

and support of the detectors was assisted by the use of a split glass sleeve between the body and the outer casing which permitted ready alignment of the leads. This sleeve also improved the steadiness of the recorder baseline, presumably by reducing noise from static charges.

In our assembly, the splitter and detector were mounted in the column oven with the top of the Teflon tap and the detector body projecting above the (modified) oven lid. This allowed the splitting ratio to be changed during a separation. For example, a small fraction may be analysed with a large splitting ratio and then larger fractions injected for preparative separation using a smaller splitting ratio or even, by timing, with no flow to the detector at all. The system has been used up to 120° and this temperature could be raised by replacing Teflon by other materials. The use of a needle valve to control splitting ratios in an all-metal system would have similar advantages.

This system has been used in our laboratory to separate the polygermanes and their alkyl derivatives in a metal-free system.

*Department of Chemistry, The University,  
Nottingham (Great Britain)*

K. M. MACKAY  
K. J. SUTTON  
R. WATT

Received January 16th, 1967

*J. Chromatog.*, 29 (1967) 223-224

### **Gaschromatographie cyclischer Anhydride und Imide von Dicarbonsäuren**

Cyclische Anhydride und Imide von Dicarbonsäuren stellen wichtige Zwischenprodukte für viele organische Synthesen dar. Die Analyse dieser Verbindungen in Mischung durch übliche analytische Methoden ist oft anspruchsvoll und zeitraubend.

Für die cyclischen Dicarbonsäureanhydride wurde die Bestimmung des Phthalsäureanhydrids durch Gaschromatographie in "coating resins" durch Veresterung des Anhydrids zum entsprechenden Methylester ausgearbeitet<sup>1</sup>. Bei der Analyse des technischen Phthalsäureanhydrids wurde Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid direkt bei Temperaturen von 185 und 220°<sup>2,3</sup> chromatographiert. Falls in der Probe Phthalsäure vorhanden ist, geht diese in das Anhydrid über.

Zwecks Unterdrückung der Dehydratation der Dicarbonsäuren haben wir Kolonnen mit einem niedrigen Gehalt an stationärer Phase ausprobiert. Gleichermassen interessierte uns die Möglichkeit der Bestimmung cyclischer Anhydride in cyclischen Imiden von Dicarbonsäuren durch Gaschromatographie.

#### *Experimenteller Teil*

Die in dieser Arbeit verwendeten cyclischen Anhydride und Imide der Dicarbonsäuren waren Chemikalien von analytischer Reinheit, die wir noch einer weiteren Reinigung unterzogen haben.

*J. Chromatog.*, 29 (1967) 224-226

Die chromatographischen Arbeiten wurden auf dem Gerät Fractovap D (Carlo Erba, Milano) durchgeführt, das mit einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet war. Als Trägergas gelangte Stickstoff zur Anwendung. Sämtliche Kolonnen waren aus Glas, und der Injektionsraum wurde gleichfalls mit einem Röhrchen aus Borsilicatglas versehen.

Als stationäre Phase wurde Neopentylglykolsuccinat (NPGS), Butandiolsuccinat (BDS), Cyclohexandimethanolsuccinat (CHDMS) und Polyäthylenglykoladipat (PEGA) verwendet. Als Trägerstoff wurde Chromosorb W mit einer Körnung von 60–80 mesh benutzt, das mit 3 % der stationären Phase und 1 % Orthophosphorsäure imprägniert wurde. Es wurden Kolonnen von 80 cm Länge und mit einem Innendurchmesser von 3 mm benutzt. Die Stickstoffdurchflussmenge wurde bei einem

TABELLE I

RELATIVE ELUTIONSVOLUMINA UND KOVÁTS-INDIZES CYCLISCHER ANHYDRIDE UND IMIDE VON DICARBONSÄUREN BEI 140°

Verbindung	3% NPGS + 1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		3% BDS + 1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		3% CHDMS + 1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		3% PEGA + 1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
	V <sub>r</sub>	I	V <sub>r</sub>	I	V <sub>r</sub>	I	V <sub>r</sub>	I
Maleinsäureanhydrid	0.06	1581	0.06	1629	0.06	1500	0.07	1645
Bernsteinsäureanhydrid	0.37	1928	0.39	1992	0.32	1844	0.38	1989
Glutarsäureanhydrid	0.74	2034	0.81	2141	0.65	1992	0.76	2137
Phthalsäureanhydrid	0.64	1998	0.68	2104	0.67	2000	0.74	2133
Δ <sup>4</sup> -Tetrahydrophthalsäureanhydrid	1.00	2137	1.00	2186	1.00	2082	1.00	2196
Maleinsäureimid	0.28	1887	0.31	1947	0.25	1797	0.40	2002
Bernsteinsäureimid	1.12	2188	1.10	2242	0.94	2068	1.48	2279
Glutarsäureimid	0.79	2055	0.93	2165	0.69	2006	0.93	2180
Phthalsäureimid	3.65	2457	4.30	2479	4.02	2372	5.65	2565
Δ <sup>4</sup> -Tetrahydrophthalsäureimid	4.30	2494	4.90	2408	4.28	2384	5.80	2571

Druck von 1 kp/cm<sup>2</sup> am Kolonnenanfang eingestellt. Vor der Analyse wurden die Kolonnen bei 195–205° unter Trägergasdurchfluss 8–12 Std. konditioniert. Es wurden 0.5–1.0 μl einer 1–5 %igen Lösung der Probe in wasserfreiem Aceton mittels einer Hamilton-Injektionspritze dosiert.

