

ÄTHYLENGLYKOL- γ -KETOPIMELAT-POLYESTER ALS FLÜSSIGPHASE IN DER GAS-LIQUID-VERTEILUNGS-CHROMATOGRAPHIE

FRITZ FALK

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof (D.D.R.)

(Eingegangen den 9. Juli 1964)

Für gaschromatographische Trennungen mittel- und längerkettiger Aliphaten-gemische werden mit bestem Erfolg Polyester als polare Trennflüssigkeiten angewandt. Gegenüber unpolaren Verteilungsphasen haben sie den grossen Vorteil, dass unter analogen Bedingungen vor allem die Retentionszeiten von sauerstoffhaltigen Aliphaten wesentlich kürzer sind. Auf diese Weise lassen sich letztere bei tieferen Temperaturen trennen, ohne dass man eine Verlängerung der absoluten Retentionswerte und eine Verflachung der Elutionspeaks in Kauf nehmen muss.

Die auf dem Gebiet der Fettchemie hauptsächlich eingesetzten Polyester-Liquid-Phasen sind Polykondensationsprodukte zwischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit einer Kohlenstoffkette von 4–10 C-Atomen und kurzkettigen mehrwertigen Alkoholen wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propan-1,3-diol und Butan-1,4-diol. Für Spezialzwecke kommen auch solche mit aromatischen Disäurekomponenten zum Einsatz, wie Äthylenglykol-isophthalat-polyester.

Die Polarität der Polyesterphasen ist abhängig vom Verhältnis der Anzahl der Methylengruppen zur Anzahl der Estergruppen im Kondensationsprodukt. Je mehr Estergruppen vorhanden sind, desto stärker wird die Polarität der Liquidphase. Die Trennung der gesättigten von kettengleichen ungesättigten Fettsäuremethylestern gelingt nach unserer Erfahrung mit bei +20° flüssigem Äthylenglykol-succinat-polyester^{1,*}, als einer der polarsten rein aliphatischen Polyester-flüssigkeiten am besten. Gleiches gilt auch für die Analyse der Acetate kettengleicher gesättigter und ungesättigter Fettalkohole. Mit der flüssigen Succinat-polyesterphase lassen sich die Paare Stearinsäuremethylester–Ölsäuremethylester sowie Stearylacetat–Oleylacetat an 4 m langen gepackten Säulen gaschromatographisch völlig auftrennen. Dies gelingt aber mit den analogen schwächeren polaren Äthylenglykol-polyestern der Adipinsäure und Korksäure nicht mehr vollständig, und mit dem der Sebazinsäure ist der Trenneffekt noch weit ungünstiger.

An allen Polyesterphasen hingegen lassen sich die Homologen der schwächeren polaren aliphatischen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Ester der Fettsäuren und der Fettalkohole) sehr glatt qualitativ und quantitativ analysieren. Die Trennung der Homologen der längerkettigen Alkohole in unverestertem Zustand untereinander und von kettengleichen ungesättigten ist aber selbst an stärkeren polaren Polyester-säulen recht unvollständig und die Peaks zeigen erhebliches "tailing", so dass die

* Wird erhalten durch Umesterung von Bernsteinsäuredimethylester mit überschüssigem Äthylenglykol in Gegenwart von Bernsteinsäure.

quantitative Auswertung mit recht grossen Fehlern behaftet bzw. vollkommen unmöglich ist.

HOFMANN UND STRUPPE² versuchten, die *n*-Alkohole mit 10 bis 20 C-Atomen an gepackten "Reoplex-400"-Säulen zu trennen. Nach den Angaben der Verfasser wurde keine befriedigende Auftrennung trotz Variierung aller gaschromatographischen Bedingungen erreicht. Die Retentionswerte waren sehr gross und die Peaks wurden sehr flach und unsymmetrisch erhalten.

Versuche von uns, Alkohole mit der stark polaren flüssigen Äthylenglykol-succinat-polyesterphase zu trennen, scheiterten praktisch an den gleichen Schwierigkeiten. Die Retentionszeiten waren ebenfalls sehr lang und die Elutionskurven zeigten ähnlich starke "tailing".

ACKMAN UND SIPOS³ analysierten die unveresterten kurzkettigen Carbonsäuren mit recht gutem Erfolg an gepackten Trennsäulen. Als Verteilungsflüssigkeit benutzten die Autoren das Polymerengemisch von Ketosebazinsäuren auf Chromosorb W bzw. auf dem inaktiven Träger Gas-Pack F.

Wir testeten zur gleichen Zeit Polyesterphasen, deren Säurekomponenten aus Ketodicarbonsäuren bestanden, auf ihre Trennwirkung für unveresterte aliphatische Alkoholgemische. Durch den Einbau der polaren Ketogruppe in den Polyester wurde die Trennleistung für Alkohole erheblich verbessert, die absoluten Retentionszeiten verkürzt und die Elutionspeaks in symmetrischen Kurven erhalten. Nach den Trennergebnissen mit Äthylenglykol- γ -ketopimelat-polyester als Verteilungsphase muss der Ketogruppe ein entscheidender Einfluss für die Auftrennung von Substanzen zugeschrieben werden, die ein leicht protonisierbares Wasserstoffatom an Sauerstoff gebunden enthalten und über Wasserstoffbrücken stark assoziierten.

EXPERIMENTELLES

1. Äthylenglykol- γ -ketopimelat-polyester

Ketodisäuren mit einer Kohlenstoffkette von weniger als 7 C-Atomen entzogen sich einer Polyveresterung mit Äthylenglykol. Sowohl bei der durch Säuren katalysierten Veresterung als auch bei neutralen Umesterungsreaktionen spalteten diese Dicarbonsäuren als α - bzw. β -Ketosäuren Kohlendioxid ab. Es resultierten hierbei niedrig molekulare und teilweise unübersichtliche Reaktionsprodukte. Die γ -Ketopimelinsäure hingegen liess sich sehr glatt mit Glykol verestern. Beide Komponenten reagierten miteinander in molaren Mengenverhältnissen unter Abspaltung von 2 Molen Wasser. Die Herstellung des Polyesters konnte praktisch auf die gleiche Art erfolgen wie sie von JAMES⁴ für Succinat- und Adipat-polyester mitgeteilt wurde.

In einem 3-Halskolben mit Innenthermometer wird unter Reinststickstoffatmosphäre 1 Mol γ -Ketopimelinsäure⁵ mit 1.05 Molen Äthylenglykol (wasserfrei, frisch destilliert) und 10 mg Toluolsulfonsäure innerhalb einer Stunde auf 180° erhitzt. Man lässt bei dieser Temperatur 2 St. weiterreagieren. Es destillieren hierbei etwa 36 g Wasser ab. Unter Anlegen von Wasserstrahlvakuum zieht man anschliessend den Überschuss an Glykol ab und steigert die Temperatur auf 200°. Nach weiteren 2 St. wird das Reaktionsgut bei angelegtem Vakuum und Schutzgaseinleiten erkalten gelassen.

Wir erhielten so in fast theoretischer Ausbeute einen schwach gelblich ge-

färbten Polyester als sirupöse Flüssigkeit, die nach mehreren Wochen Stehen bei einer Temperatur von 0° nicht erstarrte. Der Polyester war leicht löslich in Chloroform und Essigester. Mittels U.R.-Analyse konnte im Polyester die freie Ketogruppe nachgewiesen werden.

