363	208
Decancarbonsäure-(4)			1386	1461	
Undecancarbonsäure-(4)			1485		
2-Me-Propancarbonsäure-(2)		654	789	854	200
2-Me-Butancarbonsäure-(2)		763	895	968	205
2-Me-Pentancarbonsäure-(2)		847	974	1048	201
2-Me-Hexancarbonsäure-(2)		936	1064	1133	197
2-Me-Heptancarbonsäure-(2)		1030	1156	1225	195
2-Me-Octancarbonsäure-(2)		1128	1254	1323	195
2-Me-Nonancarbonsäure-(2)			1355	1426	
2-Me-Decancarbonsäure-(2)			1454		
3-Me-Pentancarbonsäure-(3)		869	998	1079	210
3-Me-Hexancarbonsäure-(3)		948	1074	1151	203
3-Me-Heptancarbonsäure-(3)		1036	1162	1235	199
3-Me-Octancarbonsäure-(3)		1128	1254	1327	199
3-Me-Nonancarbonsäure-(3)			1355	1420	
3-Me-Decancarbonsäure-(3)			1454		
4-Me-Heptancarbonsäure-(4)		1027	1150	1224	197
4-Me-Octancarbonsäure-(4)		1112	1236	1306	194
4-Me-Nonancarbonsäure-(4)			1331	1397	
4-Me-Decancarbonsäure-(4)			1428		

TABELLE IV

RETENTIONSINDICES DER CYCLOALKANCARBONSÄUREESTER

Methylester der	Squalan 150°	Ucon 150°	Sucrose 135°	Polypropylen- sebazat 150°	$\delta I/\delta T$ in PPS	$\Delta I$ IPPS — IS
Cyclopentancarbonsäure	902	1080	1105	1196	+ 0.20	294
1-Me-Cyclopentancarbonsäure-(1)	925	1084	1105	1184	0.15	259
1-Et-Cyclopentancarbonsäure-(1)	1017	1173	1190	1272	0.36	255
Cyclohexancarbonsäure-(1)	1011	1186	1208	1309	0.44	302
1-Me-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1026	1182	1198	1285	0.48	259
1-Et-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1122	1278	1292	1383	0.60	261
1-n-Pr-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1200	1353	1368	1455	0.56	255
1-n-Bu-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1285	1439	1453	1537	0.60	252
1-Me-Cycloheptancarbonsäure-(1)		1320				
Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure-(1)	1092	1278	1303	1411	0.64	319
1-Me-Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure-(1)	1128	1301	1321	1420	0.64	292
1-Et-Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure-(1)		1379				
Bicyclooctan-(3,3,0)-carbonsäure-(1)	1151	1330	1348	1451		300

Die gemessenen Indexwerte der verschiedenen Carbonsäuremethylester in apolaren und polaren stationären Phasen sind in den Tabellen II–IV niedergelegt. Aus diesen Tabellen sind folgende Regeln zu entnehmen:

1. Wandert die Carboxylgruppe durch die unverzweigte Kohlenstoffkette, so nehmen die Retentionsindices ab, je mehr die funktionelle Gruppe in die Mitte wandert.

2. Eine besonders starke Abnahme des Retentionsindex ist beim Übergang von den 1- zu den 2-Carbonsäureestern zu beobachten, während der Unterschied beim Übergang von den 2- zu den 3-, 4- und 5-Alkancarbonsäuren geringer ist.

3. Die Reihenfolge der einzelnen acyclischen Isomeren wird in polaren Säulen auch bei wechselnder Polarität nicht geändert.

4. Bei den methylverzweigten Carbonsäureestern — die Methylgruppe steht immer am gleichen Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe — hat der 3-Methylalkancarbonsäure-(3)-ester den höheren Retentionsindex als der 2-Methylalkancarbonsäure-(2)-ester. Der 4-Methylalkancarbonsäure-(4)-ester hat wieder einen kleineren Retentionsindex.

5. Die  $\Delta I$ -Werte ( $\Delta I$  = Indexdifferenz der gleichen Substanz zwischen der apolaren stationären Phase Squalan und der polaren stationären Phase Polypropylen-sebazat) sind am grössten für die Alkancarbonsäure-(1)-ester. Sie nehmen ab, je mehr der Carboxylrest in die Mitte der Kohlenstoffkette wandert. Die  $\Delta I$ -Werte der methylverzweigten Isomeren sind wesentlich niedriger als die der unverzweigten.

