

GASCHROMATOGRAPHISCHE RETENTIONS DATEN UND STRUKTUR CHEMISCHER VERBINDUNGEN

III. ALKYLVERZWEIGTE UND UNGESÄTTIGTE CYCLISCHE KOHLENWASSERSTOFFE

GERHARD SCHOMBURG

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

(Eingegangen den 15. Oktober, 1965)

Im folgenden werden die Retentionsdaten von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit 3-, 5-, 6-, 7-, 8-, 10- und 12-Ringen sowie deren Methylsubstitutionsprodukte diskutiert. Sie wurden nur in Kapillarsäulen aus Stahl gemessen.

CYCLANE UND DEREN ALKYL SUBSTITUTIONSPRODUKTE

Die Interpretation der Retentionsdaten cyclischer Kohlenwasserstoffe, besonders aber der ungesättigten Derivate, ist in vielen Fällen schwierig wegen der Überlagerung sterischer und elektronischer Einflüsse auf die intermolekulare Wechselwirkung. Die Indexwerte der cyclischen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich in zwei Punkten wesentlich von denen der offenkettigen (vgl. auch WEHRLI UND KOVATS¹):

1. Je nach Ringgröße werden hohe ΔI -Werte beobachtet, und zwar für die Ringe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen 80 bis 90 IE im System Squalan-Emulphor O. Für eine Doppelbindung findet man vergleichsweise 40 IE, für den Sechsring 48 IE. Die ΔI -Werte sind proportional der "Polarität" der polaren stationären Phase wie bei den Olefinen und Aromaten auch.

2. Da die Geometrie des Moleküls besonders bei den mittleren Ringen stark von der Ringgröße abhängt, was mit der geringen Deformierbarkeit des Tetraederwinkels zusammenhängt, gibt es keinen inkrementellen Beitrag einer Ring-CH₂-Gruppe zum Retentionsindex. Gaschromatographisch liegt also keine homologe Reihe vor.

In Tabelle I sind die Retentionsdaten der Cyclane und einiger Methyl- bzw. Äthylcyclane wiedergegeben. Zum Unterschied von den offenkettigen Kohlenwasserstoffen werden auch die ΔI -Werte, die charakteristisch von der Struktur beeinflusst werden, behandelt.

Die H^S -Werte* zeigen ein deutliches Maximum für den 9- und 10-Ring. Dieser Befund entspricht der für diese Ringe auch grössten Ringspannung, die sich in einem Enthalpieüberschuss äussert.

Unter Ringspannung wird im Sinne von DUNITZ UND PRELOG² die Summe aus Valenzwinkelenergie, Torsionswinkelenergie und der Energie der transannularen

* $H^S = I^S$ (Cyclan) — I^S (*n*-Paraffin).

TABELLE I

	<i>I^S</i>		<i>I^{EMO}</i>		ΔI		<i>H^S</i>	
	80°	120°	80°	120°	80°	120°	80°	120°
Cyclopentan	568	578	615		47		68	73
Cyclohexan	668	675	716		48		68	75
Cycloheptan	804	816	860	882	56	66	104	116
Cyclooctan	925	940	990	1016	65	76	125	140
Cyclononan		1049		1133		84		149
Cyclodekan		1147		1235		88		147
Cycloundekan		1235		1327		92		135
Cyclododekan		1325		1417		92		125
Methylcyclopentan	635		667		32		35	
Methylcyclohexan	733		767	782	34		33	
Methylcycloheptan	869		914	933	45		69	
Methylcyclooctan		999		1066		67		99
Methylcyclononan		1106		1180		74		106
Methylcyclodekan		1202		1280		78		102
Methylcycloundekan		1288		1370		82		88
Methylcyclododekan		1379		1463		84		79
Äthylcyclopentan	738						38	
Äthylcyclohexan	839		875		36		39	
Äthylcycloheptan	969						69	
Äthylcyclooctan	1092						92	

Wechselwirkung nicht gebundener Atome verstanden. Die Deformation der Valenzwinkel ist mit einer veränderten Polarisierbarkeit oder sogar mit Bindungsmomenten verbunden, sicher aber mit einer starken Verminderung der Symmetrie der Ladungsverteilung.

Die *H^S*-Werte der 5- und 6-Ringverbindungen unterscheiden sich nicht. Zu grösseren Ringen hin wird eine monotone Abnahme der *H^S*-Werte beobachtet, weil bei den hohen C-Zahlen erwartungsgemäss die Ringspannung stark abnimmt. Die gleichen Einflüsse treten auch bei den Methylcyclanen auf, nur, dass die *H^S*-Werte insgesamt um etwa 30 bis 50 % niedriger sind. Für eine Methylverzweigung in der Mitte einer Paraffinkette findet man, vgl. Teil II, Tabelle I, eine Abnahme von 40-45 IE. z.B.:

	<i>H^{S*}</i>		<i>H^{S**}</i>
Methylcyclodekan	88	— 47	5-Methylundekan — 46
Cycloundekan	135		
Methylcyclooctan	99	— 41	4-Methyloctan — 38
Cyclooctan	140		

* *H^S* = *I^S* (Cyclan) — *I^S* (*n*-Paraffin).

** *H^S* = *I^S* (Methylparaffin) — *I^S* (*n*-Paraffin).

Je kleiner und somit starrer die Ringe werden, um so weniger ist natürlich mit der Gültigkeit dieser Regel zu rechnen.

ΔI -Werte. Chemisch gesehen sind die gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe "apolare" Verbindungen und unterscheiden sich nur unwesentlich in ihren Eigenschaften von den gesättigten offenkettigen Kohlenwasserstoffen. Der 3-Ring bildet in dieser Hinsicht allerdings eine Ausnahme, wie auch die gaschromatographischen Daten erkennen lassen. Gaschromatographisch sind die Cyclane und ihre Substitutionsprodukte "polare" Verbindungen, da sie ΔI -Werte haben, die in der Größenordnung derjenigen einer Doppelbindung liegen. Nun wird sich weiter unten zeigen, dass die sterischen Einflüsse auf die Wechselwirkung eines ringförmigen Kohlenwasserstoffes durch die Einführung einer Doppelbindung etwa in der gleichen Größenordnung liegen wie die Einflüsse der Polarisierbarkeit der π -Elektronen der Doppelbindung. Beim Vergleich der beiden Einflüsse ist die Polarität der polaren stationären Phase zu berücksichtigen.

Die ΔI -Werte der Cyclane steigen im Mittel stetig mit der C-Zahl an, nur bei den typischen mittleren Ringen gibt es die erwähnten Exaltationen. Die ΔI -Werte der Methylcyclane liegen in jeder C-Zahl um 10 Einheiten niedriger. Substitutionen mit längeren Alkylgruppen als Methyl führen zu keiner weiteren Verminderung oder Erhöhung der I -Werte, wenn diese keine Verzweigungsstellen enthalten. Sowohl bei den Cyclanen wie bei den Methylcyclanen unterscheiden sich der 5- und der 6-Ring kaum in ihrem H^S - und ΔI -Wert.

TABELLE II

	$Kp.$ (°C)	$I^S_{70^\circ}$	$I^{EMO}_{70^\circ}$	ΔI_{70°	$H^S_{70^\circ}$
Cyclohexan	80.7	668	710	42	68
Methylcyclohexan	100.9	730	764	34	30
Äthylcyclohexan	131.8	839	875	36	39
Isopropylcyclohexan	154.8	923	960	37	23
<i>n</i> -Propylcyclohexan	156.7	931	966	35	31
Isobutylcyclohexan	170.8	983	1010	27	— 17
<i>n</i> -Butylcyclohexan	181.0	1029	1063	34	29
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	123.4	807	837	30	7
<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	129.7	836	875	39	36
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	124.4	810	844	34	10
<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	120.3	789	816	27	— 11
<i>trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	119.4	789	814	25	— 11
<i>cis</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	124.3	810	844	34	10
1,1-Dimethylcyclohexan	119.5	792	815	23	— 8
Cyclooctan		920	989	69	120
Methylcycloheptan		864	909	45	64
Äthylcyclohexan		839	875	36	39
Propylcyclopentan		834	865	31	34
Butylcyclobutan					
Pentylcyclopropan		813	858	45	13
Bicyclooctan-[5,1,0]		885	968	83	85
Bicyclooctan-[4,2,0]					
Bicyclooctan-[3,3,0]		870	936	66	70
Bicyclooctan-[2,2,2]					

Der Einfluss der Ringgrösse auf H^S - und ΔI -Werte bei gleicher C-Zahl ist an den Retentionsdaten in Tabelle II, Abschnitt 3, noch einmal deutlich zu erkennen. Geht man vom Cyclooctan aus und verengt den Ring bei konstanter C-Zahl, so sieht man sowohl bei den ΔI - wie bei den H^S -Werten einen starken Sprung beim Übergang zum 6-Ring, der allerdings teilweise durch die neu hinzukommende Methylsubstitution verursacht wird. Offenbar wird aber auch die Sonderstellung des 3-Rings. Das *n*-Pentylcyclopropan hat im Verhältnis zu seinem H^S -Wert einen sehr hohen ΔI -Wert. Der Quotient $\Delta I/H^S$ ist gleich 3,5, für Methylcycloheptan dagegen 0,7 und deutet auf den hohen Grad an π -Charakter der 3-Ringelektronen hin. Der Quotient ist gut geeignet, um in Kohlenwasserstoffgemischen Verbindungen mit 3-Ringen zu identifizieren.

