

GASCHROMATOGRAPHISCHE RETENTIONS DATEN UND STRUKTUR  
CHEMISCHER VERBINDUNGENII. METHYLVERZWEIGUNGEN UND DOPPELBINDUNGEN IN OFFEN-  
KETTIGEN KOHLENWASSERSTOFFEN

GERHARD SCHOMBURG

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Oktober, 1965)

## EINLEITUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, im Anschluss an Teil I<sup>1</sup> über  $\alpha$ -verzweigte Carbonsäureester die Retentionsindices und die  $\Delta I$ -Werte einiger wichtiger Substanzklassen zu messen und aus dem Datenmaterial strukturelle Inkremente abzuleiten, die die Voraussage unbekannter Indexwerte aus der Struktur erlauben und somit die Zuordnung von Chromatogrammen ohne Vergleichssubstanzen ermöglichen.

Wegen der komplexen Natur der intermolekularen Wechselwirkungskräfte ist besonders bei den Kohlenwasserstoffen damit zu rechnen, dass strukturelle Einflüsse auf die Dispersionswechselwirkung, die fast ausschliesslich das Retentionsverhalten der Kohlenwasserstoffe in apolaren Phasen bestimmt, sich nicht voneinander unabhängig auswirken und somit inkrementell erfassen lassen. Die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte vom van der Waals-Typ sind nämlich in starkem Masse von der Geometrie und von der durch diese bestimmten Symmetrie der Ladungsverteilung des Gesamtmoleküls abhängig. Darüber hinaus zeigen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe als Folge der Polarisierung der  $\pi$ -Elektronen in polaren stationären Phasen erhöhte Indexwerte und somit  $\Delta I$ -Werte, deren Bedeutung für die strukturelle Zuordnung allerdings nicht sehr gross ist. Es lassen sich aber auch für die Indexwerte und nicht nur für die  $\Delta I$ -Werte, wie KOVATS gezeigt hat<sup>2,3</sup>, in vielen Fällen Inkremente ableiten, die zur Voraussage unbekannter Indexwerte geeignet sein können. In der vorliegenden Arbeit wurde ein grösseres Datenmaterial zusammengetragen und nach einem früher beschriebenen Verfahren, das zweidimensionaler Natur ist, zur Ableitung solcher Inkremente diskutiert, vgl. SCHOMBURG<sup>4</sup>. Man vergleicht zunächst die Indexwerte zweier strukturell verwandter Verbindungen in einer stationären Phase, die im vorliegenden Fall der Kohlenwasserstoffe vorzugsweise apolar ist, und setzt die beobachtete Indexdifferenz in Relation zu der strukturellen Variation zwischen den beiden Verbindungen. Die Gültigkeit des erhaltenen Inkrements wird dann in verschiedenen C-Zahlbereichen und an Molekülen, die weitere funktionelle Gruppen oder charakteristische Strukturmerkmale enthalten, geprüft. Besonders, wenn die untersuchten Verbindungen funktionelle Gruppen enthalten, die Bindungsmomente oder hohe Polarisierbarkeiten aufweisen, wird das von KOVATS schon ausführlich beschriebene

Verfahren der Interpretation der  $\Delta I$ -Werte nutzbringend angewendet. Hierbei werden die Retentionsdaten einer Verbindung in zwei stationären Phasen verschiedener Polarität bestimmt, von denen eine apolar ist und somit keine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den gelösten Verbindungen liefert.

Das vorstehend beschriebene Verfahren sei am Beispiel der isomeren Phenylalkane erläutert:

Die Indexwerte hängen ab:

1. von der Zahl der Kohlenstoffatome;
2. von der Art der funktionellen Gruppe;
3. von der Position der funktionellen Gruppe im Molekül;
4. von der Geometrie des Moleküls.

Enthält das Molekül z.B. eine Paraffinkette, so wird der Einfluss der Kohlenstoffzahl auf den Retentionsindex durch Subtraktion des Retentionsindex des entsprechenden  $n$ -Paraffins eliminiert:

$$I^A(\text{Substanz}) - I^A(n\text{-Paraffin}) = H^A \quad (A: \text{apolare stationäre Phase})$$

$H^A$  wird der Homomorphiefaktor genannt.  $H^A$ -Faktoren anderer Art werden erhalten, wenn nicht der Index des  $n$ -Paraffins subtrahiert wird, sondern derjenige eines anderen Kohlenstoffgerüsts, z.B. bei verzweigten oder cyclischen Olefinen die entsprechenden gesättigten, verzweigten oder cyclischen Kohlenwasserstoffe. Auf diese Weise kann in erster Näherung der Einfluss eines strukturellen Merkmals auf den Retentionsindex einer isolierten Diskussion unterzogen werden. In zweiter Näherung ist natürlich mit einer Wechselwirkung zwischen den verschiedenen funktionellen Gruppen zu rechnen. Die  $H^A$ - und auch die  $H^P$ -Werte ( $P$ : polare stationäre Phase) sind also in 1. Näherung charakteristisch für eine bestimmte funktionelle Gruppe bzw. strukturelle Eigenheit des Moleküls. Bei den Phenylalkanen findet man z.B. eine starke Abhängigkeit der  $H^A$ -, aber auch der  $H^P$ -Werte von der Stellung der Phenylgruppe in der Paraffinkette. Nur unter Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse in der Umgebung der funktionellen Gruppe kann für diese u.U. ein Indexinkrement ermittelt und benutzt werden. Aus diesem Grunde wird die strukturelle Variation innerhalb des Datenmaterials so durchgeführt, dass bei konstanter C-Zahl die Position der funktionellen Gruppe geändert und anschliessend auf Einflüsse der Kettenlänge auf die erhaltenen Inkremente untersucht wird. Ein ähnliches Verfahren ist auch auf die  $\Delta I$ -Werte anwendbar, um den Einfluss der Position der funktionellen Gruppe und der Kettenlänge auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu untersuchen.

#### Beispiel

*Einfluss der Stellung der funktionellen Gruppe auf  $H$ - und  $\Delta I$ -Werte*

	$H^{Ap}$	$\Delta I(Ap-OS 138)$
1-Phenyldekan.	694	158
2-Phenyldekan	616	149
3-Phenyldekan	573	137
4-Phenyldekan	550	134
5-Phenyldekan	537	133

Die  $H^{Ap}$ -Werte spiegeln die Veränderung der Symmetrie der Ladungsverteilung für die Dispersionswechselwirkung, die  $\Delta I$ -Werte den Einfluss der Abschirmung durch die Alkylgruppen auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wider.