6. Bei steigender Kohlenstoffkettenlänge steigen die Retentionsindices um 100 Einheiten pro Kohlenstoffatom, während die  $\Delta I$ -Werte konstant sind. Zum Teil starke Abweichungen hiervon sind bei den Anfangsgliedern zu beobachten. Sie sind umso grösser, je mehr die Carboxylgruppe in die Mitte wandert. Noch ausgeprägter sind diese Abweichungen bei den methylverzweigten Alkancarbonsäuren.

7. Die cyclischen Carbonsäureester haben höhere Indices und  $\Delta I$ -Werte als die offenkettigen gleicher C-Zahl, entsprechend den Verhältnissen bei den Kohlenwasserstoffen.

8. Bei Mischungen isomerer Carbonsäureester mit grösserem C-Zahlbereich gibt es bei Abwesenheit von Alkancarbonsäure-(1)-estern C-Zahl-Überschneidungen erst zwischen dem C<sub>10</sub>- und dem C<sub>11</sub>-Bereich.

Die bei der Verdampfung eines Stoffes umgesetzte Verdampfungsenthalpie bzw. die bei der Lösung oder Verdünnung einer Verbindung in einer anderen flüssigen Phase auftretenden Lösungsenthalpien sind ein Mass für die zwischen den Molekülen wirkenden Kohäsionskräfte. Zwischen der Lösungsenthalpie  $\Delta H_m$  und dem Retentionsvolumen besteht ein direkter Zusammenhang über:

$$V_R = V_G + \frac{N_L \cdot RT}{\gamma^\infty \cdot p^0} \cdot V_L$$

worin  $V_R$  = Gesamtretentionsvolumen,  
 $V_G$  = Gasvolumen der Säule,  
 $V_L$  = Flüssigkeitsvolumen der Säule,  
 $\gamma^\infty$  = Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung des gelösten Stoffes,  
 $N_L$  = Mole stationärer Flüssigkeit pro Volumeneinheit,  
 $p^0$  = Dampfdruck der reinen Substanz (gelöster Stoff),

und

$$\ln p^0 = -\frac{\Delta H_v}{RT} + \text{const.} \quad \text{sowie} \quad \ln \gamma^\infty = \frac{\Delta H_m}{RT}$$

worin  $\Delta H_v$  = Verdampfungsenthalpie,  
 $\Delta H_m$  = Mischungs- oder Lösungsenthalpie.

Über die Retentionsdaten werden somit Untersuchungen zur intermolekularen Wechselwirkung zwischen stationärer Phase und gelöster Substanz möglich. Die hierbei auftretenden Kräfte können sehr verschiedener Art sein. In der vorliegenden Arbeit ist es überwiegend die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Einfluss der Abschirmung auf diese, die zusammen mit der immer vorhandenen Dispersionswechselwirkung die Flüchtigkeit der Carbonsäureester über der jeweiligen stationären Phase bestimmt. Abschirmung liegt vor, wenn die Wahrscheinlichkeit vermindert wird, dass die Dipole in günstige Lage zueinander kommen, vgl. EISTERT<sup>20</sup>.

In apolaren stationären Phasen erfolgt die gaschromatographische Trennung von apolaren wie von polaren Substanzen entsprechend ihren Siedepunkten, so dass die auftretenden Lösungsenthalpien zumindest proportional den Verdampfungsenthalpien sind. In polaren stationären Phasen kommen die Dipolwechselwirkungskräfte hinzu, wenn die gelöste Verbindung eine funktionelle Gruppe enthält. Die Interpretation gaschromatographischer Daten, die an apolaren stationären Phasen gewonnen wurden, führt zu Ergebnissen, die den durch Vergleich von Siedepunkten gewonnenen äquivalent sind, vgl. HÜCKEL<sup>21</sup>. Das Studium der in polaren stationären Phasen zusätzlich auftretenden Dipolwechselwirkung, die ausserdem starken sterischen Einflüssen unterliegt, ist in dem KOVATS-schen System an den  $\Delta I$ -Werten möglich, vgl. 5. Die Grösse der  $\Delta I$ -Werte hängt natürlich auch von der Intensität der Wechselwirkung zwischen stationärer Phase und gelöster Substanz ab, so dass etwas über die Polarität der stationären Phase ausgesagt werden muss, wenn die  $\Delta I$ -Werte zur Charakterisierung von Substanzen benutzt werden sollen. Für die Diskussion der  $\Delta I$ -Werte wird die stark vereinfachende Annahme getroffen, dass die

