

POLYGLYCERIN UND DESSEN VERÄTHERUNGSPRODUKTE ALS GC-TRENNPHASEN

2. MITT. CYANÄTHYLIERTES POLYGLYCERIN (PGAN)

F. FALK UND P. DIETRICH

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

(Eingegangen den 18. Oktober 1967)

SUMMARY

Polyglycerol and its ethers as liquid phases in gas chromatography. II. Cyanoethylated polyglycerol

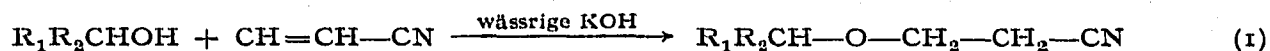
The preparation and use of cyanoethylated polyglycerol as a stationary liquid phase for gas-liquid chromatography is described. This electron-acceptor phase is especially useful for separating saturated fatty alcohols from unsaturated ones with the same chain-length and one or more double bonds. It may also be used successfully for polar compounds (esters of fatty acids and alcohols) which do not associate.

In unserer 1. Mitteilung¹ konnte gezeigt werden, dass Polyglycerin sich vorzüglich zur GC-Analyse der Alkanole, Diöle und niedrig äthoxylierten Fettalkohole eignet. Auch die Trennung der gesättigten von α,β -ungesättigten Alkoholen hatte gute Ergebnisse gezeigt. Dagegen hatte die Trennung kettengleicher gesättigter von einfach mittelständig ungesättigten Alkoholen nicht befriedigt.

Eine Eigenschaft des Polyglycerins war dessen relativ schlechte Löslichkeit für Paraffine, Olefine und andere schwach polare Substanzen. Damit wurden letztere schnell auf der Säule eluiert und wenig spezifisch aufgetrennt. Oftmals sind diese Trenneigenschaften vorteilhaft. Es sei hier an die Trennung der durch katalytische Fettsäurereduktion als Nebenprodukte entstehenden Paraffine vom Hauptprodukt (Fettalkohole) erinnert. Besonders gut wirkte sich dies für präparative Trennungen aus, da die mittels Reduktion eines Gemisches von Myristinsäure bis Arachinsäure mitentstehenden Paraffine Tetradecan bis Eicosan vor dem Myristylalkohol eluiert werden. Gesättigte Alkanole, die durch Reduktion ungesättigter Säuren anfallen, wurden jedoch unvollständig von kettengleichen einfach ungesättigten getrennt. Bei geringen Konzentrationen zeigten sich lediglich undeutlich und kaum auswertbare Schultern.

Wir versuchten, Polyglycerin zu modifizieren. Es sollte die schnelle Elution der Paraffine und Olefine vor den Alkoholen erhalten bleiben. Gleichzeitig sollte aber die Trennung der einfach ungesättigten von kettengleichen gesättigten vollständig und gut auswertbar erfolgen.

Bekanntlich ist Oxydipropionitril gut zur Trennung von Olefinen und Paraffinen sowie der kurzkettigen gesättigten Ester von ungesättigten geeignet. Es kann gleichfalls zur Analyse der analogen kurzkettigen Alkanole eingesetzt werden. Recht gute Erfolge wurden bei diesen Trennungen auch mit Nitrilsilikon erzielt. Die gute Trennung gesättigter von ungesättigten Verbindungen resultiert aus der Affinität der Cyanogruppen zu Verbindungen mit π -Elektronensystemen, die eine relativ niedrige Ionisierungsenergie benötigen. Unter Ausbildung von π -Komplexen werden ungesättigte Verbindungen auf der Trennphase länger zurückgehalten und von kettengleichen gesättigten getrennt. In den genannten Phasen fehlen aber Protonendonatorgruppen völlig, die die Aufrichtung von Wasserstoffbrückenbindungen entscheidend beeinflussen. Dies gilt vor allem für langkettige Hydroxyverbindungen, die bei Temperaturen um 100° und mehr unter ihren Siedepunkten gaschromatographiert werden müssen. Wir untersuchten die Anlagerung von Acrylnitril an die Hydroxylgruppen von Polyglycerin.