*Einfluss der Kettenlänge*

	$H^{Ap}$	$\Delta I(Ap-OS\ 138)$
2-Phenylalkan C <sub>7</sub>	620	149
2-Phenylalkan C <sub>10</sub>	616	149
2-Phenylalkan C <sub>11</sub>	615	146
2-Phenylalkan C <sub>12</sub>	613	147
2-Phenylalkan C <sub>13</sub>	611	147

METHYLVERZWEIGTE ALKANE

Das beschriebene Verfahren der Analyse von Indexwerten wurde zuerst auf einige Typen von verzweigten Paraffinen, überwiegend jedoch methylverzweigten, angewandt. Hierzu wurden sowohl die von MATSUKUMA<sup>5</sup> gemessenen als auch eine grössere Zahl eigener Werte benutzt.

Die Monomethylalkane zeigen die auffallende Eigentümlichkeit, dass ihre Indexwerte in apolaren Phasen in der Reihe

1, 3, 2, 4, 5-*n*-Methylalkan

abnehmen in völliger Äquivalenz zu den Dampfdrücken dieser Verbindungen. Diese Anomalie, die bei anderen Substituenten wie Äthyl, Cyclohexyl, Phenyl, Carboxymethyl, Acetoxyl und Trimethylsilyl an Paraffinketten vom Autor nicht beobachtet wurde — die Reihenfolge der Stellungsisomeren ist immer

1, 2, 3, 4, 5-Substituent-Alkan —

wird Gegenstand einer späteren Arbeit sein, vgl. hierzu SCHOMBURG<sup>6</sup>. Die Umkehrung zwischen dem 3- und dem 2-Methylalkan ist eine Folge der höheren Symmetrie der Ladungsverteilung des 2-Methylalkans gegenüber dem 3-Methylalkan. Bei dem ersteren stehen nämlich zwei gleiche (Methyl)-Gruppen an einem Kohlenstoffatom.

TABELLE I

	<i>2-Methylalkane</i>		<i>3-Methylalkane</i>		<i>4-Methylalkane</i>		<i>5-Methylalkane</i>	
	$H^{S_{80^\circ}}$	$H^{S_{70^\circ}*}$	$H^{S_{80^\circ}}$	$H^{S_{70^\circ}*}$	$H^{S_{80^\circ}}$	$H^{S_{70^\circ}*}$	$H^{S_{80^\circ}}$	$H^{S_{70^\circ}*}$
C <sub>5</sub>	—29	—26						
C <sub>6</sub>	—30	—30	—15	—15				
C <sub>7</sub>	—32	—33	—22	—23				
C <sub>8</sub>	—34	—36	—26	—28	—33	—34		
C <sub>9</sub>	—36	—36	—30	—29	—38	—41		
C <sub>10</sub>	—37		—31		—40		—42	—
C <sub>11</sub>	—36		—30		—41		—46	—

\* Eigene Messungen.

Tabelle I zeigt die Inkremente für Methylverzweigungen in Form der  $H^S$ -Werte (stationäre Phase Squalan), die aus den Daten von MATSUKUMA abgeleitet wurden. Erst von einer gewissen Mindestkettenlänge an, gerechnet von der Verzweigungsstelle aus, können konstante Inkremente verwandt werden, wie sich bei Variation der Kohlenstoffzahl zeigt. Die in dieser Arbeit angegebenen Retentionsindices sind an Isomerengemischen ermittelt worden, die aus den  $n$ -Paraffinen über die "methylene insertion reaction" (MIR) gewonnen wurden, vgl. SIMMONS, RICHARDSON UND DVORETZKY<sup>7</sup>.

Vom Autor wurde darüber hinaus eine Reihe von zweifach methylverzweigten Kohlenwasserstoffen untersucht, die zum grössten Teil ebenfalls aus MIR stammten (Tabelle II). Gleichzeitig wurden mit Hilfe der Inkremente für eine einfache Verzweigung die Indexwerte dieser Kohlenwasserstoffe berechnet. Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten ergibt:

1. Sind die beiden Methylgruppen durch mindestens ein weiteres Kohlenstoffatom getrennt, ergibt sich bereits eine gute Additivität der Inkremente.

2. Für die 2,3-Dimethylalkane werden um 20–30 Einheiten zu niedrige Werte berechnet. Die Unsymmetrie der Ladungsverteilung, bezogen auf die drei räumlichen Achsen, ist wesentlich grösser als bei den 2,4-, 2,5- und 2, $n$ -Alkanen und wird wahrscheinlich verstärkt durch gegenseitige Abstossung der Methylgruppen.

3. Für die 2,2-Dimethylalkane werden um 10 Einheiten zu hohe Indexwerte erhalten, wenn die Berechnung so durchgeführt wird, dass das Inkrement für die 2-Methylverzweigung doppelt eingesetzt wird. In diesem Falle liegt demnach eine höhere Symmetrie der Ladungsverteilung vor.

TABELLE II

	$I^S$ gefunden		$I^S$ berechnet	Differenz	$t$ (°C)
2,2-Dimethylhexan	720	800 — 36 — 36 =	728	+ 8	70°
2,3-Dimethylhexan	761	800 — 36 — 28 =	736	— 25	
2,4-Dimethylhexan	733	800 — 36 — 28 =	736	+ 3	
2,5-Dimethylhexan	729	800 — 36 — 36 =	728	— 1	
3,4-Dimethylhexan	772	800 — 28 — 28 =	744	— 28	
2,2-Dimethylheptan	817	900 — 36 — 36 =	828	+ 11	80°
2,3-Dimethylheptan	856	900 — 36 — 29 =	835	— 21	
2,4-Dimethylheptan	822	900 — 36 — 41 =	823	+ 1	
2,5-Dimethylheptan	833	900 — 36 — 29 =	835	+ 2	
2,6-Dimethylheptan	827	900 — 36 — 36 =	828	+ 1	
2,6-Dimethyldekan	1115	1200 — 36 — 45 =	1119	+ 4	120°

Durch zusätzliche Inkremente für die 2,3- und 2,2-Dimethylalkane werden auch die Indexwerte der Dimethylalkane vorausberechenbar. Selbst der Index des 2,2,3-Trimethylbutans, der zu 641 gefunden wird, lässt sich nach dem vorstehend Gesagten plausibel erklären.