Dispersionskräfte einer Substanz in der apolaren wie in der polaren stationären Phase gleich sind. Der Anteil der Dispersionsenergie an der gesamten Kohäsionsenergie wird auf diese Weise aus den  $\Delta I$ -Werten eliminiert. Bei der Betrachtung der Indexwerte selbst ist bei polaren stationären Phasen immer mit der Überlagerung beider Effekte zu rechnen. Entsprechend den vorstehenden theoretischen Überlegungen lässt sich zu dem in den obengenannten 8 Regeln zusammengefassten Eigenheiten der gaschromatographischen Daten folgendes sagen:

*Zu 1.* Die Abnahme des Siedepunktes bzw. des Retentionsindex in der apolaren Säule mit der Wanderung des Carboxylrestes in die Mitte des Moleküls ist auf die Wirkung des Dispersionseffektes zurückzuführen. Auch die verzweigten Kohlenwasserstoffe, mit dem entsprechenden Kohlenstoffgerüst, deren Kohäsion nur auf Dispersionskräfte zurückzuführen ist, zeigen eine ähnliche Abstufung der Flüchtigkeit (Tabelle V).

TABELLE V  
RETENTIONSINDICES DER PENTANCARBONSÄUREESTER UND HEXANE

Methylester	$IS_{120}$		$IS_{60}$
Pentancarbonsäure-(1)	849	<i>n</i> -Hexan	600
Pentancarbonsäure-(2)	804	2-Me-Pentan*	570
Pentancarbonsäure-(3)	796	3-Me-Pentan	585

\* Das 2-Me-Pentan hat das gleiche Kohlenstoffgerüst wie die Pentancarbonsäure-(2), wenn das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe mit zum betrachteten Kohlenstoffgerüst gerechnet wird.

Die Umkehrung bei den Retentionsindices von 2-Me-Pentan und 3-Me-Pentan gegenüber den entsprechenden Carbonsäureestern deutet darauf hin, dass bei den letzteren ein Einfluss der funktionellen Gruppe  $-\text{COOCH}_3$  auf die Dispersionswechselwirkung anzunehmen ist, der von dem einer Methylgruppe abweicht. Die Dipolkräfte, die in polaren flüssigen Phasen zu den Dispersionskräften hinzukommen, unterliegen in starkem Masse der Abschirmung durch die der funktionellen Gruppe benachbarten Alkylgruppen, während bei den Dispersionskräften der Kohlenwasserstoffe durch die Verzweigung ungünstige sterische Verhältnisse für die Wechselwirkung aller Atome geschaffen werden. Es gibt keine ausgezeichnete Stelle der Wechselwirkung.

*Zu 2.* So wird der besonders starke Sprung zwischen den Retentionsindices der Methylester der Pentancarbonsäure-(1) und Pentancarbonsäure-(2) bei der Dipolwechselwirkung durch die Abschirmung der Methylgruppe, die an die Stelle eines Wasserstoffatoms am  $\alpha$ -C-Atom getreten ist, hervorgerufen; beim Dispersionseffekt erstreckt sich die Wirkung einer Verzweigungsstelle auf die Wechselwirkung aller Atome des Moleküls. Ein direktes Mass für die Abschirmung der funktionellen Gruppe durch die benachbarten Alkylgruppen kann in der Abhängigkeit der  $\Delta I$ -Werte im System Squalan-Polypropylensebazat von der Art der abschirmenden Alkylgruppen gefunden werden, vgl. auch 5. So findet man für alle Alkancarbonsäuren-(1) einen  $\Delta I$ -Wert von etwa 248, für alle Alkancarbonsäuren-(2) von 222. Es ist leicht einzusehen, dass höhere  $\Delta I$ -Werte geringere Abschirmung der funktionellen Gruppe bedeuten. Die Differenz von 25 Einheiten im  $\Delta I$ -Wert ist auf den dargelegten Methylgruppeneffekt zurückzuführen. Natürlich spielt auch die Länge des anderen Alkyl-

restes dabei eine Rolle, aber nur unterhalb einer Kettenlänge von  $C_4$ . Die Abschirmung einer Alkylgruppe als Inkrement des  $\Delta I$ -Wertes wird daher aus den  $\Delta I$ -Werten mit möglichst langem Alkylrest abgeleitet. Bei den Alkancarbonsäuren-(3) werden die  $\Delta I$ -Werte etwa von der Octancarbonsäure-(3) an, in der neben die Äthylgruppe eine Pentylgruppe am  $\alpha$ -C-Atom steht, konstant. Auf diese Weise wurden die in Tabelle VI angeführte Abschirmungsinckremente für die  $\Delta I$ -Werte ermittelt.

