

Fig. 1. Infrarotspektrum von Polyvinylformalpropionitril.

Gruppe herrührt. Möglicherweise wurde während der Reaktion ein Teil der Estergruppen verseift. Das Bandentriplett zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} ist auf Streckschwingungen verschiedener C-O-Funktionen im Molekül, die von der Reaktion nicht betroffen werden, zurückzuführen. Das Spektrum wurde mit einem Unicam-Spektralphotometer Sp 100/130 aufgenommen.

Säule und Säulenfüllung. Das Reaktionsprodukt wurde in Chloroform gelöst und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf Celite (0.09–0.25 mm Korngrösse) aufgebracht. Der Anteil der Trennflüssigkeit betrug 10 und 20%. Die Säulen wurden nach zweistündigem Altern bei 220° eingesetzt. Verwendet wurde eine 200 × 0.4 cm gewendelte VzA-Säule. Als Apparatur stand ein Gaschromatograph der Firma Becker, Delft, mit Doppel-Flammenionisationsdetektor und linearer Temperaturprogrammierung zur Verfügung; Trägergas war Wasserstoff. Die Trägergasmenge

TABELLE I

VERGLEICH RELATIVER RETENTIONSZEITEN (t_R) VON DIOLEN BEI SÄULENFÜLLUNGEN MIT POLYVINYL-FORMALPROPIONITRIL UND VERSAMID 900

Kolonnen I: 200×0.4 cm V2A-Stahl; 10 % Polyvinylformalpropionitril auf 0.09–0.25 mm Celite; Einsäulenordnung; Trägergas: Wasserstoff 2 l/h; Temperatur: Probengeber 210° ; Kolonne programmiert von 150 – 290° mit $10^\circ/\text{min}$. Kolonne II: 200×0.4 cm V2A-Stahl; 10 % Versamid 900 auf 0.09–0.25 mm Chromosorb DMCS; Kompensationskolonne von gleicher Länge; Trägergas: Wasserstoff 2 l/h; Temperatur: Probengeber 190° ; Kolonne programmiert von 130 – 225° mit $3.3^\circ/\text{min}$.

Verbindung	Siedepunkte ($^\circ\text{C}$)	t_R	
		Kolonnen I	Kolonnen II
1,2-Propandiol	189	0.84	1.00
Äthylenglykol	198	1.00	1.00
1,3-Butandiol	204	1.27	1.90
1,4-Butandiol	235	1.97	2.96
1,5-Pentandiol	239.4	2.44	3.85
1,6-Hexandiol	260	2.85	4.66
1,10-Decandiol	170 bei 8 mm	4.20	8.75

TABELLE II

RELATIVE RETENTIONSZEITEN (t_R) VON POLYOLEN, FETTSÄUREMETHYLESTERN UND ALKYL-BENZOLEN

Stationäre Phase: 20 % Polyvinylformalpropionitril auf Celite 0.09–0.25 mm.

Verbindung	t_R ($^\circ\text{C}$)	Heizraten ($^\circ/\text{min}$)	Temperatur- intervall ($^\circ\text{C}$)
1,2-Propandiol	0.86		
Äthylenglykol	1.00	12	140–290
Glycerin	3.36		
Äthylenglykol	1.00		
Diäthylenglykol	1.54		
Triäthylenglykol	3.02		isotherm bei 250
Tetraäthylenglykol	6.75		
Pentaäthylenglykol	15.60		
Myristinsäuremethylester	0.63		
Palmitinsäuremethylester	1.00		
Stearinsäuremethylester	1.47	12	180–260
Ölsäuremethylester	2.00		
1-Äthyl-2,4,6-trimethylbenzol	1.00		
1-Propyl-2,4,6-trimethylbenzol	1.20	12	150–230
1-Propyl-2,4,6-triäthylbenzol	1.57		