2,3-Dimethylpentan	673	2,2,3-Trimethylbutan	641
2,2-Dimethylpentan	627		

Sowohl der Einfluss der symmetrievermindernden 2,3-Anordnung wie auch der Einfluss der symmetrieerhöhenden 2,2-Anordnung wirken sich auf den Retentionsindex des 2,2,3-Trimethylbutans aus. Führt man in das 2,3-Dimethylpentan eine weitere 2-Methylverzweigung ein, die etwa  $-30$  IE ausmacht, so ergibt sich  $673 - 30 = 643$  und unter Berücksichtigung der Exaltation von  $-10$  für 2,2-Dimethylalkane (vgl. Tabelle II), ein Wert von 633.

Mit Hilfe geschätzter und berechneter Indexwerte konnten in mehreren Fällen Hinweise auf die Struktur von unbekanntem Kohlenwasserstoffen gegeben werden, die mit anderen physikalischen Methoden der Strukturaufklärung wie MNR und MS nicht auf einfache Weise erhalten werden konnten.

Für die Abschätzung von Indexwerten von Kohlenwasserstoffen sind natürlich die Siedepunkte, die in grossem Umfang in den API-Sammlungen enthalten sind, von grossem Nutzen. Verschiedentlich wurden vom Autor Indexwerte, die aus Siedepunktangaben stammen, extrapoliert auf höhere C-Zahlen und zur Identifizierung herangezogen. Doch ist schon bei relativ ähnlichen Isomeren Vorsicht geboten, weil sich nicht immer Siedepunktunterschiede in den entsprechenden Indexdifferenzen widerspiegeln. Nach der von KOVATS angegebenen Regel:  $\delta I \sim 5 \cdot \delta t_s$  erhält man in einigen Fällen nicht die richtigen Indexdifferenzen. Ein wohlbekanntes Beispiel ist das Stoffpaar 2-Methylpentan/2,3-Dimethylbutan, dessen Trennung nur mit einer 100 m-langen Kapillarsäule mit Squalan als stationärer Phase erreicht werden kann. Aus der Siedepunktdifferenz von  $1.7^\circ$  ermittelt man mit der Regel von KOVATS 8.5 Einheiten. Tatsächlich unterscheiden sich die Retentionsindices der beiden Isomeren in Squalan um eine Einheit und in *n*-Hexadekan um fünf Einheiten:

	<i>I<sup>S</sup></i>	$\delta I^S$	$\delta I^S$ ber.	<i>K<sub>p</sub></i>	$\delta t_s$
3-Methylpentan	585			63.3	
2-Methylpentan	570	15	15	60.3	3
2,3-Dimethylbutan	569	1	8.5	58.0	1.7

In der stationären Phase Squalan treten die Moleküle der beiden Isomeren mit den Squalanmolekülen in Wechselwirkung, während sie beim Verdampfungsvorgang nur mit gleichen Molekülen Dispersionswechselwirkung ausüben. Auf diese Weise ist leicht erklärbar, warum in *n*-Hexadekan, das keine Methylverzweigungen enthält, eine andere relative Flüchtigkeit für die beiden Isomeren gefunden wird ( $\delta T = 5$ ). Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei dem Isomerenpaar 1-Hexen/2-Methyl-1-penten vor:

	<i>I<sup>S</sup></i>	$\delta I^S$	<i>K<sub>p</sub></i>	$\delta t_s$
1-Hexen	582		63.5	
2-Methyl-1-penten	580	2	60.7	2.8

Beiden Fällen gemeinsam sind Unterschiede in den Verzweigungsgraden der beiden Isomeren. Im folgenden wird auf weitere Fälle, in denen die Siededifferenzen

nicht die entsprechenden Indexdifferenzen ergeben, und somit zu falschen Zuordnungen führen können, hingewiesen.

Die verzweigten und unverzweigten *n*-Paraffine zeigen erwartungsgemäss keine  $\Delta I$ -Werte.

#### UNVERZWEIGTE UND VERZWEIGTE ALKENE

Die Retentionsdaten der Alkene werden einerseits durch die  $\pi$ -Elektronen und deren Polarisierung, andererseits aber auch durch die gegenüber den *n*-Paraffinen besonderen sterischen Verhältnisse, die sich aus der Aufhebung der freien Drehbarkeit an der Doppelbindung ergeben, bestimmt.  $\alpha$ -Olefine haben ein Dipolmoment von 0.4 Debye, trotzdem liegen ihre Siedepunkte unterhalb denen der entsprechenden Alkane, obwohl bei den Kohäsionskräften zwischen den Molekülen ein Anteil Dipolwechselwirkung anzunehmen ist. In gaschromatographischen Systemen besteht wegen der starken Verdünnung nicht die Möglichkeit der Dipolwechselwirkung der Moleküle des gelösten Stoffes untereinander. Dennoch gehen die Retentionsindices der Olefine den Siedepunkten parallel. Über die Dispersionswechselwirkung unter Beteiligung von  $\pi$ -Elektronen scheinen bisher weder qualitative noch quantitative Vorstellungen vorzuliegen.

Tabelle III zeigt den Einfluss der Einführung einer oder zweier Doppelbindungen in die verschiedenen Positionen einer Paraffinkette. Es ergeben sich folgende von der C-Zahl im wesentlichen unabhängige Inkremente:

	$H^S$	$\Delta I(S-EMO)$
1-Alkene	— 18	+ 41
$\alpha, \omega$ -Alkadiene	— 36	+ 83
<i>trans</i> -2-Alkene	— 2	+ 39
<i>cis</i> -2-Alkene	+ 3	+ 45

Während also die  $H^S$ -Werte bei der zweifach substituierten Doppelbindung der 2-Alkene um etwa 20 IE ansteigen, bleiben die  $\Delta I$ -Werte nahezu konstant mit dem zu erwartenden Unterschied zwischen der *cis*- und der *trans*-Verbindung. Die *cis*-Verbindung hat das höhere Dipolmoment, bei der *trans*-Verbindung werden die  $\pi$ -Elektronen zusätzlich abgeschirmt. Auch für Alkadiene, die isolierte Doppelbindungen in  $\alpha$ - und in  $\beta$ -Stellung enthalten, sind die angegebenen Inkremente gültig, vgl. Tabelle III, Gruppe 3. Das gleiche gilt für Cyclopropylderivate, wie sie bei der MIR anfallen, wenn eine isolierte Doppelbindung in das Molekül eingeführt wird. Wandert die Doppelbindung durch die Kohlenstoffkette, z.B. in der Kette des Undekans, aus der 1- in die 5-Stellung, so findet man folgende  $H^S$ -Werte für die resultierenden Stellungsisomeren:

1-Undecen	— 18		
<i>trans</i> -2-Undecen	— 2	<i>cis</i> -2-Undecen	+ 3
<i>trans</i> -3-Undecen	— 13	<i>cis</i> -3-Undecen	— 12
<i>trans</i> -4-Undecen	— 17	<i>cis</i> -4-Undecen	— 17
<i>trans</i> -5-Undecen	— 17	<i>cis</i> -5-Undecen	— 17

Von der 3-Stellung an nähern sich die  $H^S$ -Werte demjenigen des 1-Olefins. Zugleich verschwinden die Unterschiede zwischen der *trans*- und der *cis*-Verbindung.