TABELLE VI  
ABSCHIRMUNGSINKREMENTE FÜR DIE  $\Delta I$ -WERTE  
(vgl. hierzu Tabelle III)

Alkylgruppe	Inkrement*
$CH_3$	25
$C_2H_5$	34
$n-C_3H_7$	40
$n-C_4H_9$	41

\* Abnahme des  $\Delta I$ -Wertes beim Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die betreffende Alkylgruppe, wenn der andere Alkylrest vom  $\alpha$ -C-Atom länger als  $n$ -Pentyl ist.

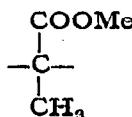
Betrachtet man dagegen die Abnahme der Indices selbst und nicht der  $\Delta I$ -Werte beim Übergang von der Alkancarbonsäure-(1) zur Alkancarbonsäure-(2), so erhält man erst bei der  $C_9$ -Säure eine konstante Verminderung während die  $\Delta I$ -Werte in allen 5 C-Zahlbereichen konstant sind.

Übergang der $I_{120}$ -Werte bei	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$
Wanderung des $-COOCH_3$ -Restes aus der 1- in die 2-Stellung	45	53	58	61	62

Wahrscheinlich ist dies auf eine mit der Kettenlänge durch den Einfluss der Kettenverzweigung nicht linear steigende Dispersionsenergie zurückzuführen.

Zu 3. Eine andere Reihenfolge der isomeren Carbonsäureester ist in stärker polaren Säulen nur zu erwarten, wenn ein anderer Typ intermolekularer Wechselwirkung vorliegt oder besonders sterische Verhältnisse bei den Molekülen der stationären Phase einen Einfluss haben. Bei den verwandten stationären Phasen liegen Dipol-Dipol- und Dispersionswechselwirkung in der gleichen Grössenordnung, so dass eine Überkompensation des Dispersionseffektes durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung unwahrscheinlich ist. Ausserdem wirken beide Effekte in der gleichen Richtung.

Zu 4. Kommt durch eine Verzweigung der Kohlenstoffkette eine Methylgruppe am  $\alpha$ -C-Atom hinzu, so ist gegenüber den Alkancarbonsäuren-(2) einerseits mit einer weiteren Verminderung der Dispersionskräfte andererseits mit einer Verstärkung der Abschirmung bei der Dipolwechselwirkung zu rechnen. Wandert die Gruppierung



durch die Kohlenstoffkette, so nehmen die  $\Delta I$ -Werte nicht weiter ab, da die funktionelle Gruppe durch die benachbarte Methylgruppe schon abgeschirmt ist und

für die Dispersionswechselwirkung die Störung, die durch die Methylgruppe hervorgerufen wird, nicht wesentlich vergrößert wird. Der Einfluss der Stellung dieser Gruppierung auf den Dispersionseffekt ändert sich nur wenig. Trotzdem haben die mittelständigen Isomeren niedrigere Indices.

Zu 5. Eine Gegenüberstellung der  $\Delta I$ -Werte der unverzweigten und methylverzweigten  $C_9$ -Carbonsäureester zeigt den Einfluss der Wanderung der Carboxylgruppe und der Methylverzweigung auf die Abschirmungsverhältnisse (Tabelle VII).