### Ergebnisse und Diskussion

Die relativen Elutionsvolumina der cyclischen Anhydride und Imide der Dicarbonsäuren, bezogen auf Δ<sup>4</sup>-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (V<sub>r</sub> = 1.0) und deren Kováts-Indexe werden in Tabelle I angeführt. Aus den Resultaten ist zu ersehen, dass die cyclischen Imide der Dicarbonsäuren stets hinter den cyclischen Anhydriden der entsprechenden Dicarbonsäuren eluiert werden. Die Unterschiede der Elutionswerte sind dazu hinreichend, dass auch Spurenkonzentrationen cyclischer Anhydride von Dicarbonsäuren in technischen cyclischen Imiden von Dicarbonsäuren durch Gaschromatographie entdeckt werden können. Die sehr verschiedenen Unterschiede zwischen den Kováts-Indexen cyclischer Imide von Dicarbonsäuren und cyclischer Anhydride von Dicarbonsäuren findet seine Erklärung durch die Aktivität des Imid-Wasserstoffs, der mit der stationären Phase Wasserstoffbindungen eingeht.

Auf unpolaren stationären Phasen ergaben die dem Studium unterworfenen

Verbindungen, insbesondere cyclische Imide von Dicarbonsäuren, keine symmetrischen Elutionszacken. Deshalb haben wir den polaren stationären Phasen, denen wir Orthophosphorsäure zugesetzt haben, Aufmerksamkeit zugewandt. Da in cyclischen

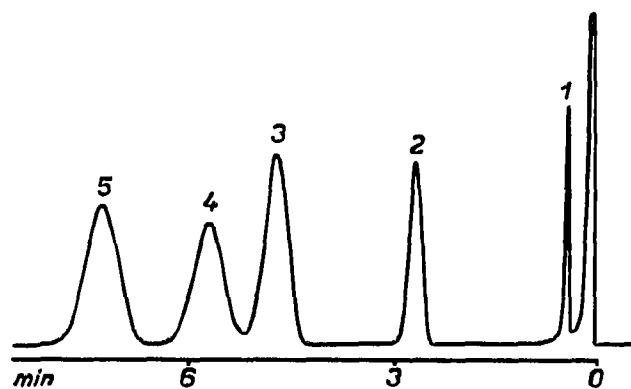


Fig. 1. Chromatogram cyclischer Anhydride: (1) Maleinsäureanhydrid; (2) Bernsteinsäureanhydrid; (3) Phthalsäureanhydrid; (4) Glutarsäureanhydrid; (5)  $\Delta^4$ -Tetrahydrophthalsäureanhydrid. Kolonne: 3 % Butandiolsuccinat und 1 %  $H_3PO_4$  auf Chromosorb W bei  $125^\circ$ ; Stickstoff 1 kp/cm<sup>2</sup>.

Imiden von Dicarbonsäuren der Imid-Wasserstoff sauren Charakter aufweist, wird durch Anwesenheit von Orthophosphorsäure die Adsorption dieser Verbindungen an der Trägerstoffoberfläche in ähnlicher Weise herabgesetzt wie dies bei Fettsäuren<sup>4</sup> der Fall ist. Die Anwesenheit von Orthophosphorsäure beeinflusst ebenso auch die mögliche Reaktion cyclischer Anhydride von Dicarbonsäuren mit stationären Polyester-Phasen. Auf polaren Kolonnen haben wir in sämtlichen Fällen symmetrische Elutionszacken erhalten.

Ein Chromatogramm cyclischer Anhydride von Dicarbonsäuren auf einer Kolonne mit Butandiolsuccinat (BDS) bei der Temperatur von  $125^\circ$  ist in Fig. 1 ersichtlich. Wie wir experimentell festgestellt haben, kommt es bei dieser Temperatur durch das Chromatographieren der einzelnen Dicarbonsäuren zu keiner Dehydratation und auf den Chromatogrammen treten keine Elutionszacken cyclischer Anhydride von Dicarbonsäuren in Erscheinung, mit Ausnahme der Malein- und Glutarsäure, bei denen bei einer Temperatur des Injektionsraumes von  $125^\circ$  gemäss dem Chromatogramm eine 2–5 %ige Dehydratation von der gesamten dosierten Menge eintritt.

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,  
Bratislava-Predmestie (Č.S.S.R.)

JÁN HRIVŇÁK  
ZDENĚK ŠŤOTA

Lehrstuhl für organische Technologie an der  
Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava (Č.S.S.R.)

JÚLIUS KALAMÁR

1 G. G. ESPOSITO, *Aberdeen Proving Ground Rept.* No. CCL 132, (1962) 7; *Anal. Abstr.*, 11 (1964) zit. 1826.

2 C. E. MOORE UND S. MEINSTEIN, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1503.

3 H. TRACHMAN UND F. ZUCKER, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 269.

4 L. D. METCALFE, *Nature*, 188 (1960) 142.

Eingegangen den 18. Januar 1967