	$I^S_{70}$	$H^S_{70}$	$I^{EMO}_{70}$	$\Delta I$	$I^S_{70}$	$H^S_{70}$	$I^{EMO}_{70}$	$\Delta I$	
1-Penten	481	-19							
1-Hexen	582	-18	624	44	563	-37	648	85	
1-Hepten	682	-18	724	42					
1-Octen	782	-18	822	40	764	-36	847	83	
1-Nonen	883	-17	923	40					
1-Decen	982	-18	1022	40	964	-36	1046	82	
Mittelwert		-18		41		-36		83	
<i>trans</i> -2-Penten	503	+3			507	+7			
<i>trans</i> -2-Hexen	598	-2			603	+3			
<i>trans</i> -2-Hepten	699	-1			704	+4			
<i>trans</i> -2-Octen	798	-2	837	39	802	+2	847	45	
<i>trans</i> -2-Nonen	896	-4			900	0			
<i>trans</i> -2-Undecen	1099	-1			1103	+3			
Mittelwert		-2				+3			
<i>trans</i> -1,5-Heptadien	682	-18			689	-11			
<i>trans</i> -1,7-Nonadien	880	-20			885	-15			
Berechnet:	-18	-2			-18	+3			
			$I^{XF 1150}_{70}$				$I^{XF 1150}_{70}$		
<i>trans</i> -3-Hexen	593	-7			593	-7			
<i>trans</i> -3-Hepten	688	-12	728	40	691	-9	743	52	
<i>trans</i> -3-Undecen	1087	-13			1087	-12			
Mittelwert		-12				-13			
<i>trans</i> -4-Undecen	1083	-17			1083	-17			
<i>trans</i> -5-Undecen	1083	-17			1083	-17			

In den *verzweigten* Mono- und Diolefinen wirken sich die Inkremente für die Doppelbindung und für die Methylverzweigung additiv auf das Retentionsverhalten aus, wenn sie isoliert voneinander stehen. In allen anderen Fällen ist die Ermittlung neuer, charakteristischer Inkremente erforderlich. Im folgenden werden der Einfachheit halber zunächst nur 1- und 2-Alkene einschliesslich der entsprechenden Diene behandelt.

Auf die generelle Anwendung polarer stationärer Phasen, die ohnehin wegen der geringen Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe schlechte Trenneffekte liefern, wurde verzichtet, da für die Trennung und Charakterisierung von Olefinen sterische und elektronische Einflüsse auf die Dispersionswechselwirkung von grösserer Bedeutung sind\*.

Zur Isolierung des Einflusses einer Doppelbindung auf den Retentionsindex  $I^S$  wurde eine Homomorphiebetrachtung mit den entsprechenden gesättigten, verzweigten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Die gemessenen Werte sind nach C-Zahlen aufgliedert in Tabelle IV aufgeführt. Die Retentionsdaten wurden bestimmt an Substanzen, die entweder in reiner Form vorhanden waren oder durch MIR aus folgenden Verbindungen erhalten worden waren:

1-Penten; 1-Hexen; 1-Hepten; 1-Octen;  
1,4-Pentadien; 1,5-Hexadien; 1,7-Octadien; 1,9-Dekadien;  
4-Methyl-1-penten; 2,3-Dimethyl-1-buten; 2-Äthyl-1-buten.

#### 2-Methyl-1-alkene

Die Methylsubstitution an der  $\alpha$ -Doppelbindung verursacht einen  $H^S$ -Wert von + 8 bis 14 IE mit einem Mittelwert von etwa + 11 IE, bezogen auf das entsprechende gesättigte, verzweigte Alkan. Gegenüber dem unverzweigten  $\alpha$ -Olefin beträgt die Zunahme des  $I^S$ -Wertes dagegen + 29 IE. Das abgeleitete Inkrement ist auch für Kohlenwasserstoffe mit weiteren funktionellen Gruppen gültig, z.B.:

	$H^S$	Homomorphes:
2-Methyl-1,7-octadien	+ 10	7-Methyl-octen-1
2,4-Dimethyl-1-penten	+ 7	2,4-Dimethylpentan

Schwierigkeiten ergeben sich allerdings bei 2,3-verzweigten 1-Alkenen, s.u. Die Erhöhung des Retentionsindex bei den  $\alpha$ -verzweigten Olefinen wird sowohl durch die Polarisierung der Doppelbindung durch die Methylgruppe verursacht wie auch durch die Aufhebung der freien Drehbarkeit zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2, also an der Stelle, an der sich die Methylverzweigung befindet (Entropieänderung). Bei den unsubstituierten  $\alpha$ -Olefinen wird dagegen eine Erniedrigung des Index durch diesen Effekt beobachtet.

\* Die Anwendung von  $\text{AgNO}_3$ -haltigen polaren Phasen führt zu einer gruppenweisen Eluierung der *trans*- und der *cis*-Olefine. Aus sterischen Gründen haben die *cis*-Verbindungen wesentlich höhere Retentionszeiten als die *trans*-Verbindungen. Vgl. z.B. die Trennung der isomeren Undecene von E. BENDEL *et al.*<sup>8</sup>.