Grosse  $\Delta I$ -Werte bedeuten starke Wechselwirkung zwischen funktioneller Gruppe und stationärer Phase bzw. geringe Abschirmung der ersteren. Die schwächere Abschirmung der 3-Methylalkancarbonsäure-(3) gegenüber der 2- und der 4-Methyl-

TABELLE VII  
 $\Delta I$ -WERTE DER  $C_9$ -CARBONSÄUREESTER

Methylester der	$\Delta I$	Methylester der	$\Delta I$
Octancarbonsäure-(1)	247		
Octancarbonsäure-(2)	222	2-Me-Heptancarbonsäure-(2)	195
Octancarbonsäure-(3)	213	3-Me-Heptancarbonsäure-(3)	199
Octancarbonsäure-(4)	208	4-Me-Heptancarbonsäure-(4)	195

alkancarbonsäure-(2) bzw. -(4) ist schwer zu verstehen. Vergleicht man nämlich die Summen der Abschirmungssinkremente der in beiden Molekülen vorhandenen Alkylgruppen, so ergibt sich kaum ein Unterschied:

$$\begin{aligned} \text{Methyl} + n\text{-Propyl} &= 66 \\ 2 \times \text{Äthyl} &= 68 \text{ für 2-Methylpentancarbonsäure-(2)} \end{aligned}$$

Für die Vertauschung der Retentionszeiten der beiden Isomeren sind wahrscheinlich Unterschiede bei der Dispersionswechselwirkung verantwortlich.

Zu 6. Betrachtet man die Abhängigkeit der Retentionsindices einzelner Isomerentypen von der Kettenlänge (ohne dass sich in der Umgebung der funktionellen Gruppe etwas ändern würde), so wird der Einfluss der Abschirmung sowie der sterischen Eigenheiten des Moleküls auf die Retentionsindices noch einmal offenbar. Bei den Alkancarbonsäuren-(1) ändert sich im Bereich von  $C_6$ - $C_{12}$  der Index ziemlich genau um die zu erwartenden 100 Einheiten pro C-Zahl. Auch die  $\Delta I$ -Werte bleiben über den ganzen Bereich hinweg konstant. Bei den Alkancarbonsäuren-(2) wird erst von dem  $C_8$ -Isomeren ab eine konstante Indexdifferenz von 98-99 beobachtet, während die  $\Delta I$ -Werte ziemlich konstant sind. Bei den Alkancarbonsäuren-(3) wird der Wert von 100 erst etwa im  $C_{10}$ -Bereich erreicht, vgl. hierzu Tabelle III. Hier zeigen allerdings auch die  $\Delta I$ -Werte erst bei dem  $C_9$ -Isomeren konstante Werte. Ähnliches gilt für die Alkancarbonsäuren-(4). Noch ausgeprägter sind diese Verhältnisse bei den methylverzweigten Isomeren. Wenn also trotz gleicher Stellung der funktionellen Gruppe bzw. gleichartiger C-Kettenverzweigung erst von einer bestimmten Länge des Alkylrestes bzw. der Kohlenstoffkette die Indexdifferenzen von C-Zahl zu C-Zahl konstant werden, so kann das nur daran liegen, dass die strukturellen Einflüsse auf den Dispersionseffekt das ganze Molekül erfassen. In polaren flüssigen Phasen kommt die verschiedenartige Abschirmung der für die Wechselwirkung entscheidenden Dipole durch Alkylreste verschiedener Länge zustande.

TABELLE VIII  
RETENTIONSINDICES DER CYCLISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE

	<i>Squalan</i> 150°	$\delta I/\delta T$	<i>PPS</i> 150°	$\Delta I$	$I_c - I_n^*$ ( <i>Squalan</i> )
Cyclopentan	599	+ 0.55	633	34	99
Cyclohexan	688	+ 0.43	736	48	88
Cycloheptan	824	+ 0.45	889	65	124
Cyclooctan	946	+ 0.50	1029	83	146
Bicycloheptan-(2,2,1)	777	+ 0.45	851	74	77
Bicyclooctan-(3,3,0)	891	+ 0.50	970	79	191

\* Indexdifferenz für den Übergang vom cyclischen zum acyclischen Kohlenwasserstoff in der stationären Phase *Squalan*.

Die  $\Delta I$ -Werte ändern sich mit steigender Kettenlänge nicht so stark wie die Indexdifferenzen von C-Zahl zu C-Zahl, weil in den  $\Delta I$ -Werten nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfasst wird, die von Propyl ab unabhängig von der Kettenlänge ist, da sie im Molekül lokalisiert und an ihr nur die funktionelle Gruppe selbst beteiligt ist.