2. Apparatur

Zu allen gaschromatographischen Analysen wurden von uns zwei Eigenbaugeräte verwandt. Die Temperaturkonstanz der Luftthermostaten betrug bei Temperaturen oberhalb $200^\circ \pm 0.2^\circ$. Als Detektoren wurden Teilstrom-Wärmeleitfähigkeitsmesszellen benutzt, die im Institut für Verfahrenstechnik der Organischen Chemie der DAW zu Berlin entwickelt wurden⁶ (industriell gefertigt von Firma Zimmermann, Leipzig). Sie waren mit den hängenden Trennsäulen aus Elektrolytkupfer (Durchmesser 6 mm) im senkrecht stehenden Thermostaten eingebaut. Das Dosiersystem liess sich über einen Regeltransformator bis zu 500° stufenlos beheizen. Es besass eine so grosse Wärmekapazität, dass eine momentane Verdampfung der Analysengemische gewährleistet war. Die Temperatur des Systems lag bei allen von uns durchgeführten Analysen etwa 50° über den Siedepunkten der Einzelsubstanzen bzw. denen der höchstsiedenden Komponenten bei Gemischen. Die Dosierung erfolgte mit einer Präzisionsdosierspritze, die bei festen Substanzen vorgeheizt war. Als Registriergerät verwendeten wir Kompensationsbandschreiber der Messgeräte- und Armaturenwerke "Karl Marx", Magdeburg-Buckau. Sie hatten einen Messbereich von 0–2.0 mV.

Die Trägermaterialien für die Flüssigphase bestanden aus Sterchamol (Merck) mit einer Korngrösse von 0.25–0.3 mm bzw. Celite C 29924 (Johns Mansville). 100 g Träger wurden jeweils mit 30 g des Ketopolyesters, der in Chloroform gelöst war, imprägniert und das Lösungsmittel im vorgeheizten und getrockneten Reinststoffstrom verdampft und anschliessend noch 5 St. lang unter weiterem Durchleiten des Inertgases auf 200° erhitzt und erkalten gelassen.

20 g vorstehend beschriebener Phase zeigten in einem Quarzrohr nach 20-stündigem Durchleiten bei 216° von 8 l Wasserstoffgas pro Stunde praktisch keinen Gewichtsverlust.

3. Trennung der Methylester von Fettsäuren

Für die Testung der Ketosäurepolyesterphase wurden von uns gaschromatographisch reine Methylester, die zum grössten Teil Syntheseprodukte darstellten, eingesetzt. Die Säulen wurden vor den quantitativen Messungen mehrmals mit den eingesetzten Estergemischen gesättigt. Fig. 1 zeigt die Trennung eines Modellgemisches der Methylester der gesättigten *n*-Fettsäuren mit einem Kettenlängenbereich von 9–20 Kohlenstoffatomen bei einer Temperatur von 216° an einer 4 m Säule. Die Retentionszeiten waren wesentlich kürzer als die bei vergleichbaren 4 m Reoplex-400- oder Succinatpolyestersäulen. Die Auftrennung in die einzelnen Komponenten entsprach etwa der der obigen Phase. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte planimetrisch und nach der Methode $\text{Peakhöhe} \times \text{mittlere Peakbreite}$. Infolge der guten Symmetrie der Verteilungskurven ergaben beide quantitativen Methoden nach Tabelle I übereinstimmende Werte. In der gleichen Tabelle sind die Werte eines Modellgemisches der Methylester der geradzahigen *n*-Fettsäuren und der 3 ungesättigten C_{18} -Fettsäuren enthalten. Fig. 2 enthält das Chromato-

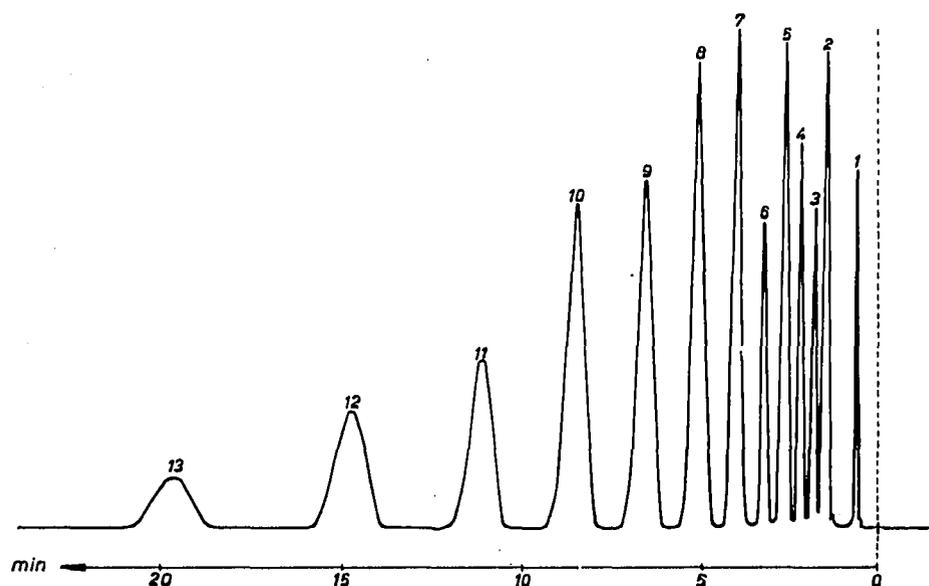


Fig. 1. Methylester der gesättigten Fettsäuren. Temperatur 216° ; Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 9.1 l/Std. 1 = Diäthyläther; 2 = C_9 ; 3 = C_{10} ; 4 = C_{11} ; 5 = C_{12} ; 6 = C_{13} ; 7 = C_{14} ; 8 = C_{15} ; 9 = C_{16} ; 10 = C_{17} ; 11 = C_{18} ; 12 = C_{19} ; 13 = C_{20} .

gramm eines Gemisches der *n*-Fettsäuremethylester in einem Kettenbereich von C_8 – C_{18} mit Ölsäure-, Linolsäure- und Linolensäuremethylestern. An der Ketopolyestersäule wurden Stearinsäure- und Ölsäureester ebenfalls wie an mittelpolaren Polyestersäulen nicht völlig aufgetrennt. Nach Fig. 3 verlief die Trennung der kürzeren gesättigten Fettsäureester von den kettengleichen Monoenfettsäureestern

TABELLE I

n-MONOCARBONSÄURE-METHYLESTER

Säure- methylester	Ein- waage (Gew. %)	Gefunden		Gefunden mit Planimeter	Ein- waage (Gew. %)	Gefunden		Gefunden mit Planimeter		
		Höhe $\times \frac{1}{2}$ Peakbreite				Höhe $\times \frac{1}{2}$ Peakbreite				
C_8	2.8	2.5	2.7	2.8	2.7	4.7	4.2	4.5	4.3	4.4
C_9	3.9	3.8	4.0	3.8	3.8					
C_{10}	5.2	5.4	5.4	5.3	5.4	8.0	8.1	7.9	7.9	8.0
C_{11}	5.7	5.8	5.5	5.9	5.6					
C_{12}	7.3	7.0	6.9	7.2	6.9	7.3	7.6	7.6	7.5	7.5
C_{13}	4.9	5.3	5.2	5.2	5.2					
C_{14}	10.2	10.6	10.6	10.6	10.5	8.6	9.0	8.6	8.8	8.5
C_{15}	8.6	8.7	8.9	8.6	8.8					
C_{16}	11.5	11.2	11.1	11.3	11.3	12.1	12.2	12.4	12.1	12.6
C_{17}	9.7	9.9	10.1	9.9	10.2					
C_{18}	10.9	10.6	10.5	10.5	10.6	13.5	14.5	14.3	14.6	14.2
C_{19}	8.6	8.8	8.4	8.7	8.4					
C_{20}	10.7	10.4	10.7	10.8	10.6					
$C_{18}^=$						18.2	17.1	17.0	17.6	17.2
$C_{18}^==$						16.9	17.1	17.0	17.6	17.2
$C_{18}^===$						10.7	9.6	10.3	9.7	10.2