TABELLE IV

	<i>I<sup>S</sup></i>		<i>I<sup>S</sup></i>	<i>H<sup>S</sup></i>	<i>t</i>
2-Methylbutan	474	2-Methyl-1-buten	488	+ 14	22°
		3-Methyl-1-buten	449	- 25	
2-Methylpentan	570	2-Methyl-1-penten	580	+ 10	22°
		4-Methyl-1-penten	549	- 21	
3-Methyl-pentan	585	2-Methyl-1,4-pentadien	559	- 11	
		3-Methyl-1-penten	551	- 34	
		2-Äthyl-1-buten	593	+ 8	
		3-Methyl-1,4-pentadien	532	- 53	
2,3-Dimethylbutan	569	2,3-Dimethyl-1-buten	558	- 11	
2,2-Dimethylbutan	538	3,3-Dimethyl-1-buten	506	- 32	
2-Methylhexan	667	2-Methyl-1-hexen	678	+ 11	60°
		5-Methyl-1-hexen	651	- 16	
		2-Methyl-1,5-hexadien	665	- 2	
3-Methylhexan	677	3-Methyl-1-hexen	645	- 32	
		4-Methyl-1-hexen	659	- 18	
		3-Methyl-1,5-hexadien	633	- 44	
		2-Äthyl-1-penten	681	+ 4	
2,2-Dimethylpentan	627	4,4-Dimethyl-1-penten	606	- 21	
2,3-Dimethylpentan	673	2,3-Dimethyl-1-penten	649	- 24	
		3,4-Dimethyl-1-penten	638	- 35	
		2-Äthyl-3-methyl-1-buten	658	- 15	
2,4-Dimethylpentan	631	2,4-Dimethyl-1-penten	638	+ 7	
<i>n</i> -Butylcyclopropan	713	4-Cyclopropyl-1-buten	698	- 15	
1,1-Diäthylcyclopropan	668				
1-Methyl-1-isopropylcyclopropan	642				
2-Methylheptan	764	2-Methyl-1-hepten	776	+ 12	70°
		6-Methyl-1-hepten	750	- 14	
3-Methylheptan	772	3-Methyl-1-hepten	742	- 30	
		5-Methyl-1-hepten	757	- 15	
		2-Äthyl-1-hexen	779	+ 7	
4-Methylheptan	766	4-Methyl-1-hepten	748	- 18	
2-Methyloctan	864	2-Methyl-1-octen	874	+ 10	80°
		7-Methyl-1-octen	847	- 17	
		2-Methyl-1,7-octadien	857	- 7	
3-Methyloctan	871	3-Methyl-1-octen	839	- 32	
		6-Methyl-1-octen	853	- 18	
		3-Methyl-1,7-octadien	823	- 48	
4-Methyloctan	859	4-Methyl-1-octen	846	- 13	
		5-Methyl-1-octen	845	- 14	
		4-Methyl-1,7-octadien	830	- 29	
<i>n</i> -Hexylcyclopropan	913	6-Cyclopropyl-1-hexen	897	- 16	

*3-Methyl-1-alkene*

Wandert die Methylgruppe in die Allylstellung zur Doppelbindung, so ergibt sich genau der entgegengesetzte Einfluss wie bei den 2-Alkyl-1-alkenen, nämlich eine zusätzliche Indexerniedrigung. Man findet *H<sup>S</sup>*-Werte von -32 gegenüber -18 bei den unverzweigten  $\alpha$ -Olefinen. Es scheint, als ob die Methylgruppe in Allylstellung

eine günstige Koordination anderer Moleküle für die Dispersionswechselwirkung verhindert. Es ist allerdings auch nicht unwahrscheinlich, dass die in Allylstellung befindliche Methylgruppe einen elektronischen Einfluss auf die Doppelbindung ausübt.

#### 4-Methyl-1-alkene

In der 4-Stellung zur Doppelbindung übt die Methylgruppe nur einen sehr geringen Einfluss auf die  $I^S$ -Werte aus. Man findet Werte von  $-14$  bis  $-21$  mit einem Mittelwert von  $-18$ . Je grösser also der Abstand zwischen Verzweigungsstelle und Doppelbindung ist, umso mehr gehen die  $I^S$ -Werte für Doppelbindung und Verzweigungsstelle additiv in die Retentionsindices ein.

Tabelle V zeigt den Vergleich von gemessenen und berechneten  $I^S$ -Werten von  $n$ -Methyl-1-alkenen. Für die Berechnung zugrunde gelegt wurden die Methylverzweigungsinkremente aus Tabelle I und der  $H^S$ -Wert für  $\alpha$ -Olefine von  $-18$ .

TABELLE V

	$I^S$ berechnet	$I^S$ gefunden	Differenz	$t$
3-Methyl-1-buten	$500 - 18 - 26 = 456$	449	+ 7	22°
2-Methyl-1-buten	$500 - 18 - 26 = 456$	488	- 32	
4-Methyl-1-penten	$600 - 18 - 30 = 552$	549	+ 3	22°
3-Methyl-1-penten	$600 - 18 - 15 = 567$	551	+ 16	
2-Methyl-1-penten	$600 - 18 - 30 = 552$	580	- 28	
5-Methyl-1-hexen	$700 - 18 - 33 = 649$	651	- 2	60°
4-Methyl-1-hexen	$700 - 18 - 23 = 659$	659	0	
3-Methyl-1-hexen	$700 - 18 - 23 = 659$	645	+ 14	
2-Methyl-1-hexen	$700 - 18 - 33 = 649$	678	- 29	
6-Methyl-1-hepten	$800 - 18 - 39 = 743$	750	+ 7	70°
5-Methyl-1-hepten	$800 - 18 - 28 = 754$	757	- 3	
4-Methyl-1-hepten	$800 - 18 - 34 = 748$	748	0	
3-Methyl-1-hepten	$800 - 18 - 28 = 754$	742	+ 12	
2-Methyl-1-hepten	$800 - 18 - 36 = 746$	776	- 30	
7-Methyl-1-octen	$900 - 18 - 36 = 846$	847	- 1	
6-Methyl-1-octen	$900 - 18 - 29 = 853$	853	0	
5-Methyl-1-octen	$900 - 18 - 41 = 841$	845	- 4	
4-Methyl-1-octen	$900 - 18 - 41 = 841$	846	- 5	
3-Methyl-1-octen	$900 - 18 - 29 = 853$	839	+ 14	
2-Methyl-1-octen	$900 - 18 - 36 = 846$	874	- 28	

Erwartungsgemäss werden entsprechend dem oben Gesagten die grössten Abweichungen bei den 2-Methyl-1-alkenen und den 3-Methyl-1-alkenen beobachtet. Die berechneten Werte sind für die 2-Methyl-1-alkene im Mittel um 30 IE zu niedrig, diejenigen der 3-Methyl-1-alkene um etwa 14 IE zu hoch. Für die beiden Substanzklassen müssen daher zwei neue Inkremente festgelegt werden. Die Retentionsindices der 4-, 5-, 6- und 7-Methyl-1-alkene lassen sich ohne zusätzliche Inkremente mit ausreichender Genauigkeit berechnen, weil Verzweigungsstelle und Doppel-