Mono- und Dialkylcyclohexane

Mit steigender Länge der Paraffinkette am 6-Ring ergibt sich wieder eine monotone Zunahme der H^S -Werte, wobei der Äthylverbindung — wie so oft bei den Kohlenwasserstoffen — eine Sonderstellung zukommt. Die Abnahme des H^S -Wertes vom Cyclohexan zu den Alkylcyclohexanen um etwa 30 bis 35 IE entspricht etwa der Erniedrigung des Index von *n*-Paraffinen durch eine Methylverzweigung in der Kettenmitte, (vgl. wiederum Tabelle I in Teil II). Auffallend ist die geringe Abnahme des H^S -Wertes beim Übergang vom *n*-Propylcyclohexan zum Isopropylcyclohexan um etwa 9 Einheiten, während beim Übergang vom *n*- zum Isobutylcyclohexan der H^S -Wert um 46 Einheiten abnimmt, was über die Abnahme, die durch eine Methylverzweigung in einem Paraffin hervorgerufen wird, weit hinausgeht. Für den Übergang vom 1-Cyclohexyldekan zum 2-Cyclohexyldekan findet man eine Abnahme von 27 Einheiten.

Die ΔI -Werte liegen im System S-EMO bei etwa 35 Einheiten, nur für das Cyclohexan selbst wird ein grösserer Wert von 42 Einheiten gefunden.

Bei der Auftragung der I^S -Werte gegen die Siedepunkte erhält man nur sehr geringe Abweichung von der Linearität, so dass die Siedepunkte zur Zuordnung von Cyclohexanen herangezogen werden können.

Indexwerte von Alkylcyclohexanen mit wechselnder Stellung des 6-Rings in der Paraffinkette wurden in den C-Zahlbereichen von C_{11} bis C_{10} gemessen. Für diese Verbindungen kam natürlich Squalan als apolare Phase wegen seiner hohen Flüchtigkeit bei den erforderlichen Arbeitstemperaturen nicht in Frage. An seiner Stelle wurde Apiezon L benutzt. Da die Selektivität des EMO für Stellungsisomeren in Kohlenstoffketten nicht sehr ausgeprägt ist, wurde als polare Phase der Polyphenyläther OS 138 gewählt, dessen Polarität gegenüber dipolhaltigen Molekülen allerdings geringer ist als diejenige des EMO.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Beurteilung der "Polarität" apolarer stationärer Phasen besonders schwierig ist, wie an den Beispielen in Tabelle III demonstriert sei: Die Zahlen bedeuten Indexdifferenzen zwischen den angegebenen Stoffpaaren.

Die Phase Siliconöl DC 200 ist gegenüber Benzol (Kohlenwasserstoff mit π -Elektronen) weniger polar als Apiezon L, gegenüber Hexancarbonsäureester und gegen Olefine stärker polar als Apiezon L. Vom Autor wird derjenigen Phase die grösste "Apolarität" zugeschrieben, die gegenüber Olefinen und sauerstoffhaltigen Verbindungen die niedrigsten Indexwerte liefert. Cyclische Kohlenwasserstoffe wie

TABELLE III

<i>I</i>	Cyclooctan- - <i>n</i> -Octan	1-Nonen- - <i>n</i> -Nonan	Benzol- - <i>n</i> -Hexan	Hexan-1-carbon- säuremethylester- - <i>n</i> -Octan
Squalan	+ 133	— 18	+ 52	+ 64
Apiezon L	+ 156	— 14	+ 82	+ 77
Siliconöl DC 200	+ 125	— 12	+ 58	+ 104
OS 138	+ 225	+ 21	+ 225	+ 271
EMO	+ 202	+ 24	+ 257	+ 286

das Cyclooctan zeigen in Siliconöl DC 200 allerdings einen niedrigeren H^S -Wert als in Squalan. Da bei der Dispersionswechselwirkung zwischen apolaren Substanzen und apolaren Phasen sterische Faktoren die ausschlaggebende Rolle spielen, ist eine einheitliche Definition des Begriffes "Ampolarität" ohne Berücksichtigung auch der sterischen Eigenheiten der beteiligten Moleküle nicht möglich. Beim Vergleich der polaren Phasen OS 138 und EMO, die im Sinne des definierten Polaritätsbegriffes ähnliche Polarität zeigen, fällt auf, dass das Cyclooctan in OS 138 einen extrem hohen H^S -Wert zeigt, zu dessen Deutung die sterischen Eigenheiten der stationären Phase (Phenylgruppen) herangezogen werden müssen.

Stellungsisomere Cyclohexylalkane

In den I^A - bzw. H^A -Werten, Tabelle IV, tritt die Cyclohexylgruppe mit einem konstanten inkrementellen Beitrag zum Retentionsindex in Erscheinung, der aber stärker als die ΔI -Werte von der Stellung in der Kohlenstoffkette und somit von der Geometrie des Moleküls abhängt (Tabelle V).

Der indexerhöhende Einfluss des Cyclohexanringes wird also durch den Effekt der Verzweigung kompensiert, jedoch ist die starke H^A -Abnahme zum 4-Isomeren damit allein nicht zu erklären. Hierzu müssen wiederum die sterischen Eigenheiten des gesamten Moleküls, besonders aber der Raumbedarf der Cyclohexylgruppe diskutiert werden.

Auch in den ΔI -Werten tritt der 6-Ring inkrementell in Erscheinung:

	ΔI
1-Cyclohexyldekan	49
2-Cyclohexyldekan	43
3-Cyclohexyldekan	36
4-Cyclohexyldekan	31

Schreibt man dem 6-Ring eine Polarität im Sinne einer Doppelbindung zu, so ist die Abnahme der ΔI -Werte durch verstärkte Abschirmung des 6-Ringes gegen die Dipole der Moleküle der polaren stationären Phase deutbar. Beim 4-Cyclohexyldekan wird die Cyclohexylgruppe z.B. durch einen Propyl- und einen Hexylrest, beim 2-Cyclohexyldekan durch eine Methylgruppe und einen Octylrest abgeschirmt. Von Butylresten an bleibt die Abschirmung einer polaren funktionellen Gruppe mit steigender Kettenlänge konstant, während sie von Methyl nach Butyl stark zunimmt, vgl. KOVATS¹ und SCHOMBURG³.

TABELLE IV

	$I_{Ap_{200^\circ}}$	$I_{OS_{200^\circ}}$	ΔI
1-Cyclohexylheptan	1385	1423	38
2-Cyclohexylheptan	1362	1400	38
3-Cyclohexylheptan	1335	1373	38
4-Cyclohexylheptan	1321	1356	35
1-Cyclohexyldekan	1686	1735	49
2-Cyclohexyldekan	1659	1702	43
3-Cyclohexyldekan	1625	1661	36
4-Cyclohexyldekan	1592	1624	32
5-Cyclohexyldekan	1577	1608	31
2-Cyclohexylundekan	1760	1801	41
3-Cyclohexylundekan	1723	1759	36
4-Cyclohexylundekan	1689	1720	31
5-Cyclohexylundekan	1671	1702	31
6-Cyclohexylundekan	1666	1696	30
2-Cyclohexyldodekan	1859	1899	40
3-Cyclohexyldodekan	1822	1859	37
4-Cyclohexyldodekan	1787	1819	32
5-Cyclohexyldodekan	1768	1801	33
6-Cyclohexyldodekan	1760	1789	29
2-Cyclohexyltridekan	1959	2000	41
3-Cyclohexyltridekan	1921	1960	39
4-Cyclohexyltridekan	1886	1919	33
5-Cyclohexyltridekan	1866	1897	31
6-Cyclohexyltridekan	1856	1886	30
7-Cyclohexyltridekan	1854	1883	29

Ap = Apiezon L.

OS = Polyphenyläther OS-138.

Als praktische Folgerung aus dem Vergleich der strukturellen Einflüsse auf die H_A - und die ΔI -Werte ergibt sich, dass für die Charakterisierung solcher Isomerer H_A -Werte besser geeignet sind als ΔI -Werte. Trotzdem können die ΔI -Werte zumindest zur Charakterisierung der 1- und der 2-Cyclohexylalkane eine wertvolle Hilfe sein. Die Unterscheidung solcher Isomerer ist eine Stärke der gaschromatographischen Methodik und kann eine wertvolle Ergänzung für die NMR- und die MS-Spektroskopie sein.