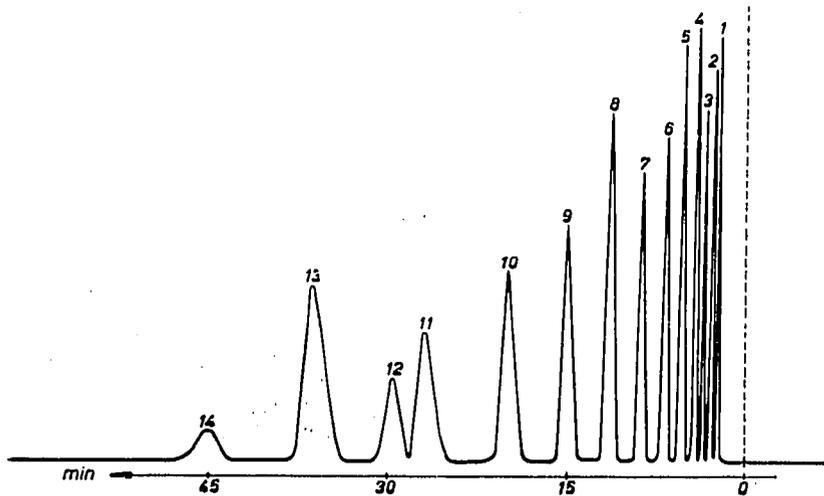


Fig. 2. Methylester der gesättigten Fettsäuren. Temperatur 200° ; Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 6.2 l/Std. 1 = C_8 ; 2 = C_9 ; 3 = C_{10} ; 4 = C_{11} ; 5 = C_{12} ; 6 = C_{13} ; 7 = C_{14} ; 8 = C_{15} ; 9 = C_{16} ; 10 = C_{17} ; 11 = C_{18} ; 12 = Ölsäuremethylester; 13 = Linolsäuremethylester; 14 = Linolensäuremethylester.

infolge der grösseren Polaritätsunterschiede weit günstiger. Die quantitative Auswertung nach Tabelle II ergab recht befriedigende Ergebnisse.

Nach den günstigen Trennergebnissen mit unveresterten Alkoholen, die später beschrieben werden, beschickten wir die Trennsäule mit Rizinolsäuremethylester mit unveresteter Hydroxylgruppe und anschliessend mit dem Hydrierungsprodukt obigen Esters der 12-Hydroxystearinsäure. Die Retentionszeit des letzteren war nur wenig kürzer als die des ersteren. Das Gemisch beider konnte praktisch nicht getrennt werden. Nach Sättigung der Säule erschien der Rizinolester in der Registrierkurve als sehr symmetrischer Peak. Die quantitative Auswertung ergab, dass die vom

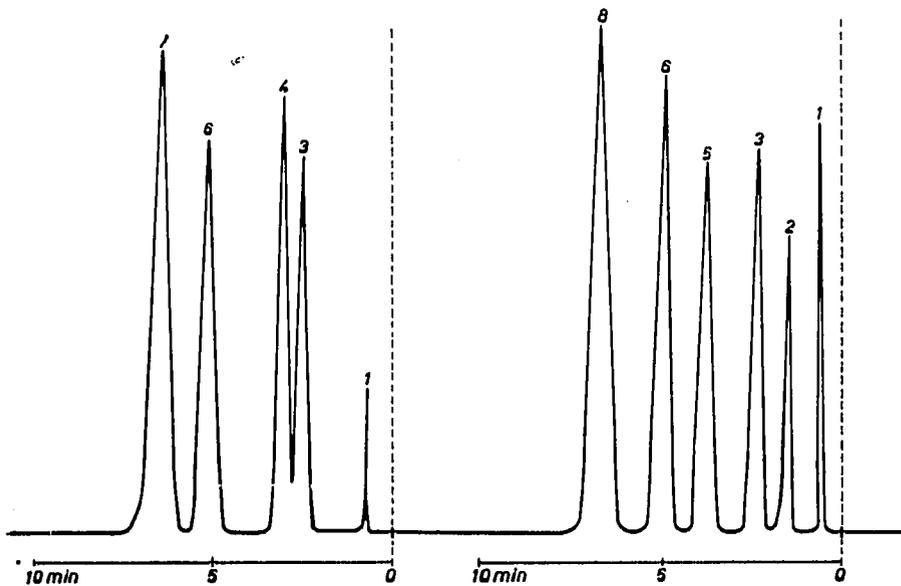


Fig. 3. Fettsäuremethylester. Temperatur 200° ; Säulenlänge 2 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 3.3 l/Std. 1 = Diäthyläther; 2 = Capron-; 3 = Capryl-; 4 = Octen-4,5-; 5 = Caprin-; 6 = Undecan-; 7 = Undecen-10,11-; 8 = Laurin-säure.

TABELLE II

METHYLESTER *n*-FETTSÄURE

Fettsäure- methylester	Einwaage Gefunden									
	(Gew. %)	(Gew. %)								
C ₆				6.2	5.8	6.5				
C ₇				10.1	10.0	10.4	5.2	5.7	4.9	
C ₈	12.8	13.5	13.8	9.3	8.6	8.4	10.1	9.3	9.9	
C ₈ ⁼	17.3	16.4	16.6	15.7	16.3	16.1	9.3	10.2	10.0	
C ₉				4.1	3.9	4.3				
C ₁₀				16.2	16.6	16.9	6.5	7.1	6.9	
C ₁₁	26.5	27.5	27.0	12.9	13.7	13.9	14.3	14.8	13.3	
C ₁₁ ⁼	43.4	42.6	42.6	25.5	25.1	23.5	6.2	5.1	7.1	
C ₁₂							13.8	13.8	13.6	
C ₁₃							20.4	20.6	21.0	
C ₁₄							14.2	13.4	13.3	

Schreiber umschriebenen Peakflächen direkt proportional den dosierten Mengen waren. Fig. 4 zeigt den Kurvenzug eines Testgemisches der Methylester der geradzahligen *n*-Fettsäuren von C₁₄-C₂₂, C₁₈⁼, C₁₈⁼⁼, C₁₈⁼⁼⁼ und der Rizinusäure. Die Auswertung von 2 Gemischen ist in den vorderen beiden Spalten der Tabelle III enthalten. Die quantitativen Werte lagen auch bei diesen Gemischen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen der GC-Analyse. Fig. 5 zeigt das Chromatogramm eines mit Methanol unter Zusatz von wenig Alkali umgeesterten Chin. Rizinusöles. Wir esterten nach dieser Methode mehrere Rizinusöle verschiedener Herkunft um und analysierten sie direkt gaschromatographisch. In Tabelle III sind die %-Gehalte der im Chin. Rizinusöl enthaltenen Fettsäuren angeführt. Die von uns erhaltenen Ergebnisse stimmten im wesentlichen mit denen von BINDER, APPLEWHITE, KOHLER UND GOLDBLATT⁷ überein (über diese Arbeiten von uns wird an einer anderen Stelle im

TABELLE III

n-FETTSÄUREMETHYLESTER UND RIZINOLSÄUREMETHYLESTER

Fettsäure- methylester	Ein- Gefunden		Ein- Gefunden		Ein- Gefunden		Ein- Gefunden		Rizinus- öl mit Metha- nol und Na um- geestert (Gew. %)
	waage (Gew. %)	(Gew. %)							
C ₁₂	2.0	2.3	1.9	6.2	5.9	6.5	3.6	3.2	3.8
C ₁₄	1.6	1.7	1.4	5.3	5.8	5.7	7.1	7.6	7.2
C ₁₆	3.2	3.6	3.0	6.1	6.6	6.0	5.4	5.0	5.8
C ₁₆ ⁼	0.9	0.7	1.0	1.9	1.5	2.1			1.1
C ₁₈	1.7	1.6	2.0	8.2	7.8	8.3	3.6	2.9	3.2
C ₁₈ ⁼	3.2	3.8	3.6	10.0	9.3	9.7	4.5	5.6	4.9
C ₁₈ ⁼ ⁼	4.8	5.2	4.5	16.7	17.4	17.2	2.9	2.7	3.3
C ₁₈ ⁼ ⁼ ⁼	1.3	0.9	0.9	6.3	5.7	5.6	3.8	4.1	3.4
C ₂₀	1.8	1.5	1.7	6.9	6.8	7.3	7.2	6.7	6.9
C ₂₂	2.1	2.7	2.7	8.5	9.2	9.6	3.1	3.9	3.8
C ₁₈ ⁼ OH	77.4	75.0	77.3	23.9	24.0	22.0	58.8	58.3	57.7