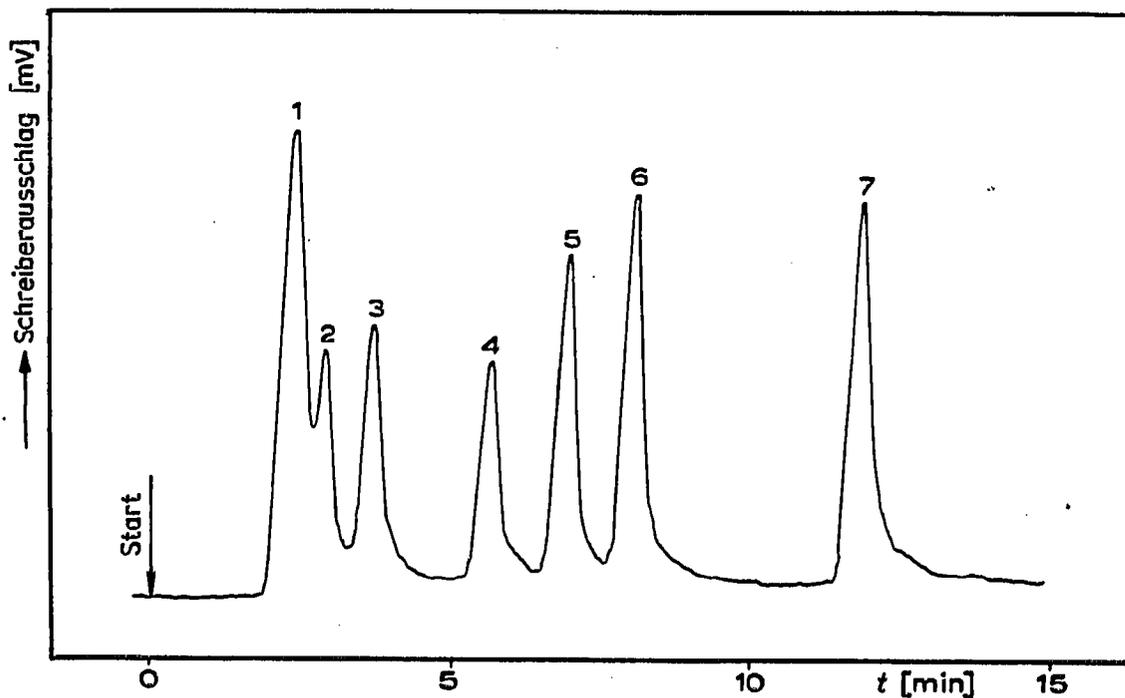


Fig. 2. Chromatogramm der Diole. 1,2-Propanediol (1); Äthylenglykol (2); 1,3-Butandiol (3); 1,4-Butandiol (4); 1,5-Pentandiol (5); 1,6-Hexandiol (6) und 1,10-Decandiol (7) (Arbeitsbedingungen siehe Tabelle I, Kolonne I).