TABELLE V

	H_{Ap}	$\delta(H_{Ap})$	Inkrement für Methyl- verzweigung
1-Cyclohexylalkan	+ 86	} 26 } 63 } 98	— 36 — 30 — 40
2-Cyclohexylalkan	+ 60		
3-Cyclohexylalkan	+ 23		
4-Cyclohexylalkan	— 12		

Dimethylcycloalkane mit 5-, 6-, 7- und 8-Ringen (Tabelle VI)

Von diesen Verbindungen werden nur die I^S - bzw. H^S -Werte behandelt, da einerseits die vielen möglichen Isomeren in polaren stationären Phasen ohnehin nicht getrennt werden können und andererseits die ΔI -Werte keine besondere Information über die Struktur liefern. Von den Dimethylcyclohexanen wurden aber doch ΔI -Werte gemessen, die sich in Tabelle II, Abschnitt 2, befinden. Von den Dimethylcyclohexanen liegen *trans,cis*-Gemische einzelner Isomere als Vergleichssubstanzen vor, die durch Hydrierung der entsprechenden Xylole dargestellt worden waren, während einzelne Dimethylcyclooctane aus stereospezifischen Dimerisationen von Isopren und Piperilen verfügbar waren. Sie wurden dem Autor von P. HEIMBACH zugänglich gemacht und entstammten Arbeiten von WILKE UND HEIMBACH⁴. Für alle anderen Isomeren wurden die Indexwerte an Gemischen aus MIR* mit den entsprechenden

TABELLE VI

	$Kp.$ (°C)	$I^S_{70^\circ}$		$Kp.$ (°C)	$I^S_{70^\circ}$
1,1-Dimethylcyclopentan	87.8	677	1,1-Dimethylcyclohexan	119.5	792
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopentan	91.9	693	<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	123.4	807
<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclopentan	99.5	725	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	129.7	836
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclopentan	91.7	690	<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	124.5	810
<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclopentan	90.8	686	<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	120.1	789
Äthylcyclopentan	103.5	738	<i>trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	119.4	789
			<i>cis</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	124.3	810
			Äthylcyclohexan	131.8	839
1,1-Dimethylcycloheptan	916.5		1,1-Dimethylcyclooctan		1046
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcycloheptan	941		<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclooctan		1069
<i>cis</i> -1,2-Dimethylcycloheptan	961		<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclooctan		1075
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcycloheptan	927		<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclooctan		1046
<i>cis</i> -1,3-Dimethylcycloheptan	920.5		<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclooctan		1044
<i>trans</i> -1,4-Dimethylcycloheptan	922		<i>trans</i> -1,4-Dimethylcyclooctan		1052
<i>cis</i> -1,4-Dimethylcycloheptan	926		<i>cis</i> -1,4-Dimethylcyclooctan		1054
Äthylcycloheptan	969		<i>trans</i> -1,5-Dimethylcyclooctan		1055
			<i>cis</i> -1,5-Dimethylcyclooctan		1049
			Äthylcyclooctan		1092

Methylcyclanen gewonnen. Hierbei fielen ausserdem die entsprechenden Äthylcyclane an. Die Zahl und die Verteilung der Isomeren in den MIR-Gemischen ergeben sich aus Tabelle VII. Hinzu kommt in jedem C-Zahlbereich das entsprechende Äthylcyclan.

Die Zuordnung der Peaks in den an den MIR-Mischungen erhaltenen Chromatogrammen war mit Hilfe von Vergleichssubstanzen, Siedepunktangaben und über Massenspektren nur gesichert bei den Dimethyl-C₆-, C₆- und C₈-Verbindungen. Bei den Dimethylcycloheptanen bestehen für die Zuordnung noch gewisse Unsicherheiten. Bei der Zuordnung wurden folgende Schlüsse gezogen:

Die Äthylverbindungen haben jeweils den grössten Retentionsindex, die 1,1-Dimethylcyclane den niedrigsten.

* MIR = "methylene insertion reaction".

TABELLE VII

	DMCP	DMCH	DMCHP	DMCO
1,1	1	1	1	1
1,2 <i>trans</i>	2	2	2	2
1,2 <i>cis</i>	2	2	2	2
1,3 <i>trans</i>	2	2	2	2
1,3 <i>cis</i>	2	2	2	2
1,4 <i>trans</i>		1	2	2
1,4 <i>cis</i>		1	2	2
1,5 <i>trans</i>			1	2
1,5 <i>cis</i>			1	2
Isomerenzahl	5	7	9	9

DMCP = Dimethylcyclopentan; DMCH = Dimethylcyclohexan; DMCHP = Dimethylcycloheptan; DMCO = Dimethylcyclooctan.

Aus Siedepunktangaben folgt: Die 1,2-Dimethylcyclane haben die höchsten Indexwerte, die Aufspaltung zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren ist gross. Die Reihenfolge der isomeren Dimethylcyclopentane und -hexane (API-Werte).

Die Zuordnung der anderen Isomeren geschah bei den Dimethylcyclopentanen ausserdem massenspektrometrisch unter Verwendung von API-Spektren, bei den Dimethylcyclohexanen und -octanen mit Hilfe von Vergleichssubstanzen. Die Dimethylcycloheptane konnten nur durch Analogieschlüsse zugeordnet werden. Schliesslich wurde die statistische Isomerenverteilung bei der MIR zur Zuordnung herangezogen. Immer wurde die erwartete Verteilung quantitativ gefunden. Auf diesem Wege konnte besonders die Zuordnung der 1,1-Dimethylcyclane des 1,4-Dimethylcyclohexans und des 1,5-Dimethylcycloheptans sichergestellt werden. Auch bei den Dimethylcyclanen wurden bei der Zuordnung über die Siedepunkte Abweichungen von der Proportionalität zwischen Siedepunkt und Retentionsindex beobachtet (Tabelle VIII).

TABELLE VIII

	IS	δIS		$Kp.$ (°C)	$\delta(Kp.)$
		gef.	ber.		
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopentan	693	3	~ 1	91.9	0.2
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclopentan	690			91.7	
1,1-Dimethylcyclohexan	792	3	~ 0.5	119.5	0.1
<i>trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	789			119.4	

Aufschlüsse über die Beweglichkeit der Ringsysteme gibt der Indexunterschied zwischen den *trans*- und den *cis*-Isomeren (Tabelle IX).

Die *cis*-1,3-Verbindungen und das *cis*-1,5-Dimethylcyclooctan haben eine höhere Flüchtigkeit als die *trans*-1,3-Verbindung. Vergleicht man die H^S -Werte der Dimethylcyclane mit denen der Monomethylcyclane, so stellt man fest, dass auch die Einführung der zweiten Methylgruppe in den Ring eine ähnliche Indexabnahme bewirkt wie eine Methylverzweigung in einer Paraffinkette (vgl. Tabelle X).

TABELLE IX

 I^S (*cis*-ISOMERES) — I^S (*trans*-ISOMERES)

	<i>Dimethylcyclane</i>			
	<i>1,2</i>	<i>1,3</i>	<i>1,4</i>	<i>1,5</i>
5-Ring	+ 32	— 4		
6-Ring	+ 29	— 21	+ 21	
7-Ring	+ 20	— 6	+ 4	
8-Ring	+ 6	— 2	+ 2	— 6

Jede Methylgruppe erniedrigt den H^S -Wert somit um etwa 40 IE. Für das 4-Methylheptan findet man eine Abnahme von 34 IE gegenüber dem *n*-Octan. Der Grund für diese Parallelität liegt in der Beweglichkeit der Ring-C-Atome.

TABELLE X

	H^S	Abnahme $\delta(H^S)$
Cyclooctan	140	
Methylcyclooctan	100	40
Dimethylcyclooctane	55-60	40-45
Cycloheptan	116	
Methylcycloheptan	70	46
Dimethylcycloheptane	25-30	40-45

CYCLANE UND ALKYL CYCLANE MIT EINER ODER MEHREREN DOPPELBINDUNGEN

Es ist zu erwarten, dass bei der Einführung von Doppelbindungen in Ringe nicht mit einer einfachen Additivität von Indexinkrementen für Ring und Doppelbindung gerechnet werden kann. Die komplizierte Geometrie und die spezielle Beweglichkeit der C-Atome besonders in den sog. mittleren Ringen wird durch die Aufhebung der freien Drehbarkeit zwischen den C-Atomen einer Doppelbindung durchgreifend beeinflusst.

Das Auftreten von *cis,trans*-Isomeren bei den Cyclanen ist nur von einer Mindestgrösse des Ringes an möglich. So gibt es zwar *trans*- und *cis*-Cycloocten, allerdings ist das erstere unbeständig und zeigt einen höheren Siedepunkt als die *cis*-Verbindung. Tabelle XI zeigt eine Zusammenstellung der I - und ΔI -Werte der Cyclene und Methylcyclene unter Berücksichtigung der *cis,trans*-Isomerie. Allerdings ist die Zuordnung der *cis,trans*-Isomeren bei den Methylcyclenen nicht ganz sicher.