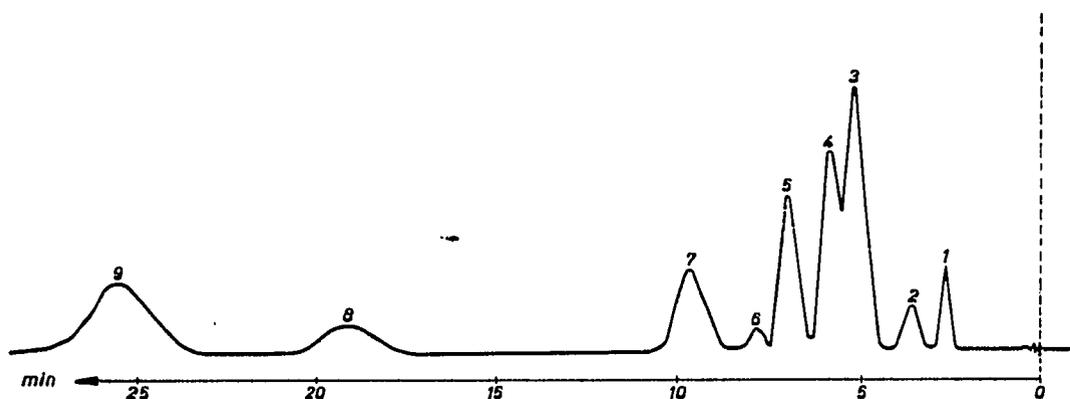


Fig. 4. Fettsäuremethylester. Temperatur 200° ; Säulenlänge 2 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppgas H_2 11.6 l/Std. 1 = Myristin-; 2 = Palmitin-; 3 = Stearin-; 4 = Öl-; 5 = Linol-; 6 = Linolen-; 7 = Arachin-; 8 = Behen-; 9 = Rizinolsäuremethylester.

Zusammenhang mit der *Alkalisplaltung* der Rizinolsäure berichtet werden). Zur quantitativen Auswertung letzterer Chromatogramme, die mittels Leitfähigkeitsmesszellendetektion gewonnen wurden, mussten unbedingt Testchromatogramme mit eingewogenen Gemischen angefertigt werden, da sich die von gleichen Gewichtsmengen Fettsäure- und Rizinolsäuremethylester als Nichthomologe erhaltenen Bergflächen wesentlich unterschieden.

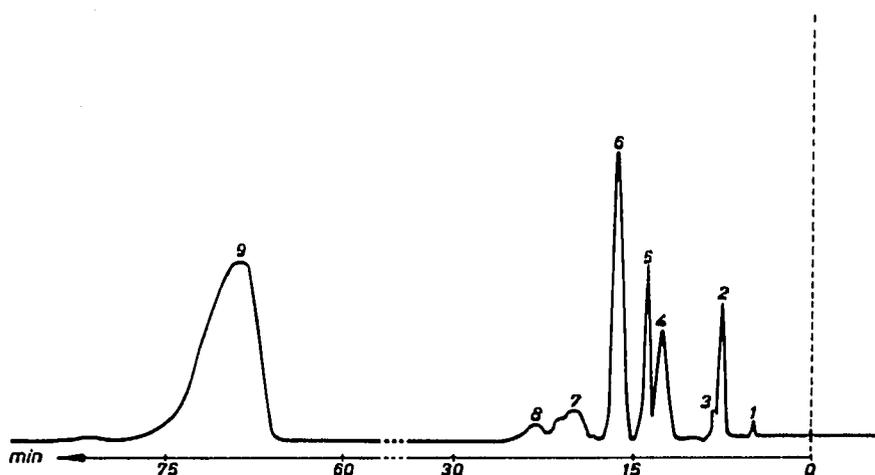


Fig. 5. Mit Methanol umgeestertes Rizinusöl. Temperatur 212° ; Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppgas H_2 8.8 l/Std. 1–8 E = 1:1; 9 E = 1:5 (E = Empfindlichkeit). 1 = Myristinsäure; 2 = Palmitinsäure; 3 = Palmitoleinsäure; 4 = Stearinsäure; 5 = Ölsäure; 6 = Linolsäure; 7 = Linolensäure; 8 = Arachinsäure; 9 = Rizinolsäure; alle als Methylester.

4. Dicarbonsäuren

Die Dicarbonsäuren wurden zur Trennung an der Ketosäurepolyestersäule ebenfalls in die Dimethylester übergeführt. Fig. 6 zeigt ein Chromatogramm der veresterten Homologen der Dicarbonsäuren im Kettenlängenbereich von C_4 bis C_{12} und die Tabelle IV zeigt die quantitative Auswertung zweier eingewogener Testgemische C_4 – C_{10} und C_{12} sowie der geradzahigen Dicarbonsäuren C_4 – C_{12} . Die Trennung war vollständig. Die einzelnen Komponenten wurden in symmetrischen Kurven-

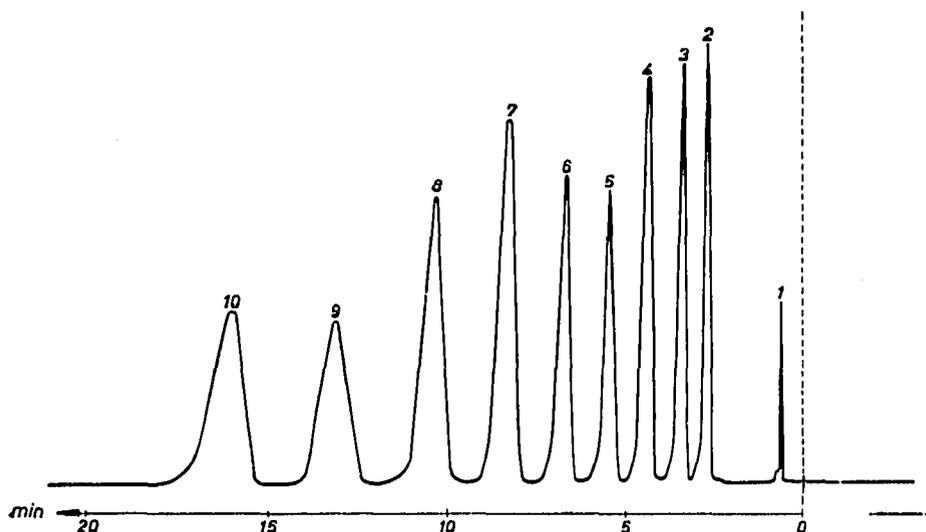


Fig. 6. Methyl ester der gesättigten Dicarbonsäuren. Temperatur 216°; Säulenlänge 4 m, ϕ 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schlep gas H_2 9.7 l/Std. 1 = Diäthyläther; 2 = C_4 ; 3 = C_5 ; 4 = C_6 ; 5 = C_7 ; 6 = C_8 ; 7 = C_9 ; 8 = C_{10} ; 9 = C_{11} ; 10 = C_{12} .

TABELLE IV

n-DICARBONSÄURE-DIMETHYLESTER

Disäure- dimethylester	Einwaage (Gew. %)	Gefunden Höhe $\times \frac{1}{2}$ Peakbreite	Gefunden mit Plani- meter	Einwaage (Gew. %)	Gefunden Höhe $\times \frac{1}{2}$ Peakbreite	Gefunden mit Plani- meter
C_4	7.6	7.4	7.1	7.3	8.0	8.1
C_5	9.4	9.8	9.6	9.7	9.3	8.3
C_6	12.1	12.6	12.5	12.4	11.9	17.8
C_7	8.7	9.2	8.9	8.8	9.1	16.9
C_8	11.1	10.7	10.6	10.9	11.0	25.0
C_9	18.3	17.8	18.0	17.8	17.9	24.8
C_{10}	17.1	16.4	17.3	17.5	18.0	25.9
C_{12}	15.7	15.1	16.0	15.6	14.8	23.2

zügen eluiert und liessen sich einfach nach der Methode Peakhöhe \times mittlere Breite auswerten.