#### *Retentionsindices der cyclischen Carbonsäureester*

Zu 7. Schon die cyclischen Kohlenwasserstoffe haben einen höheren Retentionsindex als die *n*-Paraffine. Ausserdem erhöht sich deren Retentionsindex beim Übergang von der apolaren zur polaren stationären Phase (Tabelle VIII). Hier gilt also die Annahme nicht, dass die Dispersionsenergie in beiden Phasen gleich ist.

Die  $\Delta I$ -Werte der cyclischen Carbonsäureester sollten aus diesem Grunde ebenfalls um den entsprechenden Betrag höher als diejenigen der acyclischen Carbonsäureester sein (Tabelle IX).

Der Übergang vom acyclischen zum cyclischen Carbonsäureester (bei gleicher C-Zahl) zeigt, dass die Indexdifferenz wesentlich kleiner ist als bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen: 49 Indexeinheiten für den Übergang von Pentancarbonsäure-(1) zu Cyclopentancarbonsäure und 99 Indexeinheiten für den Übergang von *n*-Pentan zu Cyclopentan.

Das ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Wechselwirkung auf Grund des Dispersionseffektes durch die funktionelle Gruppe behindert wird; die Carboxylgruppe steht nämlich an einer Kettenverzweigung. Die  $\Delta I$ -Werte der beiden Ringssysteme zeigen bei den Alkanen und bei den Alkancarbonsäureestern geringere Differenzen: 44 Indexeinheiten für den gleichen Übergang gegen 34.

Die abschirmende Wirkung von Alkylgruppen, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxyl-

TABELLE IX  
INDEXDIFFERENZ ZWISCHEN CYCLISCHEN UND ACYCLISCHEN CARBONSÄUREESTER

<i>Methylester der</i>	<i>Squalan</i>	<i>PPS</i>	$\Delta I$
Pentancarbonsäure-(1)	849	1097	248
Cyclopentancarbonsäure	898	1190	292
Hexancarbonsäure-(1)	952	1198	246
Cyclohexancarbonsäure	1007	1300	293

TABELLE X

 $\Delta I$ -WERTE DER NICHT ALKYLIERTEN UND  $\alpha$ -ALKYLIERTEN CYCLISCHEN ESTER

Methylester der	$\Delta I$	Methylester der	$\Delta I$	Differenz
Cyclopentancarbonsäure	294	1-Me-Cyclopentancarbonsäure-(1)	259	35
		1-Et-Cyclopentancarbonsäure-(1)	254	30
		1-n-Pr-Cyclopentancarbonsäure-(1)	259	35
Cyclohexancarbonsäure	302	1-Me-Cyclohexancarbonsäure-(1)	259	43
		1-Et-Cyclohexancarbonsäure-(1)	261	41
		1-n-Pr-Cyclohexancarbonsäure-(1)	255	47
		1-Bu-Cyclohexancarbonsäure-(1)	252	50
Bicycloheptan-(2,2,1)-carbonsäure	319	1-Me-Bicycloheptancarbonsäure-(1)	292	27
Bicyclooctan-(3,3,0)-carbonsäure	300			

gruppe stehen, ist bei den cyclischen Estern stärker als bei den acyclischen, aber abhängig von den sterischen Verhältnissen.

Dies zeigt ein Vergleich der  $\Delta I$ -Werte der nicht alkylierten und in  $\alpha$ -Stellung alkylierten cyclischen Ester (Tabelle X). Die abschirmende Wirkung der einzelnen Alkylgruppen ist wenig abhängig von der Art der Alkylgruppe. Zusammenfassend sind folgende Einflüsse auf die  $\Delta I$ -Werte der cyclischen Carbonsäureester festzustellen:

- Dipolwechselwirkung der Carboxylgruppe mit der polaren stationären Phase.
- Die abschirmende Wirkung von Alkylsubstitution auf diese Wechselwirkung.
- Unterschiede der Dispersionsenergien in polaren und apolaren stationären Phasen.
- Sterische Einflüsse der verschiedenen Ringtypen auf die Dipolwechselwirkung.

Die Abschirmung ist bei den cyclischen Carbonsäureestern so stark, dass z.B. in stärker polaren stationären Phasen die  $\alpha$ -Methylverbindungen niedrigere Retentionsindices haben als die entsprechenden Grundkörper, obwohl sie die höhere C-Zahl besitzen. Die Chromatogramme in Fig. 4 zeigen die auftretenden Peakvertauschungen bei den Cyclopentyl- und Cyclohexylestern beim Übergang von Squalan zu Polypropylensebazat.