Hydroxyle reagieren mit Acrylnitril bei Verwendung basischer Katalysatoren zu Nitriläthern² (I). Durch partielle Verätherung des Polyglycerins oder bei Gemischen aus cyanäthylierten Polyglycerinen und Polyglycerin werden Phasen erhalten, die neben Protonendonator- und -akzeptorgruppen gleichzeitig starke Elektronenakzeptoreigenschaften besitzen. Sie sollten auf Grund dieser komplexen Eigenschaften geeignet sein, langkettige gesättigte und ungesättigte Alkohole mit gleicher Kohlenstoffzahl zu trennen.

EXPERIMENTELLES

50 g Polyglycerin werden mit 1 ml 50%iger Natronlauge versetzt. Unter kräftigem Rühren lässt man 50 g (Überschuss) Acrylnitril zutropfen. Nach beendeter Zugabe steigert man die Temperatur allmählich auf $60-70^\circ$ und lässt bei dieser Temperatur so lange reagieren, bis die anfängliche Emulsion völlig klar geworden ist. Das Reaktionsgut wird in Chloroform aufgenommen, neutralisiert (Essigsäure) und mehrmals mit wenig Wasser salzfrei gewaschen. (Es ist peinlichst darauf zu achten, dass keine Säurespuren zurückbleiben, da diese die Stabilität der Phase wesentlich herabsetzen). Die Lösung wird über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels befreit man bei 200° und 12 Torr unter Schutzgaseinleiten den erhaltenen Rückstand von vorhandenen niedermolekularen Anteilen.

Wir erhielten so zähe, bräunlich gefärbte Flüssigkeiten, die in Chloroform, Essigester und Alkoholen klar löslich sind. Sie werden mit steigender Temperatur schnell dünnflüssig. Trotz monatelangen Stehens konnte Kristallisation nicht beobachtet werden. Elementaranalyse:

ber.:	C = 56.70 %	H = 7.20 %	N = 11.00 %
gef.:	C = 56.60 %	H = 7.40 %	N = 11.50 %
	C = 56.90 %	H = 7.20 %	N = 12.00 %
	C = 55.90 %	H = 7.30 %	N = 11.30 %

Das I.R.-Spektrum zeigt die für Nitriläther typischen Absorptionsbanden: 1135 K (Äthersauerstoff); 2258 K (Nitril); 2891, 2925 und 3033 K (CH und CH₂). Ein geringer Gehalt an Hydroxylgruppen zeigte sich durch Absorptionsbanden bei 3530, 3560 und 3665 K.

Bereitung der Trennphase

20 g Polyglycerin-Nitriläthyläther werden in 150 ml Chloroform gelöst und nach der Frittenmethode³ zu 100 g Sterchamol gegeben. Der Träger wurde vorher mit Alkalien und Säuren behandelt, mit Wasser neutral gewaschen, 10 Stunden bei 1000° geglüht und auf eine Korngrösse von 0.20–0.25 mm ausgesiebt. Das Chloroform wurde im Reinstickstoffstrom bei 60° abgeblasen, bis eine vollkommen trockene stationäre Phase erhalten wurde. Anschliessend wurde diese bei 100° und 12 Torr 6 Stunden lang von Lösungsmittelresten befreit und bei 200° und 0.1–0.01 Torr gealtert.

60 g der Phase wurden bei 200° unter Durchleiten von 50 l H₂ pro Stunde 20 Stunden lang erhitzt. Der Alterungsverlust betrug weniger als 0.5 %, bezogen auf Flüssigphase.