TABELLE VI

		$I_{80}^S$		$I^S$ berechnet
1	8-Cyclopropyl-1-octen	1097	$1100 + 13 - 18$	$= 1095$
2	<i>trans</i> -1,9-Undekadien	1079	$1100 - 2 - 18$	$= 1080$
3	<i>cis</i> -1,9-Undekadien	1084	$1100 + 3 - 18$	$= 1085$
4	2-Methyl-1,9-dekadien	1057	$1100 - 36 - 18 + 10$	$= 1056$
5	3-Methyl-1,9-dekadien	1022	$1100 - 29 - 18 - 32$	$= 1022$
6	4-Methyl-1,9-dekadien	1025	$1100 - 41 - 18 - 18$	$= 1023$
7	5-Methyl-1,9-dekadien	1023	$1100 - 45 - 18 - 18$	$= 1019$
8	<i>trans</i> -2-Undecen		$1099 - 18$	$= 1081$
9	<i>cis</i> -2-Undecen		$1103 - 18$	$= 1085$
		berechnet		
10	2-Methyl-1-decen	$200 + 874$	$1074 - 18$	$= 1056$
11	3-Methyl-1-decen	$200 + 839$	$1039 - 18$	$= 1021$
12	4-Methyl-1-decen	$200 + 846$	$1046 - 18$	$= 1028$
13	5-Methyl-1-decen	$200 + 845$	$1045 - 18$	$= 1027$

bindung genügend voneinander isoliert sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man bei den MIR-Produkten der Alkadiene, deren Retentionsindices in Tabelle VI mit auf zwei Wegen berechneten Werten verglichen werden. Die Indexwerte der Substanzen 1-7 wurden bestimmt in einer Mischung die, durch MIR mit 1,9-Dekadien erhalten worden war, und stehen in Spalte 1. In der letzten Spalte stehen die inkrementell berechneten Werte. Alle sieben Verbindungen enthalten eine Doppelbindung in 1- bzw. 9-Stellung:  $-18$ .

Verbindung 1 enthält zusätzlich einen endständigen Dreiring:	+13
Verbindung 2 und 3 enthalten eine Doppelbindung in 2-Stellung <i>cis</i> und <i>trans</i> :	+3 und $-2$
Verbindung 4 hat eine Verzweigung in 2-Stellung:	$-36$
eine methylverzweigte Doppelbindung in 2-Stellung:	+10
Verbindung 5 hat eine Verzweigung in 3-Stellung:	$-29$
eine unverzweigte Doppelbindung in 1-Stellung mit Methylsubstitution in 3-Stellung:	$-32$
Verbindung 6 hat eine Verzweigung in 4-Stellung:	$-41$
und eine unverzweigte Doppelbindung in 9-Stellung:	$-18$
Verbindung 7 hat eine Verzweigung in 5-Stellung:	$-45$
und eine unverzweigte Doppelbindung in 9-Stellung:	$-18$

Die Vorausberechnung der Indexwerte der methylierten Dekadiene war auch auf folgendem Wege möglich:

Die Indexwerte der Substanzen 2 und 3 erhält man durch Einführung einer Doppelbindung in die 10-Stellung des *trans*- und *cis*-2-Undecen, deren Retentionsindices bekannt waren. Die Indexwerte der Substanzen 10 bis 13 wurden durch C-Zahl-Extrapolation aus den entsprechenden Nonenen bestimmt. Durch Einführung einer weiteren Doppelbindung kommt man zu den Verbindungen 4 bis 7. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den auf beiden Wegen berechneten ist für die Zuordnung ausreichend.

Weitere Beispiele für die Additivität der abgeleiteten  $H^S$ -Inkrementen sind aus Tabelle V zu entnehmen:

		$H^S$	
2-Methyl-1-penten	+ 10	} ————— ↓ ähnliche Ergebnisse werden auch für die C-Zahlbe- — 11 reiche $C_7$ und $C_9$ erhalten	
4-Methyl-1-penten	— 21		
2-Methyl-1,4-pentadien	— 11		
3-Methyl-1-hexen	— 32	} ————— ↓ auch im $C_9$ -Bereich — 50	
4-Methyl-1-hexen	— 18		
3-Methyl-1,5-hexadien	— 44		
4-Methyl-1-octen	— 13	} ————— ↓ — 27	
5-Methyl-1-octen	— 14		
4-Methyl-1,7-octadien	— 29		

Enthält das Olefin eine doppelte Verzweigungsstelle neben einer Doppelbindung in Allylstellung oder in 4-Stellung, so wird der gleiche  $H^S$ -Wert beobachtet wie bei Olefinen mit einer einfachen Methylverzweigung in Allylstellung oder in 4-Stellung, z.B.:

		$H^S$
3,3-Dimethyl-1-buten	— 32	
3-Methyl-1-penten	— 34	
4,4-Dimethyl-1-penten	— 21	
4-Methyl-1-hexen	— 18	

Schwieriger liegen die Verhältnisse bei den 1- und 2-Alkenen mit benachbarter Methylverzweigung in 2,3- bzw. 3,4-Stellung. Im ersten Beispiel wird noch eine gute Additivität der Einflüsse auf die Doppelbindung beobachtet:

		$H^S$
3,4-Dimethyl-1-penten	— 35	
3-Methyl-1-penten	— 34	
4-Methyl-1-penten	— 24	

Das 3-Methyl-1-penten hat schon den gleichen  $H^S$ -Wert wie das 3,4-Dimethyl-1-penten. Der Einfluss der 4-Methylverzweigung auf die Doppelbindung macht höchstens —3 IE aus. Nur um diese drei Einheiten dürfte der  $H^S$ -Wert des 3,4-Dimethyl-1-pentens niedriger sein als der des 3-Methyl-1-pentens, da der Einfluss der C-Verzweigung schon bei der Bildung des  $H^S$ -wertes eliminiert wird.