Während in Squalan die Reihenfolge der Retentionsindices der C-Zahl entspricht (in Fig. 5 hat die obere Kurve kein Minimum bei C<sub>9</sub>), haben die nicht alkylierten cyclischen Ester in stark polaren stationären Phasen wesentlich höhere Indices als die alkylierten. Das Minimum bei C<sub>9</sub> in Fig. 5 ist um so tiefer, je polarer die stationäre Phase ist, vgl. auch die Chromatogramme in Fig. 4. Bei dem Substanzpaar Bicyclohepten-(2,2,1)-carbonsäure und seinem  $\alpha$ -Methylderivat kommt es *nicht* zur Peakvertauschung, wohl aber rückt die unmethylierte Verbindung in der polaren stationären Phase sehr nahe an die Methylverbindung heran. Es kommt hier keine Vertauschung der Reihenfolge zustande wegen der besonderen sterischen Verhältnisse bei diesem Ringsystem. Die Retentionsindices in apolaren stationären Phasen werden ausschliesslich durch den Dispersionseffekt beeinflusst. Die Dispersionswechselwirkung wird aber besonders durch das tertiäre C-Atom und die sterischen Verhältnisse an diesem beeinträchtigt. Das sieht man an den beiden homologen Reihen der Cyclopentyl- und Cyclohexylcarbonsäureester. Die Indexdifferenzen zwischen zwei Homologen mit einer um eine Einheit verschiedenen C-Zahl nähert sich erst bei höheren C-Zahlen dem zu erwartenden Wert von 100 für gleiche Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei gleicher Abschirmung (Tabelle XI).



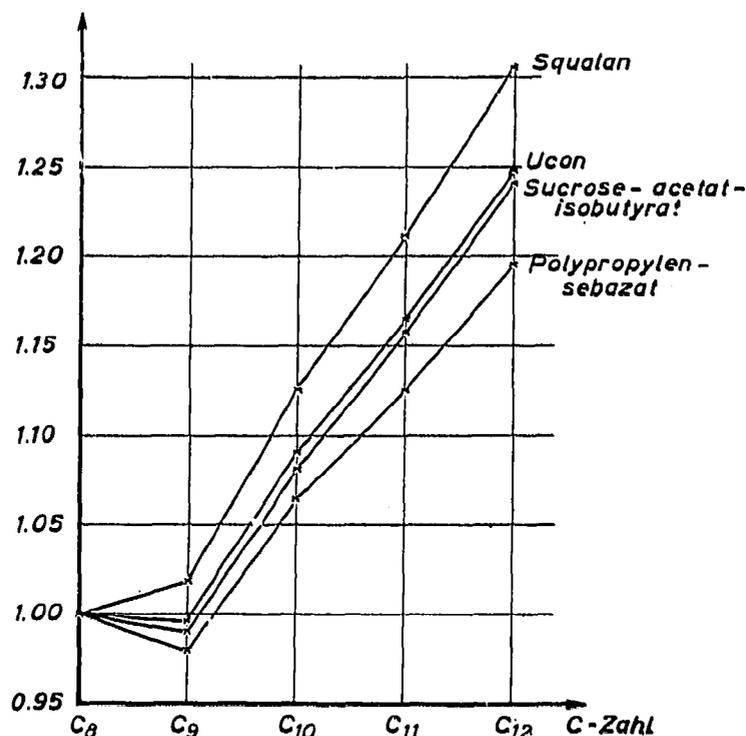


Fig. 5. Relative Retentionsvolumina der Methylester der 1-Alkyl-cyclohexancarbonsäure-(1) in Abhängigkeit von der C-Zahl in vier verschiedenen Säulen.