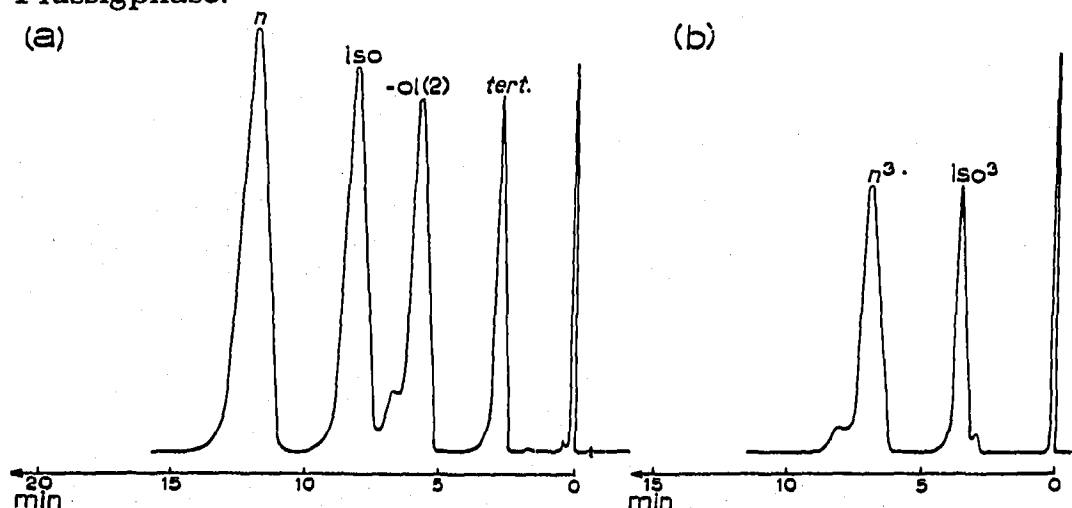


Fig. 1 (a) Trennung der vier Butanole (n = n -Butylalkohol; iso = Isobutylalkohol; $-ol(2)$ = Butanol-(2); $tert.$ = $tert.$ -Butanol). (b) Trennung von Propanol (n^3) und Isopropanol (iso^3). $t = 80^\circ$; H₂: 6 l/h; Säule 20% PGAN auf Sterchamol, $l = 2.00$ m, Durchmesser = 6 mm; (a) 1.2 μ l (200°); (b) 0.4 μ l (160°).