5. Acetate der Fettalkohole

Die Acetate der länger-kettigen Alkohole verhielten sich analog wie die Fettsäuremethylester. Am schlechtesten war auf unserem γ -Ketosäurepolyester die Trennung Stearylacetat von Oleylacetat. Die kürzeren, kettengleichen, gesättigten und ungesättigten Alkoholacetate wurden hingegen recht gut aufgetrennt. Fig. 7 ist das aufgenommene Chromatogramm eines Modellgemisches der Acetate der gesättigten Fettalkohole mit 10–20 Kohlenstoffatomen. Im vorderen Teil der Tabelle V ist die quantitative Auswertung enthalten. Nach beiden Auswertungsmethoden wurde eine befriedigende Übereinstimmung mit den Werten der Testgemische gefunden. Fig. 8 zeigt das Gemisch der geradzahigen Alkoholacetate C_{10} – C_{20} mit den

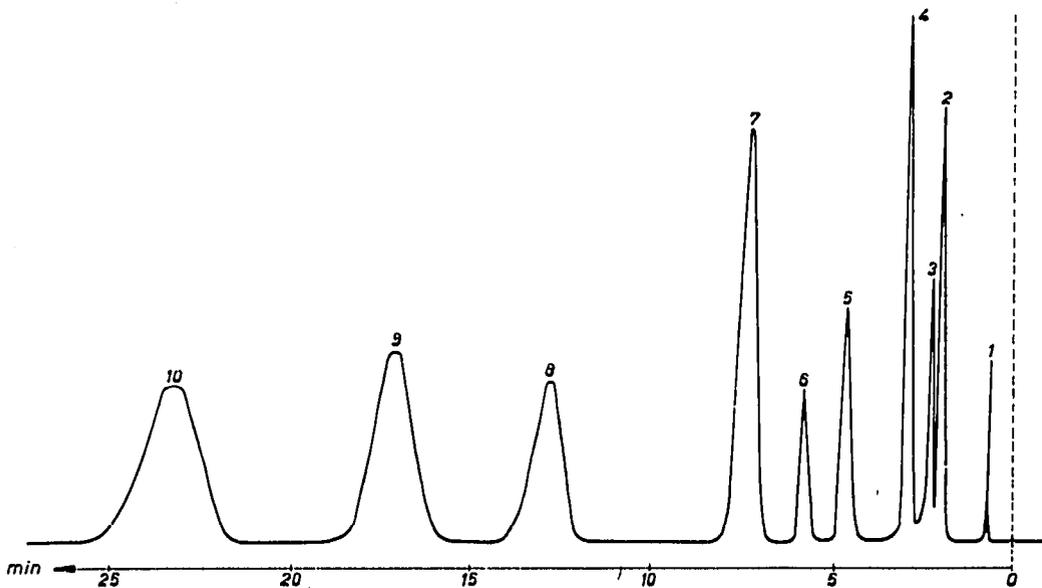


Fig. 7. Acetate der *n*-Alkohole. Temperatur 216°; Säulenlänge 4 m, ϕ 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 9.8 l/Std. 1 = Diäthyläther; 2 = Decanol; 3 = Undecanol; 4 = Dodecanol; 5 = Tetradecanol; 6 = Pentadecanol; 7 = Hexadecanol; 8 = Octadecanol; 9 = Nonadecanol; 10 = Eikosanol.

Acetaten von Palmitoleylalkohol, Oleylalkohol, Linolylalkohol und Linolenylalkohol, und im hinteren Teil der Tabelle V ist die quantitative Auswertung eines Modellgemisches der gleichen Acetate enthalten. Obwohl die gesättigten und ungesättigten kettengleichen Verbindungen nicht völlig aufgetrennt wurden, war die quantitative Auswertung noch recht befriedigend.

TABELLE V

ACETATE DER *n*-ALKOHOLE

Acetat des Alkohols	Einwaage (Gew. %)	Gefunden Höhe $\times 1/2$ (Breite)	Gefunden mit Planimeter	Einwaage (Gew. %)	Gefunden Höhe $\times 1/2$ (Breite)	Gefunden mit Planimeter
C_{10}	3.1	3.3	2.9	3.0	3.0	3.2
C_{11}	2.0	2.4	2.6	2.5	2.5	3.0
C_{12}	7.1	6.9	6.6	6.8	6.8	3.4
C_{14}	5.3	5.7	5.1	5.7	5.3	5.8
C_{16}	3.9	4.2	4.5	4.1	4.6	?
C_{16}	18.9	18.1	19.3	18.0	19.1	12.5
$C_{16}^=$						12.0
$C_{16}^=$						12.1
$C_{16}^=$						11.9
$C_{16}^=$						12.1
C_{18}	15.6	16.2	15.8	16.0	15.4	5.7
$C_{18}^=$						5.2
$C_{18}^=$						5.0
$C_{18}^=$						5.1
$C_{18}^=$						5.2
$C_{18}^=$						9.9
$C_{18}^=$						8.8
$C_{18}^=$						9.3
$C_{18}^=$						9.2
$C_{18}^=$						9.5
$C_{18}^=$						13.7
$C_{18}^=$						14.6
$C_{18}^=$						12.9
$C_{18}^=$						14.8
$C_{18}^=$						13.1
$C_{18}^=$						9.5
$C_{18}^=$						9.9
$C_{18}^=$						10.4
$C_{18}^=$						10.0
$C_{18}^=$						10.6
$C_{18}^=$						10.2
$C_{18}^=$						10.9
$C_{18}^=$						10.1
$C_{18}^=$						10.8
$C_{18}^=$						10.6
C_{19}	20.2	19.1	20.5	20.7	20.3	
C_{20}	23.9	24.1	22.7	23.1	23.0	
						26.5
						26.0
						27.2
						25.2
						25.8

6. Freie Fettalkohole

Die Trennung der niederen Alkohole war schon oft Gegenstand gaschromatographischer Untersuchungen. Es soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen

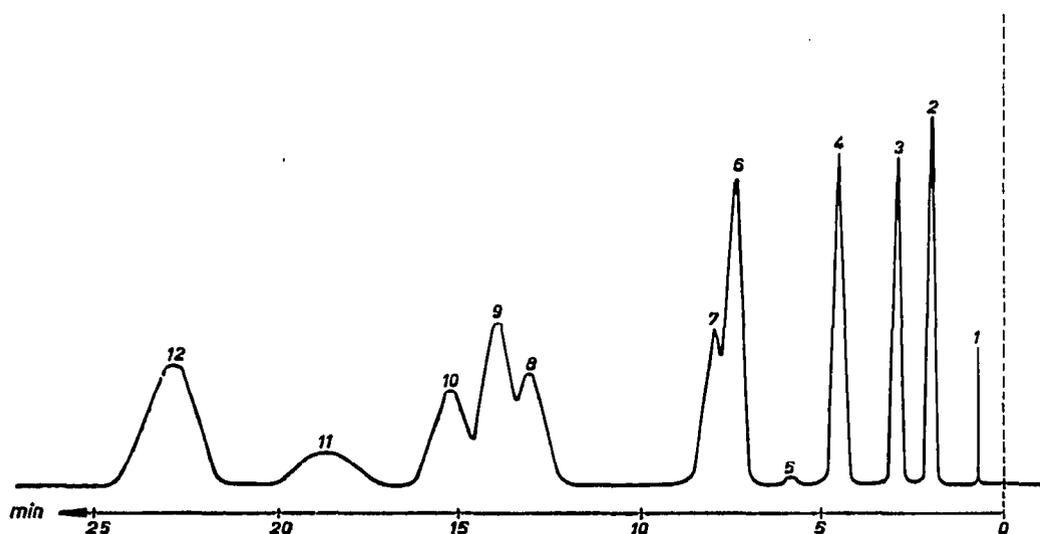


Fig. 8. Acetate der *n*-Alkohole. Temperatur 216°; Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 9.8 l/Std. 1 = Diäthyläther; 2 = Decanol; 3 = Laurylalkohol; 4 = Myristinalkohol; 5 = Pentadecanol; 6 = Palmitylalkohol; 7 = Palmitoleylalkohol; 8 = Stearylalkohol; 9 = Oleylalkohol; 10 = Linolylalkohol; 11 = Linolenylalkohol; 12 = Arachylalkohol.