In stark polaren stationären Phasen kommt es wegen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und deren Abhängigkeit von der Abschirmung durch die in  $\alpha$ -Stellung stehenden Alkylgruppen zwar zu den erwähnten Peakvertauschungen, doch ist festzustellen, dass bei diesen stark verzweigten cyclischen Estern die sterischen Einflüsse auf den Dispersionseffekt ebenso wichtig sind wie die Abschirmung der funktionellen Gruppe bei der Dipolwechselwirkung. Ob es gelingt, den Einfluss der Stellung der funktionellen Gruppe in einer Kohlenstoffkette auf den Dispersions-

TABELLE XI

INDEXDIFFERENZ ZWISCHEN HOMOLOGEN CYCLISCHEN CARBONSÄUREESTERN

Methylester der	Squalan	Differenz
Cyclopentancarbonsäure	902	
1-Me-Cyclopentancarbonsäure-(1)	925	23
1-Et-Cyclopentancarbonsäure-(1)	1017	92
Cyclohexancarbonsäure	1011	
1-Me-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1026	15
1-Et-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1122	96
1-n-Pr-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1200	78
1-Bu-Cyclohexancarbonsäure-(1)	1285	85

effekt durch Inkremente von Retentionsdaten zu erfassen, wie es DUNKEL<sup>22</sup> analog für die Verdampfungswärmen bereits versucht hat, wird sich in einer späteren Arbeit zeigen.

## DANK

Herrn Prof. Dr. KARL ZIEGLER, dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, möchte ich für stets gewährte grosszügige Unterstützung und Förderung meiner Arbeit danken.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Retentionsdaten für die bei der KOCH-schen Carbonsäuresynthese aus unverzweigten Olefinen entstehenden  $\alpha$ -verzweigten cyclischen und acyclischen Carbonsäuremethylester angegeben und die Abhängigkeit dieser Daten—überwiegend in Form der KOVATS-schen Retentionsindices—von der Struktur der zugehörigen Verbindungen diskutiert. Zu den Messungen werden stationäre Phasen verschiedener Polarität in Kapillarsäulen verwandt und der Einfluss der Polarität auf die Trennung der einzelnen Isomerentypen, besonders auch bei den cyclischen Carbonsäureestern, untersucht.

## SUMMARY

A detailed investigation of aliphatic and cyclic  $\alpha$ -branched carboxylic acids in the  $C_5$ - $C_{12}$  range is undertaken by means of capillary column gas chromatography of their methyl esters. The relations between their retention data presented as retention indices (KOVATS) and chemical structure are discussed. The influence of the polarity of the various liquid phases on the separation of isomeric esters is studied. The acids investigated are found in the reaction products of the KOCH synthesis. By the gas chromatographic methods described all components of often complex mixtures of isomeric acids from this process can easily be identified.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> R. S. GOHLKE, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 535.
- <sup>2</sup> D. HENNEBERG, *Z. Anal. Chem.*, 183 (1961) 12.
- <sup>3</sup> L. P. LINDEMANN UND J. J. ANNIS, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1742.
- <sup>4</sup> A. A. EBERT, JR., *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1865.
- <sup>5</sup> D. HENNEBERG UND G. SCHOMBURG, in M. VAN SWAAY (Herausgeber), *Gas Chromatography 1962*, Butterworths, London, 1963, S. 191.
- <sup>6</sup> C. BRUNNÉ, L. JENKEL UND K. KRONENBERGER, *Z. Anal. Chem.*, 189 (1962) 50.
- <sup>7</sup> J. A. DORSEY, P. H. HUNT UND M. J. O'NEAL, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 511.
- <sup>8</sup> E. BAYER, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 299.
- <sup>9</sup> I. BROWN, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 284.
- <sup>10</sup> A. WEHRLI UND E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- <sup>11</sup> E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- <sup>12</sup> R. KAISER, *Z. Anal. Chem.*, 189 (1962) 1.
- <sup>13</sup> L. ROHRSCHEIDER, *Z. Anal. Chem.*, 170 (1959) 256.
- <sup>14</sup> H. KOCH, *Brennstoff-Chem.*, 36 (1955) 321; *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 59 (1957) 493.
- <sup>15</sup> K. E. MÖLLER, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 1098 (Deutsch), *Intern. Ed.*, 2 (1963) 719 (Englisch).
- <sup>16</sup> M. B. EVANS UND J. F. SMITH, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 293.
- <sup>17</sup> K. E. MÖLLER, Privatmitteilung.
- <sup>18</sup> R. E. KIRK UND D. F. OTHMER (Editors), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5, The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 1949, S. 827.
- <sup>19</sup> D. HENNEBERG, Privatmitteilung.
- <sup>20</sup> B. EISTERT, *Chemismus und Konstitution*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1948, S. 219.
- <sup>21</sup> W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, 2. B., 5. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1948, S. 181.
- <sup>22</sup> M. DUNKEL, *Z. Phys. Chem.*, 138 (1928) 42.