Diskussion

1. Mit steigender C-Zahl ist die Indexzunahme pro C-Atom bis zum neuen Ring grösser als 100, um zu grösseren Ringen hin wieder abzunehmen, so dass sich sogar Werte unter 100 ergeben.

2. Die *trans*- und *cis*-Isomeren unterscheiden sich in apolaren Phasen im Index um etwa 5 bis 10 Einheiten. Bei den mittelständigen langkettigen Olefinen, wie z.B. dem Undecen-5, wird dagegen kein nennenswerter Unterschied gefunden.

TABELLE XI

	<i>I^S</i>		<i>I^{EMO}</i>		ΔI		<i>H^S</i>	
	80°	120°	80°	120°	80°	120°	80°	120°
Cyclopenten	552	559	635	649	83	90	52	59
Cyclohexen	681	689	769	784	88	95	81	89
Cyclohepten	725	800	878	900	93	100	85	100
<i>trans</i> -Cycloocten	899							
<i>cis</i> -Cycloocten	895	913	993	1019	98	106	95	113
<i>trans</i> -Cyclononen		1024		1146		122		124
<i>cis</i> -Cyclononen		1029		1147		118		129
<i>trans</i> -Cyclododecen		1122		1239		117		122
<i>cis</i> -Cyclododecen		1130		1251		121		130
<i>trans</i> -Cycloundecen		1214		1330		116		114
<i>cis</i> -Cycloundecen		1223		1346		123		123
<i>trans</i> -Cyclododecen		1306		1421		115		106
<i>cis</i> -Cyclododecen		1315		1440		125		115
<hr/>								
1-Methylcyclopenten	647	660	724	737	77	77		60
1-Methylcyclohexen	769	781	853	865	84	84		81
1-Methylcyclohepten	863	874	947	969	84	95		74
1-Methylcycloocten	969	983	1059	1084	90	101		83
1-Methylcyclononen		1102		1214		112		102
<i>trans</i> -1-Methylcyclododecen		1200		1316		116		100
<i>cis</i> -1-Methylcyclododecen								
<i>trans</i> -1-Methylcycloundecen		1292		1409		117		92
<i>cis</i> -1-Methylcycloundecen		1295		1413		118		95
<i>trans</i> -1-Methylcyclododecen		1382		1500		118		83
<i>cis</i> -1-Methylcyclododecen		1392		1513		121		92

* Die Klammern sollen andeuten, dass die Zuordnung des *trans*- und des *cis*-Isomeren fraglich ist.

3. Die *H^S*-Werte (gegenüber *n*-Alkanen gleicher C-Zahl) zeigen wie diejenigen der Cyclane Maximalwerte für den 9- und 10-Ring, der auf einen Enthalpieüberschuss als Folge der grossen Beweglichkeit der Ring-C-Atome zurückzuführen ist.

4. Die ΔI -Werte steigen bis zum 9-Ring an, um mit steigender Ringzahl konstant zu werden. Sie spiegeln zwei Einflüsse wider, den des gesättigten Ringes und den der Doppelbindung. Ein hoher ΔI -Wert wird für das Cyclohexen beobachtet, der z.T. auf der ausgeprägten *cis*-Konfiguration der Doppelbindung, die sich im 6-Ring ausbildet, beruht.

Eliminiert man den Einfluss des Ringes auf die *I*-Werte, wie in Tabelle XII geschehen, so sieht man, dass eine Doppelbindung im Ring 25–35 IE zum ΔI -Wert beiträgt. Für die *cis*-Cyclene mit 5- bis 8-Ring-C-Atomen findet man 35, für die *trans*-Cyclene vom 9-Ring an 38 bis 23 Einheiten mit abnehmender Tendenz. *trans*-Cyclononen hat einen höheren ΔI -Wert als das *cis*-Cyclononen, was auf die geringe Symmetrie zurückgeht. Die ΔI -Werte mittelständiger, offenkettiger Olefine sind vergleichsweise höher und liegen bei etwa 40 IE. In der gleichen Tabelle finden sich auch die *H^S*-Werte, die sich durch Homomorphiebetrachtung zwischen den Cyclenen und den entsprechenden Cyclanen ergeben. Mit Ausnahme des Cyclohexens findet man bei den einfachen Cyclenen negative Werte, die in der Grössenordnung der α -Olefine bzw. der mittelständigen Olefine liegen. Höhere Werte werden nur für den 8-, 9- und 10-Ring gefunden.

TABELLE XII

		δH^S	$\delta(\Delta I)$	$t(^{\circ}C)$
Cyclopenten	— Cyclopentan	— 16	36	80
Cyclohexen	— Cyclohexan	+ 13	40	80
Cyclohepten	— Cycloheptan	— 19	37	80
<i>cis</i> -Cycloocten	— Cyclooctan	— 30	33	80
<i>trans</i> -Cyclononen	— Cyclononan	— 25	38	120
<i>cis</i> -Cyclononen	— Cyclononan	— 20	34	120
<i>trans</i> -Cyclodecen	— Cyclodekan	— 25	29	120
<i>cis</i> -Cyclodecen	— Cyclodekan	— 17	33	120
<i>trans</i> -Cycloundecen	— Cycloundekan	— 21	24	120
<i>cis</i> -Cycloundecen	— Cycloundekan	— 12	31	120
<i>trans</i> -Cyclododecen	— Cyclododekan	— 19	23	120
<i>cis</i> -Cyclododecen	— Cyclododekan	— 10	33	120
Methylcyclopenten	— Methylcyclopentan	+ 12	45	80
Methylcyclohexen	— Methylcyclohexan	+ 36	50	80
Methylcyclohepten	— Methylcycloheptan	— 6	39	80
Methylcycloocten	— Methylcyclooctan	— 16	34	120
Methylcyclononen	— Methylcyclononan	— 4	38	120
<i>cis</i> -Methylcyclodocen	— Methylcyclodekan	— 2	38	120
<i>trans</i> -Methylcycloundecen	— Methylcycloundekan	+ 4	35	120
<i>cis</i> -Methylcycloundecen	— Methylcycloundekan	+ 7	36	120
<i>trans</i> -Methylcyclododecen	— Methylcyclododekan	+ 6	34	120
<i>cis</i> -Methylcyclododecen	— Methylcyclododekan	+ 12	37	120

Die *I*-Werte der Methylcyclene sind ein wenig niedriger als diejenigen der Cyclene, obwohl der Beitrag der Doppelbindung grösser ist als der des Ringes. Die *trans*- und *cis*-Isomeren zeigen wesentlich geringere Unterschiede in den ΔI -Werten als bei den Cyclenen. Die Reihenfolge der beiden Isomeren ist aber noch nicht sichergestellt.

Der Beitrag der Doppelbindung zum ΔI -Wert, vgl. Tabelle XII, vorletzte Spalte, ist bei den Methylcyclenen erwartungsgemäss etwas grösser. Ausserdem werden kaum noch Unterschiede zwischen den *trans*- und den *cis*-Isomeren beobachtet. Der Einfluss der Methylgruppe auf die intermolekulare Wechselwirkung ist offenbar stärker als derjenige der sterischen Anordnung der Ring-C-Atome. Die H^S -Werte der 1-Methylcyclene sind wesentlich höher als diejenigen der Cyclene, und zwar um etwa 25 IE. Eine Ausnahme stellt nur das 1-Methylcycloocten dar. Für β - und mittelständig methylverzweigte Doppelbindungen beobachtet man bei offenkettigen Kohlenwasserstoffen gegenüber den unverzweigten Typen eine Indexzunahme von 20 bis 25 Einheiten (Tabelle XIII).