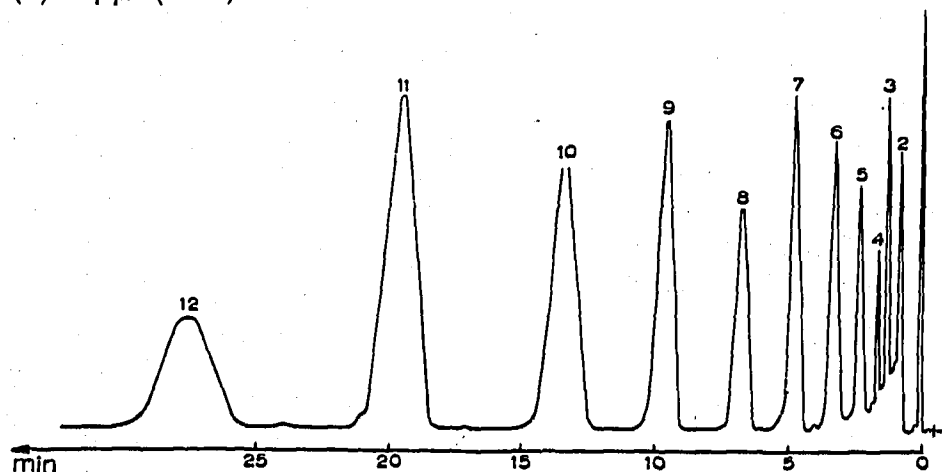


Fig. 2. Trennung der C₂- bis C₁₂- n -Alkanole-(1). $t = 140^\circ$; H₂: 6 l/h; Säule 20% PGAN auf Sterchamol, $l = 2.00$ m, Durchmesser = 6 mm; 3.2 μ l (250°).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie in der Diskussion des I.R.-Spektrums gezeigt wurde, enthält der Flüssigverteiler neben Äthersauerstoff und Nitrilgruppen Hydroxylgruppen, die zur Trennung der Alkoholassoziante ausreichen, um diese Verbindungen auch bei verhältnismässig tiefen Temperaturen ohne tailings auftrennen zu können. Fig. 1a zeigt das Chromatogramm der vier möglichen Butanole bei 80° an einer 2 m Säule, Fig. 1b das der beiden Propanole. Auf Grund der starken Polarität der Flüssigphase werden Methanol und Äthanol selbst bei einer Temperatur von 60° nur ungenügend getrennt. Fig. 2 zeigt die Elution der Alkanole-(1) bei 140° an einer 2 m Säule. Die Trennungen zeigen ähnliche gute Ergebnisse wie mit Polyglycerin. Besonders bemerkenswert sind die bei relativ tiefen Temperaturen an der Nitrilätherphase erhaltenen symmetrischen peaks (Dodecanol Kp. 258°; Decanol Kp. 232°). Das gleiche gilt auch für die Trennung der geradzahigen C₁₀- bis C₂₂-*n*-Fettalkohole bei 201°, die aus Fig. 3 zu ersehen ist. *n*-Docosanol erscheint in quantitativ nach der Dreiecksmethode gut

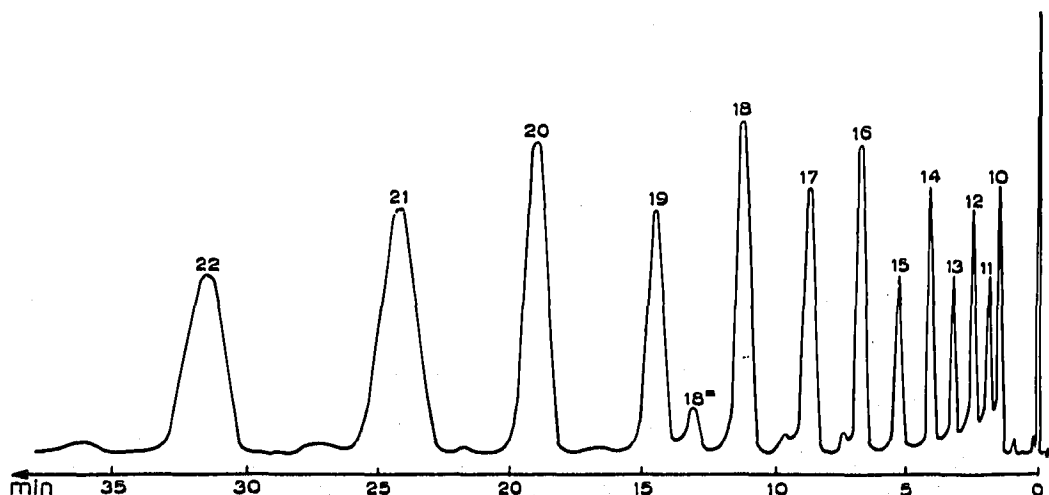


Fig. 3. Trennung der C₁₀- bis C₂₂-*n*-Alkanole-(1). $t = 200^\circ$; H₂: 6.6 l/h; Säule 20% PGAN auf Sterchamol, $l = 2.00$ m, Durchmesser = 6 mm; 4.3 μ l (420°).

auswertbarem peak bei einer Temperatur, die reichlich 150° unter seinem Siedepunkt liegt. Die *n*-Fettalkohole liegen nach der Auswertung $\log t_{R(\text{rel})}$ gegen Kettenlänge auf Geraden mit Ausnahme der ersten beiden Glieder der homologen Reihe. Trägt man nach SEHER UND KÜHNAST⁴ die auf die gleiche Substanz bezogenen Logarithmen der $t_{R(\text{rel})}$ -Werte gegen die Arbeitstemperaturen der Verteilerphasen auf, so erhält man einen gemeinsamen Elutionspunkt bei ca. 350°. Die quantitative Analyse eines Alkoholgemisches ist aus Tabelle I zu ersehen. Sie enthält zum Vergleich die Analyse des gleichen Testgemisches nach Veresterung mit Acetanhydrid in Pyridin an einer Reoplex-400-Säule. An dieser Stelle soll auf Trennergebnisse mit gesättigten geradkettigen untereinander, von verzweigten und Hydroxylstellungsisomeren nicht näher eingegangen werden, da deren Trennungen an Polyglycerin gute Ergebnisse liefern.