und lediglich erwähnt werden, dass sich mit unserer Verteilungsphase die mittleren kettengleichen gesättigten und ungesättigten Alkohole recht gut voneinander trennen liessen. Wie bei allen anderen polaren Phasen traten die gesättigten zuerst aus der Säule aus. An einer 4 m Säule erhielten wir bei 100° eine vollkommene Trennung von Hexan-1-ol und 5,6-Hexen-1-ol und ebenfalls der beiden analogen Alkohole der Kettenlänge C_8 bei 130°. Die Peaks waren völlig symmetrisch und zeigten im Gegensatz zu den Elutionskurven in Chromatogrammen an den stärksten polaren unsubstituierten Polyestern praktisch kein "tailing".

Mit unserer Liquid-Phase gelang jedoch keine restlose Auftrennung der 4 Stellungsisomeren Octanole. Die Trennung der 3 Alkohole Octan-1-ol, Octan-2-ol und Octan-3-ol voneinander war vollständig, bei einer Säulenlänge von 4 m und einer Temperatur von 120°. Trotz Variierung von Temperatur, Säulenlänge und Casflussgeschwindigkeit verliefen die Trennungen von Octan-3-ol und Octan-4-ol nicht restlos.

Die Retentionszeit lag am kürzesten bei 4-Stellung der Hydroxylgruppe. Der grösste Retentionsunterschied war zwischen Octan-1-ol und Octan-2-ol zu beobachten und führte so zur vollständigen Isolierung. Unter vergleichbaren Bedingungen gelang die Trennung dieser drei Alkohole an allen anderen von uns eingesetzten Polyesterphasen nicht ausreichend. Die Retentionszeiten waren wesentlich länger, während sich die Retentionszeitdifferenz zwischen Octan-1-ol und Octan-2-ol auf die knappe Hälfte verkürzte. Hinzu kam noch der schon erwähnte starke "tailing"-Effekt der Elutionskurvenzüge. Die günstige Trennleistung der Äthylenglykol- γ -ketopimalet-polyesterphase für diese Alkohole ist nach unserer Ansicht auf die starke Dipolwechselwirkung der Hydroxylgruppe des primären Alkohols mit der der freien Ketogruppe des Polyesters zurückzuführen.

Durch die Methylgruppe des Octan-2-ol erfolgt eine wesentliche Abschwächung des Dipol-Dipol-Effektes durch Abschirmung. Diese verstärkt sich dann weit weniger,

wenn die Hydroxylgruppe weiter ins Innere des Moleküls rückt und der abschirmende aliphatische Rest länger wird. Hierdurch werden die Retentionswerte der Octan-3,4-ole immer ähnlicher, es erfolgt keine restlose Auftrennung mehr unter unseren Bedingungen.

Dieser Abschirmungseffekt wurde auch von SCHOMBURG⁸ beschrieben bei der gaschromatographischen Analyse von Fettsäuremethylestern, die alle die gleiche Kettenlänge besaßen und in denen die Estergruppen an verschiedenen Stellen sich befanden. Durch die grössere Trennleistung der vom Verfasser verwandten Kapillarsäulen erfolgte eine wesentliche bessere Auftrennung der Gemische. Der grösste Retentionszeitunterschied war nach dem genannten Autor auch bei diesen Verbindungen zwischen der 1- und 2-Stellung der Estergruppe zu beobachten.

Die Liquid-Phase bewährte sich gut bei der Trennung länger- und langkettiger Fettalkohole. Letztere wurden von uns gewonnen durch Reduktion mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ von G.C.-reinen Fettsäureestern. Fig. 9 zeigt die Elutionskurven eines Modellgemisches der primären *n*-Alkohole mit 11, 12, 14, 15, 16, 18, 19 und 20 C-Atomen und die Fig. 10 die eines Modellgemisches, wie wir es zur Auswertung der Chromatogramme von Ocenolen verwenden. Fig. 11 wurde erhalten bei der gaschromatographischen Analyse eines Ocenols, dem zur Erhöhung der Doppelbindungsanzahl Linolylalkohol zugesetzt worden war. Diesem Produkt wurden von uns für die quantitative Auswertung eingewogene Mengen von Pentadecanol und Heptadecanol zugesetzt.

In Tabelle VI sind die quantitativen Ergebnisse von 2 komplexen Alkoholgemischen enthalten. Die Auswertung erfolgte immer bei unveresterten Alkoholen gegen Eichchromatogramme, da wir Wärmeleitfähigkeitsmesszellen als Detektoren verwandten.

Durch verschiedene Versuchsreihen wurde von uns festgestellt, dass die Bedingung von der Proportionalität der Menge zur Bergfläche gut erfüllt ist, wie aus der Tabelle VII zu ersehen ist.

An der Polyesterphase konnten von uns sehr gut die 1,2-Dihydroxypropyl-*n*-alkyläther auf ihre Reinheit geprüft werden. Fig. 12 enthält das Gaschromatogramm

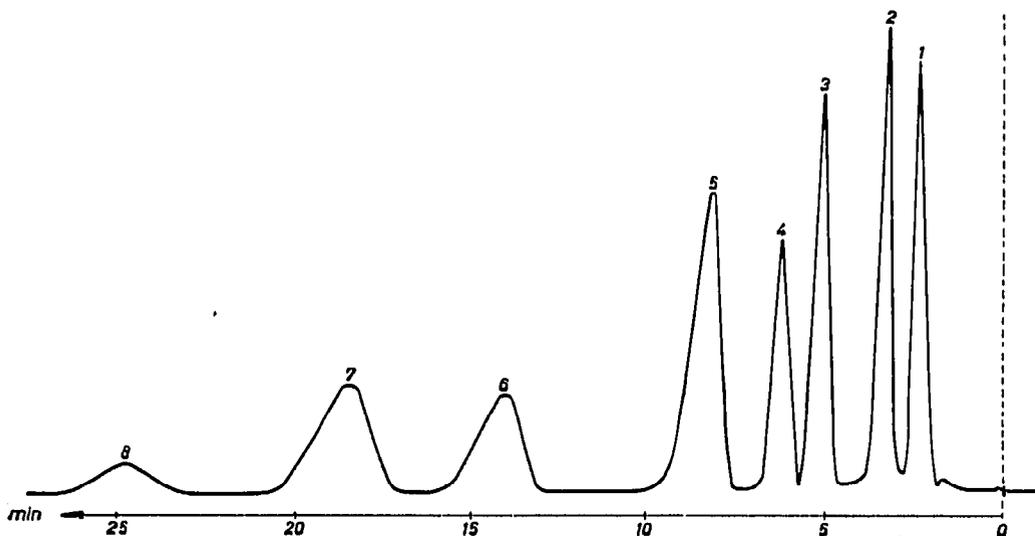


Fig. 9. Gesättigte *n*-Alkohole. Temperatur 211°; Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30% Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 10.8 l/Std. 1 = C_{11} ; 2 = C_{12} ; 3 = C_{14} ; 4 = C_{15} ; 5 = C_{16} ; 6 = C_{18} ; 7 = C_{19} ; 8 = C_{20} .