TABELLE XIII

	$\delta(H^S)$
2-Methyl-2-hexen \rightarrow 2-Hepten	23
3-Methyl-3-hexen \rightarrow 3-Hepten	19
<i>cis</i> -Methylcyclodocen \rightarrow <i>cis</i> -Cyclodocen	30
<i>cis</i> -Methylcycloundecen \rightarrow <i>cis</i> -Cycloundecen	28
<i>cis</i> -Methylcyclododecen \rightarrow <i>cis</i> -Cyclododecen	23

TABELLE XIV

	IS_{50°	$IEMO_{50^\circ}$	ΔI	HS
Cyclopenten	554	631	77	-14*
Methylcyclopentan	633	661	28	0
Methylencyclopentan	650	723	73	+17
1-Methyl-1-cyclopenten	647	716	69	+14
3-Methyl-1-cyclopenten	607	668	61	-26
4-Methyl-1-cyclopenten	610	671	61	-23
Bicyclohexan (3,1,0)	670	745	75	
	IS_{70°	$IEMO_{70^\circ}$	ΔI	HS
Cyclohexen	677	764	87	+15*
Methylcyclohexan	730	764	34	0
Methylencyclohexan	736	817	81	+6
1-Methyl-1-cyclohexen	766	847	81	+36
3-Methyl-1-cyclohexen	736	810	74	+6
4-Methyl-1-cyclohexen	739	813	74	+9
Bicycloheptan (4,1,0)	796	881	85	
	IS_{100°	$IEMO_{100^\circ}$	ΔI	HS
Cyclohepten	782	869	87	-19*
Methylcycloheptan	864	909	45	0
Methylencycloheptan	861	949	88	-3
1-Methyl-1-cyclohepten	862	941	79	-2
3-Methyl-1-cyclohepten	847	924	77	-17
4-Methyl-1-cyclohepten	849	927	78	-15
5-Methyl-1-cyclohepten	851	930	79	-13
Bicyclooctan (5,1,0)	885	968	83	
	IS_{100°	$IEMO_{100^\circ}$	ΔI	HS
Cycloocten, <i>cis</i>	905			-32*
Methylcyclooctan	992	1054	62	0
Methylencyclooctan				
1-Methyl-1-cycloocten	978			-14
3-Methyl-1-cycloocten	958			-31
4-Methyl-1-cycloocten	963			-29
5-Methyl-1-cycloocten	973			-19
Bicyclononan (6,1,0)	1003			

* Bezogen auf die entsprechenden Cyclane.

Mit weiter steigender Ringgrösse nähern sich die HS -Werte der 1-Methyl-1-cyclene denjenigen der 2-Methyl-1-alkene, die positiv sind. Steht die Methylgruppe nicht an der Doppelbindung, sondern in 3-, 4- oder 5-Stellung — Retentionsdaten in Tabelle XIV — so ergibt sich der gleiche Einfluss der Substitution auf die HS - und ΔI -Werte wie bei den entsprechenden offenkettigen Typen, vgl. Teil II, S. 16.

HS -Werte

1. Gegenüber den 1-Methyl-1-cyclenen haben die 3-Methyl-1-cyclene einen wesentlich erniedrigten Index, und zwar:

- beim 5-Ring um 40
- beim 6-Ring um 30
- beim 7-Ring um 15
- beim 8-Ring um 20 IE.

2. Beim Übergang der Methylgruppe aus der 3- in die 4-Stellung ergibt sich eine geringe Zunahme des H^S -Wertes um 3 bis 5 IE. Bei den offenkettigen Olefinen des vergleichbaren Typs beträgt die Zunahme 12 bis 14 Einheiten.

3. Die 4- und 5-Methyl-1-cyclene unterscheiden sich nur noch wenig in ihren Eigenschaften, so dass kein eindeutiger Effekt der Stellung der Methylgruppe festzustellen ist.

4. Die exocyclischen Cyclene mit gleichem Kohlenstoffgerüst zeigen H^S -Werte, die beim 5- und 7-Ring denen der 1-Methyl-1-cyclene entsprechen, das Methylencyclohexan hat allerdings einen wesentlich niedrigeren Wert. Die H^S -Werte nehmen vom 5- zum 7-Ring in der Reihe +17, +6, -3 ab.

5. Die H^S -Werte der Bicycloverbindungen werden an anderer Stelle behandelt.

ΔI -Werte. Die ΔI -Werte lassen sich in erster Näherung als Summe der Beiträge der Ringe und der Doppelbindung auffassen, vgl. hierzu S. 27, und die Tabellen XII und XIV.

1. Der Anteil der Doppelbindung an den ΔI -Werten der 1-Methyl-1-cyclene liegt wie bei den entsprechenden offenkettigen Olefinen bei etwa 30 bis 40 IE, bei den anderen Methylcyclenen bei 35-45 IE.

2. Die ΔI -Werte der 3-, 4- und 5-Methyl-1-cyclene sind niedriger als die der 1-Methyl-1-cyclene, besonders beim 5- und 6-Ring.

3. Die exocyclischen Verbindungen haben die höchsten ΔI -Werte, obwohl die Doppelbindung nur zweifach C-C-substituiert ist. Der Grund hierfür liegt in der guten Zugänglichkeit der Doppelbindung für die intermolekulare Wechselwirkung mit der polaren stationären Phase.

4. Die ΔI -Werte der Bicyclen mit Dreiringen sind grösser als die der ungesättigten Cyclane. Auch dieser Befund spricht dafür, dass π -Elektronen nicht ausschliesslich als Ursache für die "Polarität" dieser Verbindungen angesehen werden dürfen. Es scheint, als ob die Retentionsdaten der Olefine eher durch die veränderten sterischen Verhältnisse interpretierbar sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die bei den offenkettigen Olefinen gefundenen Regeln das Retentionsverhalten auch der vorstehend behandelten cyclischen Olefine, zumindest qualitativ, zu interpretieren erlauben.

In Tabelle XV sind die Retentionsdaten von Cyclenen mit längeren Alkylgruppen am Ring aufgeführt. Auch in diesen Fällen wird das Retentionsverhalten mit Hilfe weniger Regeln verständlich.

H^S -Werte. Die Werte sind jeweils auf die Indices der entsprechenden gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe bezogen, *nicht* auf die der *n*-Paraffine.

1. Die Vinylgruppe am Cyclohexanring verhält sich wie bei den offenkettigen Olefinen.

	H^S	
1-Octen	—18	
Vinylcyclohexan	—21	
1-Vinyl-3-cyclohexen	—24	(gegen 1-Äthylcyclo-3-hexen)
Vinylbenzol	+27	(gegen Äthylbenzol)

TABELLE XV

	IS_{70°	$IEMO_{70^\circ}$	ΔI	HS_{70°
Äthylcyclohexan	839	875	36	0
Vinylcyclohexan	818	894	76	-21
Äthylidencyclohexan	859	942	83	+20
1-Äthylcyclohexen	861	942	81	+22
1-Äthylcyclo-3-hexen	848	926	78	+9
1-Vinylcyclo-3-hexen	824	940	116	-15
Äthylbenzol	840	1026	186	+1
Vinylbenzol	867	1118	251	+28
Äthylcyclopentan	738			
Äthylcyclopenten	749	821	72	+11
<i>n</i> -Propylcyclopentan	834	865	31	0
Propylidencyclopentan	853	929	76	+18
1-Propylcyclopenten	839	906	67	+5
	IS_{120°	$IEMO_{120^\circ}$	ΔI	HS_{120°
1- <i>n</i> -Propylcyclohepten	1056	1144	88	0
1- <i>n</i> -Butylcycloheptan	1171	1227	56	-20
1- <i>n</i> -Butylcyclohepten	1151	1234	83	-8
1- <i>n</i> -Butylidencycloheptan	1163	1254	91	
1- <i>n</i> -Propylcycloocten	1166	1259	93	

Der HS -Wert des 1-Vinyl-3-cyclohexens ist bezogen auf den Index von 1-Äthyl-3-cyclohexen. Der gegenüber 1-Octen um 6 IE erniedrigte HS -Wert rührt von der Substitution durch die Vinylgruppe in der 4-Stellung zur Ringdoppelbindung her (vgl. 4-Methyl-1-alkene, Teil II). Am aromatischen 6-Ring erhöht sich dagegen der HS -Wert wegen der Konjugation um 27 IE.

2. Steht die Doppelbindung im Ring, so sind die HS -Werte denen der entsprechenden Methylverbindungen — und somit auch denen der offenkettigen Olefinen des gleichen Typs — ähnlich.

	HS		HS
1-Methyl-1-cyclohexen	+36	3-Methyl-1-cyclohexen	+6
1-Äthyl-1-cyclohexen	+22	3-Äthyl-1-cyclohexen	+9

Weitere Beispiele s. Tabelle XV.

3. Die Alkylidencyclane, also die an der Methylengruppe alkylsubstituierten Methylencyclane haben ähnliche HS -Werte wie die 1-Alkyl-1-cyclane. Die Doppelbindung ist dreifach C-C-substituiert.

	HS		HS
1-Äthyl-1-cyclohexen	+20	1-Butyl-1-cyclohepten	-20
Äthylidencyclohexan	+22	Butylidencycloheptan	-8

ΔI -Werte. Ringe und Doppelbindungen verleihen den ungesättigten Alkylcyclanen eine "Polarität", die charakteristisch vom Substitutionsgrad der Doppelbindung, der Substitution in der Nähe der Doppelbindung und den sterischen Verhältnissen im Molekül, gegeben durch die Ringgröße und die Konfiguration der Doppelbindung, beeinflusst wird. In diesem Falle haben auch die ΔI -Werte eine gewisse Bedeutung für die Identifizierung solcher Verbindungen. Bei der folgenden Diskussion von ΔI -Werten wurde der Anteil des gesättigten Ringsystems aus dem ΔI -Wert eliminiert. Die sich ergebenden ΔI -Differenzen werden als $\delta(\Delta I)$ bezeichnet.