Bei der Substitution der Doppelbindung in 2-Stellung und der C-Kette in 3-Stellung ist zwar der gegenläufige Einfluss der beiden Verzweigungstypen erkenn-

bar, aber nicht quantitativ zu erfassen, da offenbar eine Wechselwirkung der beiden Strukturmerkmale des 2-Methyl-1-alkens und des 3-Methyl-1-alkens nicht auszuschliessen ist:

	$H^S$
2,3-Dimethyl-1-penten	-24
2-Methyl-1-penten	+10
3-Methyl-1-penten	-34

Geht man vom  $H^S$ -Wert des 2-Methyl-1-pentens aus, so macht der Einfluss einer zusätzlichen 3-Methylverzweigung  $-34 + 18 = -16$  IE aus, weil im  $H^S$ -Wert der Beitrag des unsubstituierten  $\alpha$ -Olefins von  $-18$  IE enthalten ist. Man kommt also auf einen Wert von  $+10 - 16 = -6$  IE und nicht von  $-24$ . Offenbar trägt die Doppelbindung des 3-Methyl-1-alkens bzw. des 2-Methyl-1-pentens nichts zur Erniedrigung des Index bei. Die sterischen Verhältnisse an der Doppelbindung allein genügen zur Erklärung der beobachteten Werte. In diesem Falle ergibt sich in

TABELLE VII

	$I^S$		$I^S$	$H^S$	$t$
2-Methylbutan	474	2-Methyl-2-buten	515	+41	22°
2-Methylpentan	570	2-Methyl-2-penten	599	+29	
		<i>trans</i> -4-Methyl-2-penten	563	-7	
		<i>cis</i> -4-Methyl-2-penten	556	-14	
3-Methylpentan	585	<i>trans</i> -3-Methyl-2-penten	603	+18	
		<i>cis</i> -3-Methyl-2-penten	613	+28	
2,3-Dimethylbutan	569	2,3-Dimethyl-2-buten	625	+56	
2-Methylhexan	667	2-Methyl-2-hexen	692	+25	60°
		<i>trans</i> -5-Methyl-2-hexen	661	-6	
		<i>cis</i> -5-Methyl-2-hexen	670	+3	
3-Methylhexan	677	<i>trans</i> -3-Methyl-3-hexen	685	+8	
		<i>cis</i> -3-Methyl-3-hexen	692	+15	
3-Äthylpentan	684	3-Äthyl-2-penten	697	+13	
2,3-Dimethylpentan	673	2,3-Dimethyl-2-penten	705	+32	
		<i>cis</i> -3,4-Dimethyl-2-penten	670	-3	
		<i>trans</i> -3,4-Dimethyl-2-penten	678	+5	
2,4-Dimethylpentan	631	2,4-Dimethyl-2-penten	641	+10	
<i>n</i> -Butan	400	1,3-Butadien	390	-10	22°
2-Methylbutan	474	2-Methyl-1,3-butadien	497	+23	
<i>n</i> -Pentan	500	<i>trans</i> -1,3-Pentadien	515	+15	
		<i>cis</i> -1,3-Pentadien	524	+24	
<i>n</i> -Hexan	600	<i>trans</i> -1,3-Hexadien	611	+11	
Cyclohexan	668	Cyclo-1,3-hexadien	655	-13	
2,3-Dimethylbutan	569	2,3-Dimethyl-1,3-butadien	612	+43	

TABELLE VIII

	$H^S$		$H^S$	Zahl der C-C-Bindung an der Doppelbindung
1-Hepten	- 18	1-Hexen	- 18	1
o-2-Hepten	+ 2	o-2-Hexen	0	2
2-Methyl-1-hexen	+ 11	2-Methyl-1-penten	+ 10	2
2-Methyl-2-hexen	+ 25	2-Methyl-2-penten	+ 29	3
o-3-Methyl-3-hexen	+ 12	o-3-Methyl-2-penten	+ 23	3
2,3-Dimethyl-2-penten	+ 32	2,3-Dimethyl-2-buten	+ 56	4

glänzender Übereinstimmung für den  $H^S$ -Wert des 2,3-Dimethyl-1-pentens + 10 - 34 = - 24 IE.

#### 2,4-Dimethyl-1-alkene

	$H^S$
2,4-Dimethyl-1-penten	+ 7
2-Methyl-1-penten	+ 10
4-Methyl-1-penten	- 21

Die 4-Methylverzweigung trägt, wenn man von 2-Methyl-1-penten ausgeht, nur - 3 Einheiten bei, weil die Doppelbindung im  $H^S$ -Wert des 2-Methyl-1-pentens schon erfasst ist. Sind die beiden Methylverzweigungen somit voneinander getrennt, ergibt sich wieder eine ausgezeichnete Additivität der Einflüsse.

Für die *mittelständig verzweigten Olefine* ist das Datenmaterial noch sehr unvollständig. Die Verschiebung der Doppelbindung und die Methylsubstitution an der Doppelbindung haben, wie Tabelle VII zeigt, indexerhöhende Wirkungen. Mit steigender Zahl der C-C-Bindungen an der Doppelbindung beobachtet man die in Tabelle VIII angeführten Indexzunahmen.

Es ergibt sich in erster Näherung, dass jede C-C-Substitution an der Doppelbindung der  $H^S$ -Wert um 15 bis 30 IE erhöht. Liegt in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung eine Methylverzweigung vor, so führt das wie bei den 1-Alkenen zu einer Erniedrigung der  $H^S$ -Werte, z.B.:

	$H^S$		$H^S$
<i>trans</i> -2-Hexen	- 2	<i>trans</i> -4-Methyl-2-penten	- 7
<i>cis</i> -2-Hexen	+ 3	<i>cis</i> -4-Methyl-2-penten	- 14

Steht die Methylgruppe in 5-Stellung eines 2-Alkens, so ergibt sich wiederum gute Additivität der Inkremente; die richtige Reihenfolge der Elution der beiden Isomeren lässt sich allerdings nicht voraussagen.

	<i>I<sup>S</sup> gef.</i>		<i>I<sup>S</sup> ber.</i>
<i>trans</i> -5-Methyl-2-penten	661	699 — 30 — 3 =	666
<i>cis</i> -5-Methyl-2-penten	660	704 — 30 — 3 =	671

Der *H<sup>S</sup>*-Wert des 2,4-Dimethyl-2-pentens wird plausibel, wenn man vom 2-Methyl-2-penten ausgeht:

	<i>H<sup>S</sup></i>
2,4-Dimethyl-2-penten	+ 10
2-Methyl-2-penten	+ 29
2-Methyl-2-penten	— 11

In  $\phi$ -2-Hexen wird durch Methylierung in 4-Stellung eine Indexerniedrigung von —15 beobachtet, so dass sich analog für das 2,4-Dimethyl-2-penten ein Wert von +14 ergibt.

Bei den *konjugierten Diolefinen* ist die Isolierung des Einflusses der Doppelbindungen auf den Retentionsindex schwieriger, weil sich die Geometrie des Kohlenstoffgerüsts beim Übergang zum Olefin so stark ändert, dass in den *H<sup>S</sup>*-Werten ein grosser Beitrag der sterischen Veränderungen des Moleküls anzunehmen ist. Berechnet man die *I*-Werte der konjugierten Diene in der Weise, dass für jede Doppelbindung der *H<sup>S</sup>*-Wert einer ungestörten  $\alpha$ -Doppelbindung eingesetzt wird, so ist die Differenz zwischen den tatsächlich gemessenen Werten und den berechneten ein Mass für den Einfluss der Konjugation auf das Retentionsverhalten (Tabelle IX).