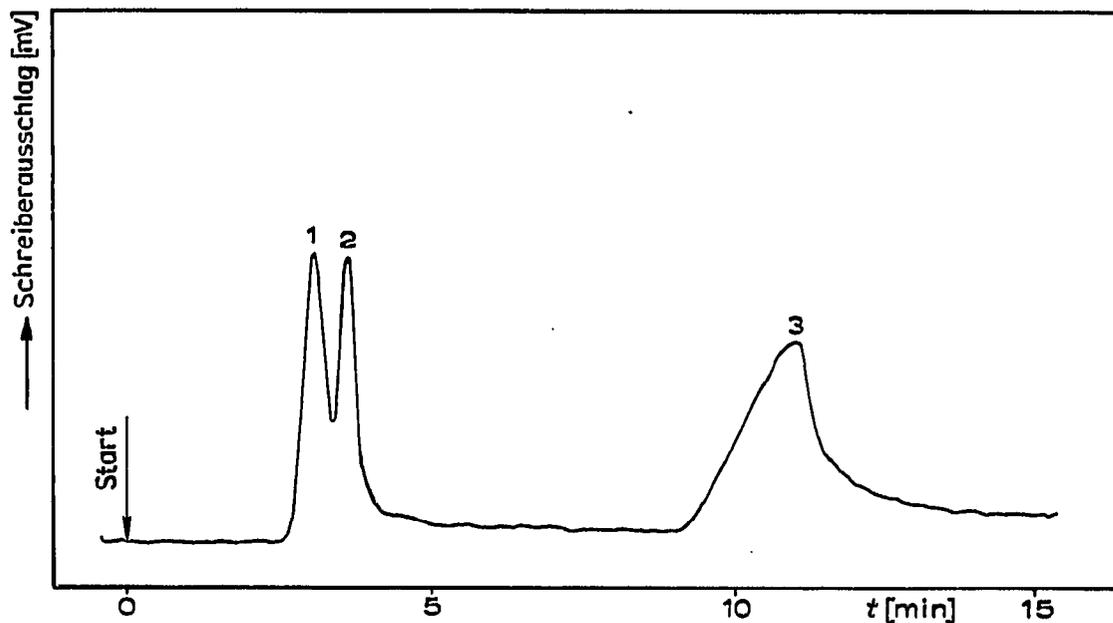


Fig. 3. Trennung von Glycerin (3) aus einem Gemisch von 1,2-Propanediol (1) und Äthylenglykol (2). Kolonne: 200×0.4 cm V2A-Stahl; 20 % Polyvinylformalpropionitril auf 0.09–0.25 mm Celite; Einsäulenordnung. Trägergas: Wasserstoff 2 l/h; Temperatur: Probengeber 200° ; Kolonne programmiert von 140 – 290° mit $12^\circ/\text{min}$.

betrug 2 l/h. Es wurde temperaturprogrammiert im Bereich von 150 bis 300° gearbeitet.

Ergebnisse und Diskussion

Die mit diesen Säulen gewonnenen Ergebnisse und Erfahrungen sind in Tabelle I und II sowie in den Fig. 2 bis 6 zusammengefasst.

Das besondere Interesse galt in Fortsetzung früherer Arbeiten¹ der Trennung mehrwertiger Alkohole (Polyole). Diese war an Versamid 900 und Mannithexapropionitriläther¹, einer strukturgruppenmässig ähnlich zusammengesetzten Verbindung wie Polyvinylformalpropionitril, versucht worden. Für die Trennwirksamkeit ist das Stoffpaar 1,2-Propandiol und Äthylenglykol kritisch. Mit Versamid wurde dieses Stoffpaar nicht getrennt (Tabelle I). An der hier vorgeschlagenen flüssigen Phase ist eine deutliche Auftrennung zu erkennen (Fig. 2 und Tabelle I). Ausserdem kann die Analysenzeit von etwa 31 Minuten auf 14 Minuten verkürzt werden, da eine wesentlich günstigere Temperaturstabilität der Trennflüssigkeit unter den gleichen Analysenbedingungen eine höhere Heizrate zulässt. Polyvinylformalpropionitril dampft, wie aus der Konstanz der Nulllinie hervorgeht, nicht merklich ab. Fig. 3 zeigt die Trennung von Glycerin aus einem Gemisch von Äthylenglykol und 1,2-Propandiol. Aus Fig. 4 geht die gute Trennung verschiedener Polyole hervor. Bemerkenswert ist der

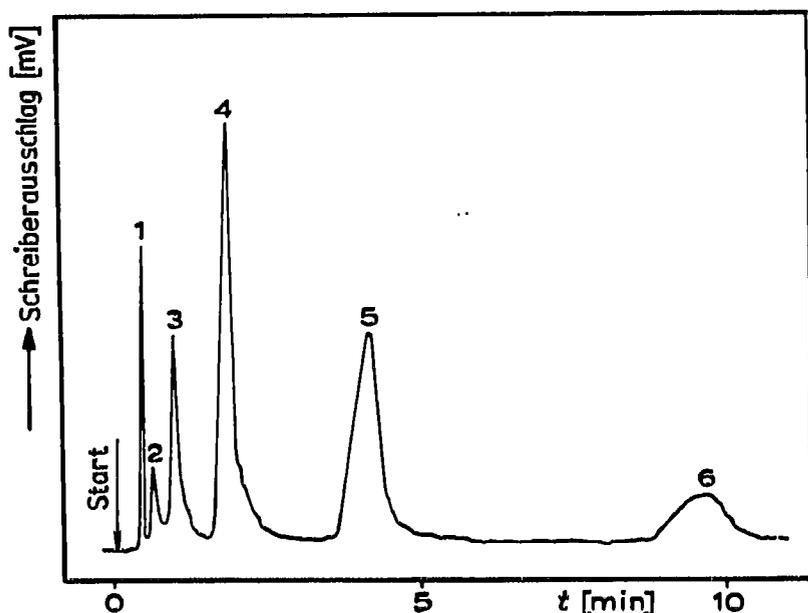


Fig. 4. Chromatogramm, von Methanol (1); Äthylenglykol (2); Diäthylenglykol (3); Triäthylenglykol (4); Tetraäthylenglykol (5) und Pentaäthylenglykol (6). Kolonne und Trägergas siehe Fig. 3. Temperatur: isotherm bei 250°.