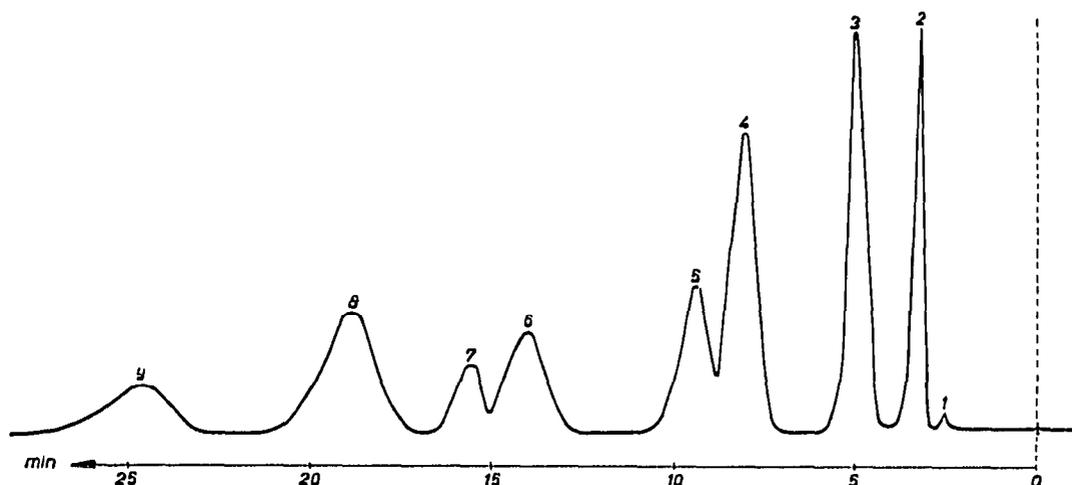


Fig. 10. *n*-Alkohole. Temperatur 211°; Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30 % Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 10.8 l/Std. 1 = Undecanol; 2 = Dodecanol; 3 = Tetradeanol; 4 = Hexadecanol; 5 = 8,9-Hexadecen-1-ol; 6 = Stearylalkohol; 7 = Oeylealkohol; 8 = Linolyalkohol; 9 = Eikosanol.

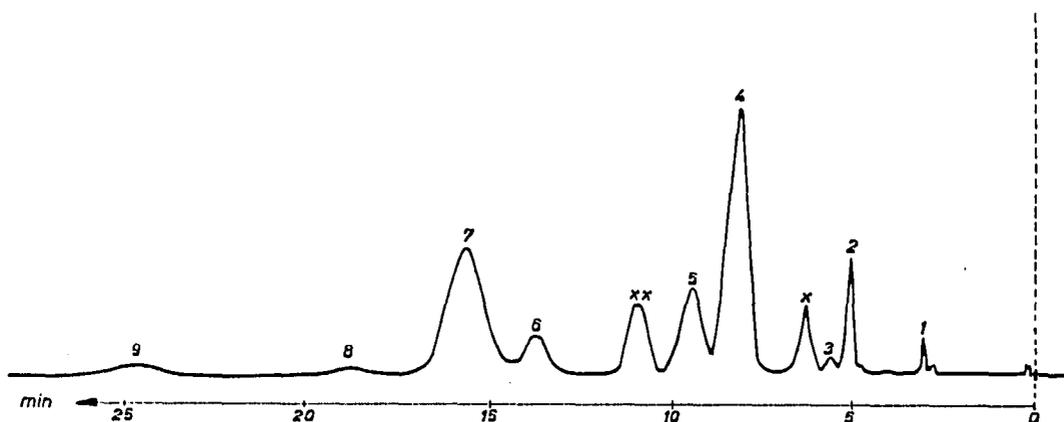


Fig. 11. Gesamtocenol. Temperatur 211°; Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30 % Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 10.8 l/Std. 1 = Dodecanol; 2 = Tetradeanol; 3 = Tetradeceanol; 4 = Hexadecanol; 5 = Hexadecenol; 6 = Stearylalkohol; 7 = Oeylealkohol; 8 = Linolyalkohol; 9 = Eikosanol; x = Testsubstanz Pentadecanol; xx = Testsubstanz Heptadecanol.

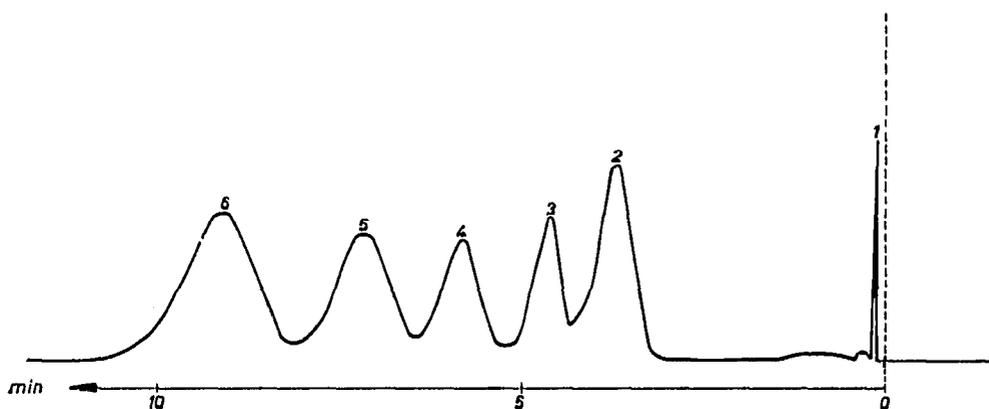


Fig. 12. 1,2-Dihydroxypropyl-*n*-Alkyläther mit *n*-Alkylrest. Temperatur 206°; Säulenlänge 1.58 m, \varnothing 6 mm; Säulenfüllung 30 % Polyester auf Sterchamol; Schleppegas H_2 8.1 l/Std. 1 = Diäthyläther; 2 = octyl; 3 = nonyl; 4 = decyl; 5 = undecyl; 6 = dodecyl als Alkylrest.

TABELLE VI

n-ALKOHOLE

<i>Alkohol</i>	<i>Gefunden</i>		<i>Gefunden</i>		<i>Gefunden</i>		<i>Gefunden</i>		<i>Gefunden</i>	
	<i>Ein- waage (Gew. %)</i>	<i>Höhe × 1/2 Breite</i>	<i>Höhe × 1/2 Breite</i>	<i>mit Planimeter</i>	<i>Höhe × 1/2 Breite</i>					
C ₈	6.1	6.5	6.0	6.4	5.8	2.4	2.0	1.9	2.1	2.0
C ₉	7.0	7.1	6.6	7.2	6.7					
C ₁₀	8.2	8.0	8.7	8.1	8.0	4.7	5.2	5.0	5.1	5.1
C ₁₁	5.9	5.9	5.8	5.8	5.9					
C ₁₂	6.3	6.6	5.9	6.7	6.8	8.1	8.6	8.5	8.7	8.7
C ₁₄	8.9	8.5	8.8	8.3	8.7	5.3	6.2	5.8	6.4	6.0
C ₁₅	11.1	10.7	11.6	10.9	11.7					
C ₁₆	10.9	11.6	11.4	11.4	11.1	18.1	17.4	17.8	17.3	17.8
C ₁₆ ⁼						10.0	9.6	9.0	9.5	9.1
C ₁₈	13.6	13.1	13.0	13.3	13.4	8.2	8.7	9.1	8.5	9.0
C ₁₈ ⁼						16.1	15.1	15.8	15.4	16.0
C ₁₈ ^{= =}						5.5	6.5	6.2	6.6	6.0
C ₁₉	9.7	10.1	9.6	10.0	9.9					
C ₂₀	12.3	11.9	12.6	11.9	11.9	20.6	20.7	20.9	20.4	20.3

der Mischung dieser Substanzen mit den *n*-Alkylresten C₈-C₁₂ und Fig. 13 das Diagramm der Logarithmen der Retentionsvolumina, aufgetragen gegen die Kohlenstoffanzahl. Die von JAMES UND MARTIN⁹ gefundenen Beziehungen gelten auch für die homologe Reihe der Dihydroxypropyl-*n*-alkyläther. Mit dieser chromatographischen Analyse konnten wir den Beweis dafür erbringen, dass nach 3 verschiedenen präparativen Methoden gleiche Produkte entstanden waren und die Verätherung praktisch an der primären Hydroxylgruppe stattgefunden hatte, da die Äther mit den Alkylresten C₈ und C₁₂ aus 1,2-Epoxypropyl-*n*-alkyläthern durch Spaltung des Epoxyringes entstanden waren. Die Epoxy-Äther waren nach dem U.R.-Spektrogramm frei von Hydroxylgruppen.