1. Vinylgruppe:

	$\delta(\Delta I)$	Homomorphes
1-Vinylcyclohexan	76 — 36 = 40 IE	Äthylcyclohexan
1-Vinyl-3-cyclohexen	116 — 78 = 38 IE	1-Äthyl-3-cyclohexen
Vinylbenzol	251 — 186 = 65 IE	Äthylbenzol

2. In der Doppelbindung substituierte Cyclene haben höhere ΔI -Werte, die Alkyldicyclene die höchsten:

	$\delta(\Delta I)$	Homomorphes
Äthylidencyclohexan	83 — 36 = 47 IE	Äthylcyclohexan
1-Äthyl-1-cyclohexen	81 — 36 = 45 IE	Äthylcyclohexan
1-Äthyl-3-cyclohexen	78 — 36 = 42 IE	Äthylcyclohexan

3. Ein monosubstituierter aromatischer Ring liefert pro Doppelbindung einen Beitrag von 50 IE zum ΔI -Wert.:

	$\delta(\Delta I)$	Homomorphes
Äthylbenzol	186 — 36 = 150 IE	(drei Doppelbindungen)

AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (TABELLE XVI)

Die Interpretation der H^S -Werte, relativ zu den entsprechenden gesättigten Ringsystemen (Tabelle XVI), wird bei den Dialkylcyclohexanen durch den Einfluss der *cis-trans*-Isomerie erschwert. Für die vergleichenden Betrachtungen wird der Mittelwert der Indexwerte der *trans*- und *cis*-Verbindungen benutzt. Die Unterschiede in den sterischen Eigenheiten der Ringsysteme beim Übergang vom beweglichen des Cyclohexans zum starren des Benzols überlagern die drei Einflüsse, die sich an der Doppelbindung auswirken, nämlich diejenigen der:

1. ungestörten Doppelbindung
2. Konjugation
3. der Substitution.

H^S-Werte

Benzol		- 24	
drei Doppelbindungen im Ring			- geringer Einfluss auf den <i>H^S</i> -Wert mittelständige <i>cis</i> -Doppelbindungen.
Konjugation			- index erhöhender Einfluss.
starres Ringsystem mit hoher Symmetrie			- vermindernder Einfluss.
Toluol		+ 21	
Äthylbenzol		+ 1	
zusätzlich Alkylsubstitution			- index erhöhender Einfluss.
Styrol		+ 28	
1,2-Dihydronaphthalin		+ 48	
eine Vinylgruppe zusätzlich			- vermindernder Einfluss.
Konjugation der Vinylgruppe mit dem aromatischen Ring			- stark erhöhender Einfluss.
<i>o,m,p</i> -Xylole	+ 60	+ 53	+ 55
zusätzlich zweifache Methylsubstitution			- Unterschiede in der Symmetrie der Ladungsverteilung sind die Ursache für die Abnahme der <i>H^S</i> -Werte vom <i>o</i> - über <i>m</i> - nach <i>p</i> -Xylol.

TABELLE XVI

	<i>I^S</i>		<i>I^{EMO}</i>		ΔI
	70°	120°	70°	120°	
Cyclohexan	668		710		42
Benzol	644		843		199
Methylcyclohexan	730		764		34
Toluol	751		942		191
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	807		837		30
<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	836		875		39
<i>o</i> -Xylol	875		1073		198
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	810		844		34
<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	792		816		24
<i>m</i> -Xylol	854		1036		182
<i>trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	789		814		25
<i>cis</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	810		844		30
<i>p</i> -Xylol	856		1040		184
Äthylbenzol	840		1026		186
Styrol	867		1118		251
<i>trans</i> -Dekalin		1081		1158	77
<i>cis</i> -Dekalin		1119		1212	93
9,10-Octalin		1123		1253	130
Tetralin		1150		1400	250
1,2-Dihydronaphthalin		1148		1500	352
1,4-Dihydronaphthalin		1167		1466	299
Naphthalin		1169		1527	358

ΔI -Werte. Strukturelle Einflüsse sind in den ΔI -Werten weit weniger charakteristisch wirksam. Auch hier wird der Beitrag des Grundgerüsts eliminiert. Die sich ergebenden $\delta(\Delta I)$ -Werte sind Tabelle XXI, Spalte 3, zu entnehmen. Der Beitrag einer Doppelbindung im aromatischen System zum ΔI -Wert liegt zwischen 50 (Benzol) und 54 (*o*-Xylol) IE. Die Alkylsubstitution hat einen geringen erhöhenden Einfluss auf die $\delta(\Delta I)$ -Werte. Der hohe Wert für das *o*-Xylol entspricht dessen Dipolmoment.

Ungesättigte Derivate des Dekalins

H^S-Werte

	<i>H^S</i>		<i>H^S</i>
9,10-Octalin	+ 23	2,3-Dimethyl-2-penten	+ 32
Tetralin	+ 50	<i>o</i> -Xylol	+ 60
1,2-Dihydronaphthalin	+ 48	Styrol	+ 28
1,4-Dihydronaphthalin	+ 67	Tetralin + Cyclohexen	+ 50 + 12 <hr/> + 62

Auch bei den Naphthalinderivaten ergibt sich, dass Konjugation die *H^S*-Werte nicht erhöht. Die Ursache für den hohen Wert des 1,4-Dihydronaphthalins ist die gleiche wie beim 1,4-Cyclohexadien (Stabilisierung der Wannenform).

ΔI-Werte. Vgl. hierzu Tabelle XVI und Tabelle XXII oben.

Das Dekalin hat etwa den doppelten ΔI -Wert wie das Cyclohexan (85 gegen 42), so dass selbst in kondensierten Ringsystemen der Cyclohexanring bezüglich des ΔI -Wertes als strukturelle Einheit angesehen werden kann.

	$\delta(\Delta I)$		$\delta(\Delta I)$
9,10-Octalin	45	1-Methyl-1-cyclohexen + eine weitere C-C-Bindung	+ 47
Tetralin	165	<i>o</i> -Xylol	+ 163
1,2-Dihydronaphthalin	267	Styrol + eine weitere C-C-Bindung an der Doppelbindung	+ 215
1,4-Dihydronaphthalin	214	Tetralin + Cyclohexen	+ 165 <hr/> + 46 <hr/> + 211

Bei den ΔI -Werten ergibt sich also eine gute Additivität der Inkremente. Konjugierte Vinylgruppen am aromatischen Kern zeigen einen charakteristischen Beitrag zum ΔI -Wert, während die *H^S*-Werte nur Einflüsse aufweisen, die die Geometrie des Moleküls verändern, vgl. z.B. 1,4-Dihydronaphthalin und 1,2-Dihydronaphthalin.

	<i>1,4-Dihydro-</i> <i>naphthalin</i>	<i>1,2-Dihydro-</i> <i>naphthalin</i>
<i>H^S</i>	+ 67	+ 48
ΔI	214	267

Stellungsisomere Phenylalkane

Zum Ende dieses Abschnitts seien noch die Retentionsdaten stellungsisomerer Phenylalkane diskutiert, die allerdings wegen ihrer höheren Molekulargewichte und entsprechend höherem Siedepunkt nur in dem System Apiezon L-OS 138 gemessen werden konnten. Die Daten sind in Parallele zu setzen zu denen der entsprechenden Cyclohexylderivate von Tabelle XVII. Für die Zuordnung der einzelnen Isomeren lagen

TABELLE XVII

	<i>I_{Ap}</i>		<i>I_{OS}</i>		$\partial I/\partial T$	ΔI_{200°
	150°	200°	200°	215°		
1-Phenylheptan	1376	1396	1553	1557	} 0.4	157
2-Phenylheptan	1300	1320	1469	1473		149
3-Phenylheptan	1266	1285	1427	1431		136
4-Phenylheptan	1260	1278	1415	1419		137
1-Phenyldekan		1694	1851	1856	} 0.3	157
2-Phenyldekan		1616	1765	1769		149
3-Phenyldekan		1573	1710	1715		137
4-Phenyldekan		1550	1684	1688		134
5-Phenyldekan		1537	1670	1674		133
2-Phenylundekän		1715	1861	1864	} 0.3	146
3-Phenylundekän		1670	1808	1813		138
4-Phenylundekän		1645	1780	1785		135
5-Phenylundekän		1631	1765	1769		134
6-Phenylundekän		1625	1758	1763		133
2-Phenyl-dodekan		1813	1960	1960	} 0.2	147
3-Phenyl-dodekan		1767	1907	1911		140
4-Phenyl-dodekan		1741	1879	1881		138
5-Phenyl-dodekan		1725	1861	1864		136
6-Phenyl-dodekan		1718	1854	1856		136
2-Phenyltridekan		1911	2058	2059	} 0.1	147
3-Phenyltridekan		1865	2006	2007		141
4-Phenyltridekan		1838	1977	1978		139
5-Phenyltridekan		1821	1960	1962		139
6-Phenyltridekan		1813	1950	1950.5		137
7-Phenyltridekan		1813	1950	1950		137

Ap = Apiezon L.