Berg des Pentaäthylenglykols. Die Trennung dieser Verbindung ist nach unseren bisherigen Informationen noch nicht möglich gewesen. In gleicher Weise eignet sich Polyvinylformalpropionitril auch zur Trennung anderer Substanzklassen, z.B. Fettsäuremethylester und Alkylbenzole (Fig. 5 und 6). Seine guten Trenneigenschaften gehen auch aus den Tabellen I und II hervor. Die Phase wurde 50 Stunden isotherm bei 275° benutzt und veränderte sich in dieser Zeit nicht.

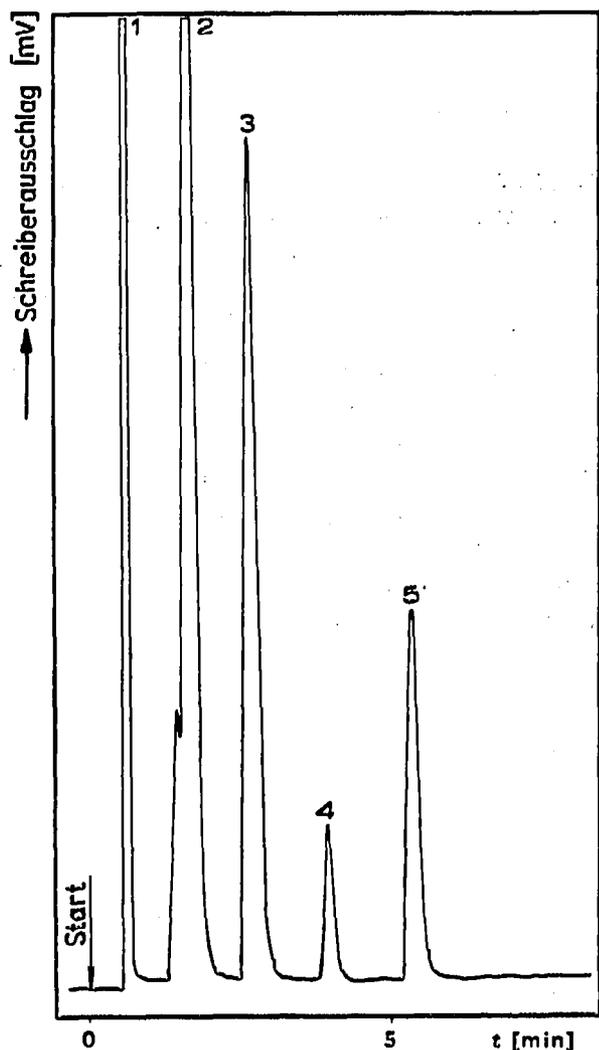


Fig. 5. Chromatogramm eines Fettsäuremethylestergemisches. Lösungsmittel (1); Myristinsäuremethylester (2); Palmitinsäuremethylester (3); Stearinsäuremethylester (4) und Ölsäuremethylester (5). Kolonne und Trägergas siehe Fig. 3. Temperatur: Probengeber 240° ; Kolonne programmiert von $180-260^{\circ}$ mit $12^{\circ}/\text{min}$.