TABELLE VII

ERHALTENE PEAKFLÄCHE EINER ALKOHOLMENGE *k* × FAKTOR *n*

<i>Alkohol</i>	<i>Faktor n</i>					
	1	2	4	7	10	20
C ₁₁	1	1.95	4.03	6.85	10.48	18.95
C ₁₂	1	2.03	4.06	7.16	9.81	20.13
C ₁₄	1	2.04	3.90	7.12	10.60	21.06
C ₁₅	1	2.02	3.96	6.92	10.12	19.25
C ₁₆	1	1.97	3.88	7.13	9.62	20.38
C ₁₈	1	2.06	4.09	7.21	9.88	19.42
C ₁₈ ⁼	1	1.94	3.91	6.84	10.50	19.67
C ₁₈ ^{= =}	1	1.92	4.11	6.96	10.83	19.98
C ₂₀	1	2.04	4.08	7.10	9.54	20.60
C ₁₈ ^{=OH}	1	1.98	3.91	7.14	9.38	18.72

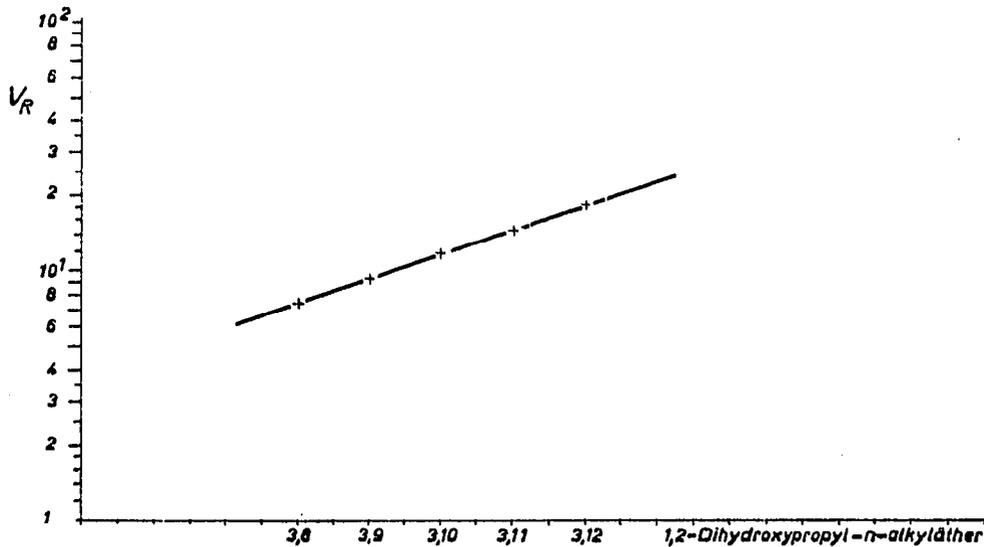


Fig. 13. Log (Retentionsvolumina) der 1,2-Dihydroxypropyl-*n*-Alkyläther gegen Anzahl der Kohlenstoffatome.

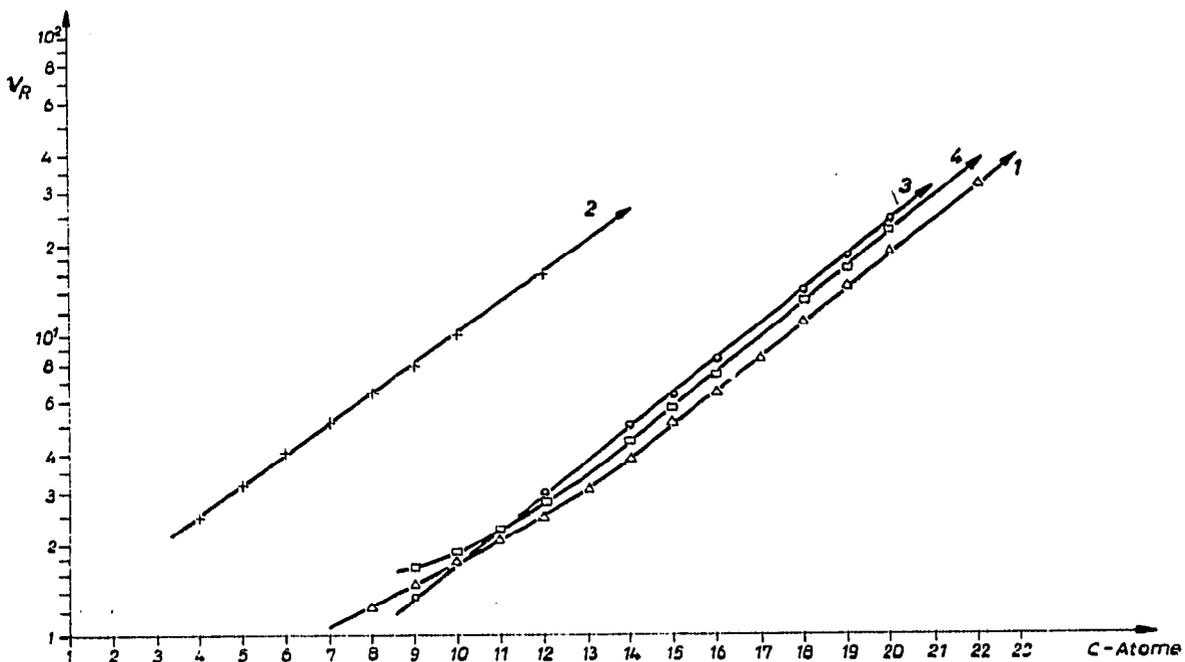


Fig. 14. Log (Retentionsvolumina) gegen Anzahl der Kohlenstoffatome. (C-Atome beziehen sich auf die unveresterten Verbindungen.) 1 = Fettsäuremethylester; 2 = Dicarbonsäuredimethylester; 3 = Fettalkohole; 4 = Fettalkoholacetate.

7. Retentionsvolumina

Die Tabelle VIII enthält die Retentionsvolumina von:

- Methylestern gesättigter und ungesättigter Fettsäuren bei 216° ;
- Dimethylestern der Dicarbonsäuren bei 216° ;
- Acetaten gesättigter und ungesättigter Fettalkohole bei 216° ;
- gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen bei 211° .

LITERATUR

- 1 F. FALK, unveröffentlicht.
- 2 M. HOFMANN UND H. G. STRUPPE, *Chim. Acta Hung.*, 27 (1961) 1, 239.
- 3 R. G. ACKMAN UND J. C. SIPOS, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 337.
- 4 J. JAMES, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 552.
- 5 W. REPPE, *Ann.*, 596 (1955) 158.
- 6 R. KAISER, *Gaschromatographie*, Akademie-Verlag Ges., Leipzig, 1960, S. 105.
- 7 R. G. BINDER, T. H. APPLEWHITE, G. O. KOHLER UND L. A. GOLDBLATT, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39 (1962) 513.
- 8 G. SCHOMBURG, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 168.
- 9 A. T. JAMES UND A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.

J. Chromatog., 17 (1965) 450-465