TABELLE IX

	<i>I<sup>S</sup> ber.</i>	<i>I<sup>S</sup> gef.</i>	
1,3-Butadien	364	390	+ 26
1,3-Pentadien <i>trans</i>	480	515	+ 35
1,3-Pentadien <i>cis</i>	491	524	+ 33
1,3-Hexadien <i>trans</i>	580	611	+ 31
1,3-Hexadien <i>cis</i>	585	—	—
2-Methyl-1,3-butadien	469	497	+ 28
2,3-Dimethyl-1,3-butadien	597	612	+ 15

Die Berechnung des *I*-Wertes des Isoprens erfolgte — ausgehend von 2-Methylbutan — durch Einführung einer unverzweigten und einer verzweigten  $\alpha$ -Doppelbindung:  $474 + 14 - 19 = 469$ . Der *I*-Wert des 2,3-Dimethylbutadiens ergibt sich aus 2,3-Dimethylbutan durch Einführung zweier  $\alpha$ -verzweigter Doppelbindungen:  $569 + 14 + 14 = 597$ . Beim Isopren ist der indexerniedrigende Einfluss der Methylgruppe auf die dreiständige Doppelbindung und beim 2,3-Dimethylbutadien der beiden Methylgruppen auf die jeweils in  $\beta$ -Stellung stehende Doppelbindung zu berücksichtigen. Hieraus erklärt sich insbesondere der niedrige  $\delta$ -Wert des 2,3-Dimethylbutadiens.

Der mittlere Fehler einer Doppelbestimmung betrug für 16 Stoffe, die auf 16 zweimal im grossen Zeitabstand mit der gleichen stationären Flüssigkeit belegten Trennsäulen gemessen wurden, 3,5 Indexeinheiten. Der Messfehler ist stark säulenabhängig (1,2 Einheiten für Dioktylsebacat; 5,7 Einheiten für Carbowax 4000) und wenig stoffabhängig (2,9 Einheiten für 2-Äthylhexen-1; 5,2 Einheiten für Cyclopentanol).

#### BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Zur Berechnung der für die Stoffe und Trennflüssigkeiten charakteristischen Daten, die im folgenden Stoff- bzw. Säulenpolaritäten genannt werden sollen, stehen 660 Indexdifferenzen von 30 Stoffen auf 22 stationären Flüssigkeiten zur Verfügung. Gesucht sind  $5 \times 30 = 150$  Stoffpolaritäten und  $5 \times 22 = 110$  Säulenpolaritäten. Für 5 Stoffe auf einer Trennsäule ergeben sich fünf Gleichungen mit 25 unbekanntem Stoff- und 5 unbekanntem Säulenpolaritäten, die alle der Form:

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es$$

gehörchen.

Diese fünf Gleichungen sind 25-fach unterbestimmt, wir müssen für 25 Unbekannte (willkürliche) Zahlen setzen, um die Gleichung lösen zu können. Da physikalisch sinnvolle Grössen für die Wechselwirkung der einzelnen Stoffe mit den Trennflüssigkeiten nicht bekannt sind, setzen wir willkürliche Zahlen, die für eine Berechnung von Indexdifferenzen ausreichen, für eine quantitative Betrachtung der intermolekularen Wechselwirkungen aber unzureichend sind. Für die fünf Standardsubstanzen Benzol, Äthanol, Methyläthylketon, Nitromethan und Pyridin werden als Stoffpolaritäten die in der Tabelle III angegebenen Werte eingesetzt.

TABELLE III

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Benzol	100	0	0	0	0
Äthanol	0	100	0	0	0
Methyläthylketon	0	0	100	0	0
Nitromethan	0	0	0	100	0
Pyridin	0	0	0	0	100

Für jede stationäre Flüssigkeiten ist dann:

$$x = \Delta I_{\text{Benzol}} : 100$$

$$y = \Delta I_{\text{Äthanol}} : 100$$

$$z = \Delta I_{\text{Methyläthylketon}} : 100$$

$$u = \Delta I_{\text{Nitromethan}} : 100$$

$$s = \Delta I_{\text{Pyridin}} : 100.$$

In Tabelle I sind die für jede Trennflüssigkeit charakteristischen Säulenpolaritäten für die in dieser Arbeit verwendeten 23 stationären Flüssigkeiten angegeben.



## SUMMARY

The retention indices of a series of branched-chain alkanes and a selection of the corresponding mono- and di-olefins were determined. Some of the compounds were available from chemical work of the Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, while the others were prepared, in admixture with related isomers, from alkanes and alkenes by methylene insertion reactions. The data were only obtained from measurements in capillary columns with non polar and polar stationary phases. Index increments for structural elements were derived from these data and rules were established, which in many cases make it possible to calculate, or at least estimate, the index values of unknown compounds. Besides the  $\Delta I$ -values, the so-called  $H$  values were examined as regards structural influences. The  $H$  values are obtained by comparing the retention indices of two compounds that differ by only one structural element. It is thus possible to isolate the influence of single structural features on the retention index. The  $\Delta I$ -values can be treated in the same way. This leads to  $\delta(\Delta I)$  values, which are, however, of more importance for Part III of this series, since the  $\Delta I$  values of open-chain hydrocarbons are only produced by double bonds in the molecule. They are small and not always characteristic.

## LITERATUR

- 1 G. SCHOMBURG, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 157.
- 2 E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 3 A. WEHRLI UND E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709;  
P. TOTH, E. KUGLER UND E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2519.
- 4 G. SCHOMBURG, *Z. Anal. Chem.*, 200 (1964) 365.
- 5 I. MATSUKUMA, *J. Chem. Soc. (Japan)*, 84 (1963) 770.
- 6 G. SCHOMBURG, *Vortrag z. Wilkens Symp. Gaschromatog., Darmstadt, 1965.*
- 7 C. SIMMONS, D. B. RICHARDSON UND I. DVORETZKY, *Gas Chromatography, Edinburgh, 1960.* Butterworths, London, S. 211.
- 8 E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSEN UND G. STEFFAN, *Z. Angew. Chem.*, 74 (1962) 905.

*J. Chromatog.*, 23 (1966) 1-17