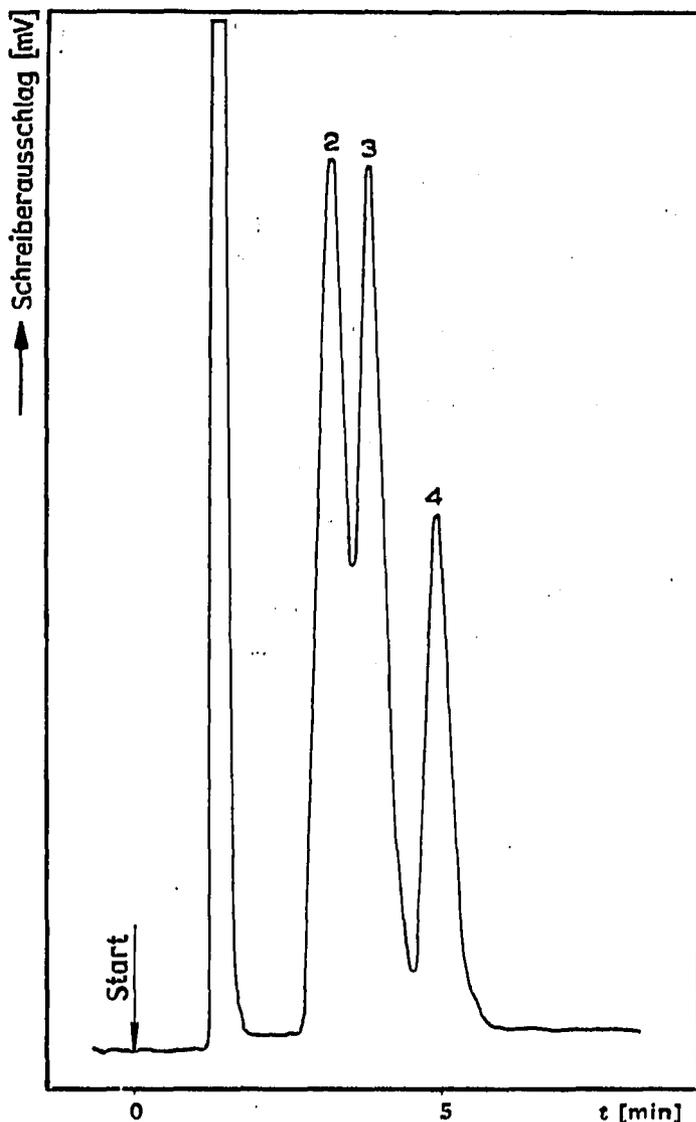


Fig. 6. Chromatogramm von Benzol (1); 1-Äthyl-2,4,6-trimethylbenzol (2); 1-Propyl-2,4,6-trimethylbenzol (3) und 1-Propyl-2,4,6-triäthylbenzol (4). Kolonne und Trägergas siehe Fig. 3. Temperatur: Probengeber 210° ; Kolonne programmiert von $150-230^{\circ}$ mit $12^{\circ}/\text{min}$.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. H.-P. ANGELÉ für wertvolle Diskussionen und Anregungen, Herrn Dr. DIMTER* für die zur Verfügung gestellten Ausgangssubstanzen und Fräulein KIESSLING für technische Hilfe bei der Durchführung der Arbeit.

*Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie,
Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und
medizinischen Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, 705 Leipzig (D.D.R.)*

K. ASSMANN
O. SERFAS
G. GEPPERT

* Institut für organische Hochpolymere der DAW.

- 1 H.-P. ANGELÉ, *Dissertation*, Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1964.
- 2 H. M. TENNEY, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 2.
- 3 E. BAYER, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 299.
- 4 H. M. MCNAIR UND T. DE VRIES, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 806.
- 5 P. J. CHOVIN, *J. Gas Chromatog.*, 2 (1964) 83.
- 6 L. DIMTER, *Dissertation*, Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1964.
- 7 R. C. WEAST, S. M. SELBY UND C. D. HODGMAN, *Handbook of Chemistry and Physics*, 45. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1964-1965.

Eingegangen den 18. Juli 1966

J. Chromatog., 26 (1967) 495-501

Thin-layer chromatography of ferrocene compounds and their benzenoid analogues

The loose analogy between the phenyl group and the ferrocenyl group is commonly employed and comparisons between the two are frequently made^{1,2}. While it might be expected that the more polar ferrocenyl group should confer a smaller R_F value upon the ferrocene-containing molecule, we were unable to find any quantitative data making a direct comparison. To that end, we investigated the R_F values of nine pairs of compounds using thin-layer chromatography. The results are discussed below.

Experimental

The ferrocene compounds were prepared in a standard fashion and their properties were in good agreement with reported values. The benzenoid compounds were reagent grade quality and were used directly from the container. The compounds were spotted on the plates in a solution of methylene chloride. All the chromatographic equipment used was from the Mallinckrodt CHROMA-KIT using SilicAR TLC-7G—a silicic acid/gypsum-binder adsorbent. The layer thickness was 0.25 mm and activation was at 92° for one hour. The elutropic solvent was benzene-acetone (30:1)*. Detection of the ferrocene compounds was done visually and detection of the benzenoid compounds was by means of iodine vapor treatment.

Results and discussion

In all cases but two the ferrocenyl analogue has a lower R_F than the phenyl compound (Table I). In one of those cases, No. 8, ferrocenylphenylcarbinol, the apparent lower polarity can probably be ascribed to intramolecular hydrogen bonding to the iron atom⁴. To ensure that no reaction had taken place on the adsorbent, a methylene chloride solution of No. 8 was allowed to stand overnight in contact with SilicAR TLC-7G, then filtered and evaporated to dryness. The infrared spectrum proved to be identical to the original, indicating that no reaction had taken place.

* Previous TLC work on ferrocene derivatives used Merck Kieselgel G and benzene or benzene-ethanol mixtures³.