OS = Polyphenyläther OS 138.

an Modells-substanzen nur die vier Phenylheptane und das 1-Phenyldekan vor. Die H^A -Werte können sinnvoll nur gebildet werden unter Eliminierung des C-Zahl-einflusses (Tabelle XVIII).

Bei gleicher Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette ist die Abhängigkeit der H^{Ap} -Werte von der Kettenlänge um so geringer, je länger die Alkylgruppen, von der Verzweigungsstelle an gerechnet, sind, vgl. die Werte der 4-Phenylheptane. An dieser Stelle soll nicht diskutiert werden, warum beim Übergang der funktionellen Gruppe aus der 1- in die 2- und aus der 2- in die 3-Stellung für die

TABELLE XVIII

 $H^{Ap} = I^{Ap}$ (PHENYLALKAN) — I^{Ap} (*n*-ALKAN)

C-Zahl	1-Phenylalkan	1-Cyclohexyl-alkan	2-Phenylalkan	2-Cyclohexyl-alkan
7	696	685	620	662
10	694	686	616	659
11			615	660
12			613	659
13			611	659

	3-Phenylalkan	3-Cyclohexyl-alkan	4-Phenylalkan	4-Cyclohexyl-alkan
7	585	635	578	621
10	573	625	550	592
11	570	623	545	589
12	567	622	541	587
13	565	621	538	588

Phenyl- und die Cyclohexylgruppe so verschiedene Werte gefunden werden. Sie hängen mit der Geometrie des planaren Benzolrings und der Beweglichkeit des Cyclohexanringes zusammen. Bildet man die H^A -Werte (bezogen auf die entsprechenden Cyclohexanverbindungen), so findet man für die 1-Phenylalkane positive, für die 2-, 3- und 4-Phenylalkane negative Werte. Die negativen Werte sind eine Folge des Kettenverzweigungseffektes, der natürlich durch Art und Grösse (Raumbedarf) des Substituenten beeinflusst wird. Aus diesem Grunde findet man nicht die gleichen Verzweigungsinkremente wie bei den Methylverbindungen.

Die stellungsisomeren Phenylalkane wie auch Cyclohexylalkane werden in der Reihenfolge:

1,2,3,4,5-Phenylalkan,

und nicht wie die Methylalkane in der Reihenfolge:

1,3,2,4,5-Methylalkan

eluiert.

Unterschiede in den H^A -Werten zwischen Stellungsisomeren nehmen natürlich stark ab, je mehr die Phenyl- bzw. Cyclohexylgruppe in die Mitte der Kette wandert, so dass gleichlange Alkylketten an der Verzweigungsstelle stehen.

ΔI -Werte. An den ΔI -Werten ist die Abhängigkeit von der Stellung in der Kette

TABELLE XIX

 $\Delta I = I^{OS} - I^{Ap}$

C-Zahl des Alkans	1-Phenylalkane	2-Phenylalkane	3-Phenylalkane	4-Phenylalkane
7	157	149	136	137
10	157	149	137	134
11		146	138	135
12		147	140	138
13		147	141	139

ein eindeutiger Abschirmungseffekt der Phenylgruppe gegen die intermolekulare Wechselwirkung mit der polaren stationären Phase erkennbar (Tabelle XIX).

Benzol hat einen ΔI -Wert von 151, Cyclohexan von 46 (80°). Im C_{10} -Bereich findet man ΔI -Werte von 49 für 1-Cyclohexyldekan, von 43 für 2-Cyclohexyldekan und von 36 für 3-Cyclohexyldekan. Die indexerhöhende Wirkung des Benzolrings bzw. des Cyclohexanrings tritt also in den Alkylbenzolen und Cyclohexylalkanen deutlich und quantitativ erfassbar in Erscheinung. Die Abschirmung des Phenylrestes nimmt natürlich zu den mittelständigen Isomeren hin zu, so dass die ΔI -Werte abnehmen. Die Identifizierung stellungsisomerer Verbindungen über den ΔI -Wert ist aber nur bei dem 1-, 2- und 3-ständigen Isomeren möglich. Von der Butylgruppe an ändert sich die abschirmende Wirkung der Alkylgruppen nämlich nicht mehr mit der Kettenlänge, vgl. hierzu KOVATS UND WEHRLI¹ und SCHOMBURG³.

MEHRFACH UNGESÄTTIGTE CYCLANE MIT 6-, 8-, 10- UND 12-RING-C-ATOMEN

Die einfach ungesättigten Cyclane wurden bereits zu Anfang behandelt. Durch Einführung weiterer Doppelbindungen in die genannten Ringe wird deren Geometrie durchgreifend verändert. Die Beweglichkeit der Ringe nimmt ab, bei den grösseren Ringen bestimmt die Konfiguration der einzelnen Doppelbindungen die sterische Anordnung der Ring-C-Atome. Diese Einflüsse machen sich besonders stark bemerkbar in den H^S -Werten, weniger in den ΔI -Werten.

H^S-Werte. 6-Ring. Die beiden Cyclohexadiene unterscheiden sich stark in ihren H^S -Werten (Tabelle XX).

	H^S
Cyclohexen	+ 12
1,3-Cyclohexadien	— 13
1,4-Cyclohexadien	+ 26
1,3,5-Cyclohexatrien	— 24

Bei dem 1,3-Isomeren sind die Doppelbindungen in Konjugation, der H^S -Wert wird erniedrigt. Bei dem 1,4-Isomeren wird die Wannenform mit ihrer geringen Symmetrie der Ladungsverteilung fixiert, erhöhter H^S -Wert. Das Cyclohexatrien hat den niedrigsten H^S -Wert wegen der Konjugation bzw. der hohen Symmetrie und der Starrheit der C-C-Bindungen.

Der unterschiedliche Einfluss der Konjugation ist nur durch die Symmetrie der sich ausbildenden sterischen Anordnungen erklärbar.

8-Ring. Das Analogon zum 1,4-Cyclohexadien, das 1,5-Cyclooctadien, hat einen ähnlich hohen H^S -Wert und von den drei möglichen Dienen den höchsten. Auch hier haben die konjugierten Typen die niedrigsten H^S -Werte.

	H^S
1,3-Cyclooctadien	— 36
1,3,5-Cyclooctatrien	— 20
Cyclooctatetraen	— 75

TABELLE XX

	<i>I^S</i>		<i>I^{EMO}</i>		ΔI	
	70°	120°	70°	120°		
<i>C</i> ₆	Cyclohexan	668		710	42	
	Cyclohexen	677		764	85	
	1,3-Cyclohexadien	655		796	141	
	1,4-Cyclohexadien	694		840	146	
	Benzol	644		843	199	
	80°		80°			
<i>C</i> ₈	Cyclooctan	925	940	990	1012	65
	<i>cis</i> -Cycloocten	896	1019	993	1019	97
	<i>trans</i> -Cycloocten	899				
	1,3-Cyclooctadien	889		1023		134
	1,4-Cyclooctadien	895		1034		139
	1,5-Cyclooctadien	915		1074		159
	1,3,5-Cyclooctatrien	905		1100		195
	Cyclooctatetraen	850		1078		228
	3,3,0-Bicyclooctan	870		936		66
	3,3,0-Bicyclo-2-octen	850		950		100
<i>C</i> ₁₀	Cyclodekan		1147		1237	90
	<i>trans</i> -Cyclodecen		1122		1241	119
	<i>cis</i> -Cyclodecen		1130		1252	122
	1,6-Cyclodekadien <i>cis-cis</i>		1108		1258	150
<i>C</i> ₁₂	Cyclododekan		1326		1417	91
	<i>trans</i> -Cyclododecen		1306		1421	115
	<i>cis</i> -Cyclododecen		1315		1440	125
	Cyclododekatrien					
	<i>trans-trans-trans</i> -1,5,9		1256		1428	172
	<i>trans-trans-cis</i> -1,5,9		1279		1464	185
	<i>trans-cis-cis</i> -1,5,9		1294		1490	196
<i>cis-cis-cis</i> -1,5,9		1290		1493	203	

Der Wert des 1,4-Cyclooctadiens von —30 und der geringe Unterschied zum 1,3-Cyclooctadien zeigt an, dass die Konjugation der π -Elektronen einen geringeren Einfluss auf die *H^S*-Werte hat als die resultierenden sterischen Verhältnisse.

10-Ring. Je grösser die Ringe werden, umsomehr sind auch die Diene mit den entsprechenden offenkettigen Typen gleicher C-Zahl vergleichbar, da durch die Einführung einer weiteren Doppelbindung die sterische Anordnung des Ringes immer weniger beeinflusst wird.

H^S

1,6-Cyclodekadien <i>cis,cis</i>	— 39 (2 Doppelbindungen)
4- bzw. 5-Undecen <i>cis</i>	— 17 (1 Doppelbindung)

12-Ring. Überraschenderweise führt aber entgegen der Beobachtung beim Undecen mit mittelständiger Doppelbindung *trans*- und *cis*-Konfiguration zu unterschiedlichen H^S -Werten.

	H^S gef.	H^S bev.
Cyclododecen <i>trans</i>	—20	} —60 → —51
Cyclododecen <i>cis</i>	—11	
Cyclododecatrien <i>trans,trans,trans</i>	—70	
Cyclododecatrien <i>trans,trans,cis</i>	—47	
Cyclododecatrien <i>trans,cis,cis</i>	—32	
Cyclododecatrien <i>cis, cis, cis</i>	—36	—33

In den isomeren Cyclododecatrien findet man eine gute Additivität der Doppelbindungsinkremente. Man kann daraus schliessen, dass das Cyclododecatrien so beweglich ist, dass sowohl *trans*- wie auch *cis*-Konfiguration sich ungehindert einstellen können.

ΔI -Werte. Wird der Einfluss der Ringsysteme wiederum abgetrennt, so erhält man folgende ΔI -Inkremente für die Doppelbindung, vgl. Tabelle XXI und XXII.

TABELLE XXI

	H^S	$\delta(\Delta I)$	$\delta(\Delta I)/$ Doppel- bindung
1-Octen — <i>n</i> -Octan	—18	40	40
Cyclohexen — Cyclohexan	+12	43	43
1,3-Cyclohexadien — Cyclohexan	—13	99	50
1,4-Cyclohexadien — Cyclohexan	+26	104	52
Benzol — Cyclohexan	—24	157	52
1-Methylcyclohexen — Methylcyclohexan	+36	50	50
Toluol — Methylcyclohexan	+21	157	52
<i>o</i> -Xylol — <i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	+68	168	56
<i>o</i> -Xylol — <i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	+39	159	53
<i>m</i> -Xylol — <i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	+44	148	49
<i>m</i> -Xylol — <i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	+62	158	53
<i>p</i> -Xylol — <i>trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	+67	159	53
<i>p</i> -Xylol — <i>cis</i> -1,4-Dimethylcyclohexan	+46	154	51
Vinylcyclohexan — Äthylcyclohexan	—21	40	40
Äthylidencyclohexan — Äthylcyclohexan	+20	47	47
1-Äthylcyclohexen — Äthylcyclohexan	+32	45	45
1-Äthylcyclo-3-hexen — Äthylcyclohexan	+9	42	42
1-Vinylcyclo-3-hexen — Äthylcyclohexan	—15	80	40
Äthylbenzol — Äthylcyclohexan	+1	150	50
Styrol — Äthylcyclohexan	+28	215	54
Styrol — Äthylbenzol	+27	65	65
1-Propylcyclopenten — <i>n</i> -Propylcyclopentan	+5	36	36
1-Propylidencyclopenten — <i>n</i> -Propylcyclopentan	+18	45	45
Methylcycloheptan — Methylcycloheptan	—3	47	47
1-Methylcyclohepten — Methylcycloheptan	—3	40	40

Temperatur: 70°.

40–50 IE für Doppelbindungen in offenkettigen Olefinen.

45–55 IE für eine Doppelbindung in Sechsringverbindungen.

65 IE für Vinylgruppe an aromatischen Kernen.

30 IE für Doppelbindungen in höheren Ringen.

Das 1,5-Cyclooctadien hat von den höheren Cyclenen den höchsten $\delta(\Delta I)$ -Wert/Doppelbindung, das 1,3-Cyclooctadien vergleichsweise einen sehr niedrigen. Je mehr das Ringsystem eingeebnet wird, um so grösser werden die ΔI -Werte.

TABELLE XXII

		t° (°C)	H^S	$\delta(\Delta I)$	$\frac{\delta(\Delta I)}{\text{Doppel-bindung}}$
9,10-Octalin	— <i>trans</i> -Dekalin	120	+ 42	53	
9,10-Octalin	— <i>cis</i> -Dekalin	120	+ 4	37	45
Tetralin	— <i>trans</i> -Dekalin	120	+ 69	173	
Tetralin	— <i>cis</i> -Dekalin	120	+ 31	157	55
1,2-Dihydronaphthalin	— <i>trans</i> -Dekalin	120	+ 67	275	
1,2-Dihydronaphthalin	— <i>cis</i> -Dekalin	120	+ 29	259	67
1,4-Dihydronaphthalin	— <i>trans</i> -Dekalin	120	+ 86	222	
1,4-Dihydronaphthalin	— <i>cis</i> -Dekalin	120	+ 48	206	53.5
Naphthalin	— <i>trans</i> -Dekalin	120	+ 88	281	
Naphthalin	— <i>cis</i> -Dekalin	120	+ 50	265	54.5
<i>cis</i> -Cycloocten	— Cyclooctan	80	— 29	32	32
<i>trans</i> -Cycloocten	— Cyclooctan	80	— 26		
1,3-Cyclooctadien	— Cyclooctan	80	— 36	69	35
1,4-Cyclooctadien	— Cyclooctan	80	— 30	74	37
1,5-Cyclooctadien	— Cyclooctan	80	— 10	94	47
1,3,5-Cyclooctatrien	— Cyclooctan	80	— 20	130	43
Cyclooctatetraen	— Cyclooctan	80	— 75	163	41
<i>trans</i> -Cyclododecen	— Cyclodekan	120	— 25	— 29	30
<i>cis</i> -Cyclododecen	— Cyclodekan	120	— 17	— 32	
1,6-Cyclododekadien <i>cis, cis</i>	— Cyclodekan	120	— 39	60	30
<i>trans</i> -Cyclododecen	— Cyclododekan	120	— 20	24	29
<i>cis</i> -Cyclododecen	— Cyclododekan	120	— 11	34	
<i>trans-trans-trans</i> -1,5,9-Cyclododekatrien	— Cyclododekan	120	— 70	81	27
<i>trans-trans-cis</i> -1,5,9-Cyclododekatrien	— Cyclododekan	120	— 47	94	31
<i>trans-cis-cis</i> -1,5,9-Cyclododekatrien	— Cyclododekan	120	— 32	105	35
<i>cis-cis-cis</i> -1,5,9-Cyclododekatrien	— Cyclodekan	120	— 36	112	37

DANK

Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER, Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, möchte ich danken für seine stete Förderung und immer gewährte grosszügige Unterstützung meiner Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Retentionsindices einer grösseren Zahl von gesättigten und ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen mit 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11- und 12-gliedrigen Ringen wurden in Kapillarsäulen mit apolaren und polaren stationären Flüssigkeiten bestimmt

und die H - bzw. ΔI -Werte auf inkrementell erfassbare strukturelle Einflüsse untersucht. Wegen der besonderen sterischen Verhältnisse bei den Ringen sind allerdings die Möglichkeiten einer inkrementellen Berechnung oder Abschätzung von Retentionsindices gegenüber den offenkettigen Kohlenwasserstoffen eingeschränkt. Dafür haben — auch die gesättigten — cyclischen Kohlenwasserstoffe charakteristische ΔI -Werte, die jedoch vom Substitutionsgrad abhängen. Durch Einführung von Doppelbindungen in die Ringsysteme ergeben sich wegen der Verminderung der Beweglichkeit komplizierte sterische Verhältnisse, die einen nicht leicht zu übersehenden Einfluss auf die intermolekulare Wechselwirkung und damit auf die Retentionsdaten haben. Trotzdem lassen sich für die Abschätzung von Retentionsindices Regeln aufstellen, die die Zuordnung gaschromatographisch getrennter isomerer Mischungspartner mit Ringen im Molekül gestatten.

SUMMARY

The retention indices of a relatively large number of saturated and unsaturated cyclic hydrocarbons with 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12-membered rings were determined in capillary columns with non-polar and polar stationary liquid phases and the H and ΔI values were examined to find out whether the influence of structural elements produces increments. Because of the particular steric factors that are involved in the case of rings, the possibilities of incremental calculation or estimation of retention indices are limited as compared with open-chain hydrocarbons. On the other hand, cyclic hydrocarbons — also the saturated ones — have characteristic ΔI values, which, however, depend on the degree of substitution. Introduction of double bonds in the ring systems produces complicated steric relationships due to the decrease in mobility and these have a considerable influence on the intermolecular interaction and consequently on the retention indices. Nevertheless, rules for the estimation of retention indices can be established, which permit the characterization of isomeric cyclic compounds that have been separated by gas chromatography.

LITERATUR

- 1 E. KOVATS UND A. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 2 J. D. DUNITZ UND V. PRELOG, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 896.
- 3 G. SCHOMBURG, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 157.
- 4 G. WILKE UND P. HEIMBACH, unveröffentlicht.

J. Chromatog., 23 (1966) 18-41