Fig. 4 zeigt die Trennung der C_{14,16,18,18'}, _{18''}, _{18'''}-*n*-Alkohole. Sie wurden durch Reduktion von frischen Leinölfettsäuremethylestern mit LiAlH₄ gewonnen,

TABELLE I

QUANTITATIVE AUSWERTUNG EINES TESTGEMISCHES DER GERADZÄHLIGEN C₁₀- BIS C₂₀-FETTALKOHOLE AUF PGAN UND NACH ACETYLIERUNG AUF REOPLEX 400

Alkohole	% Ein- waage	Gef. % direkt			Durch- schnitt (%)	% gef. nach Acetylierung		Durch- schnitt (%)
		I	II	III		I	II	
C ₁₀	8.2	7.8	8.1	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
C ₁₂	8.8	8.5	8.7	8.9	8.7	8.6	8.4	8.5
C ₁₄	19.6	20.0	20.1	19.9	20.0	20.1	19.8	19.9
C ₁₆	25.3	25.1	24.8	25.0	25.0	25.0	25.6	25.3
C ₁₈	28.1	28.5	28.6	28.5	28.5	28.6	28.6	28.6
C ₂₀	10.0	10.1	9.7	9.8	9.9	9.8	9.7	9.8

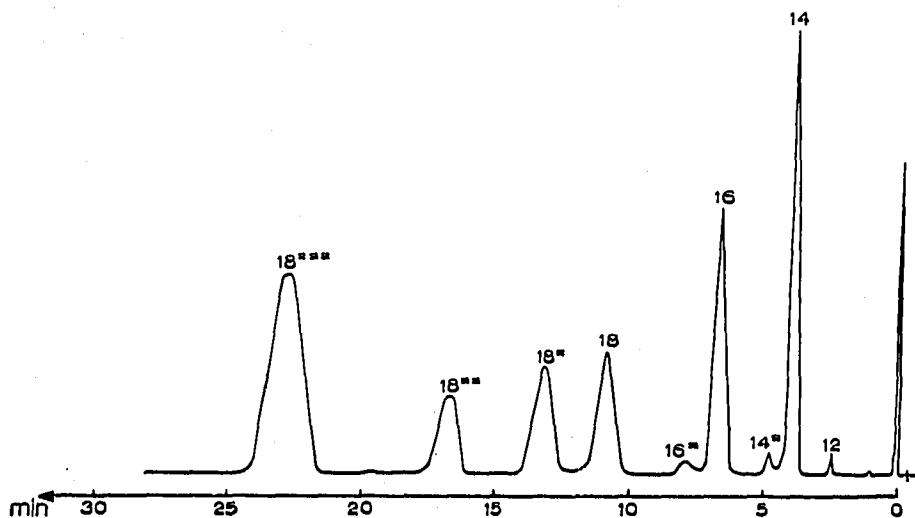


Fig. 4. Trennung der Fettalkohole (C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₁₈'', C₁₈'', C₁₈'''). $t = 200^\circ$; H₂: 6.6 l/h; Säule 20% PGAN auf Sterchamol, $l = 2.00$ m, Durchmesser = 6 mm; 2.6 μ l (400°).

denen die C₁₄- und C₁₀-*n*-Fettsäuremethylester zugesetzt worden waren. Durch Einführung der Cyanäthylgruppen in das Polyglycerin wird der Oleylalkohol vollständig vom Stearylalkohol getrennt. Die Trennung eines Gemisches aus Octadecen-(2)-ol-(1), Octadecen-(9)-ol-(1) und Octadecanol-(1) erfolgt ebenfalls vollständig. Die guten Trennergebnisse für einfach ungesättigte von kettengleichen gesättigten Alkoholen sind wie erwartet den Cyanogruppen zuzuschreiben, die durch ihre ausgeprägten π -Elektronenakzeptoreigenschaften die ungesättigten Alkohole länger zurückhalten und so eine vollständige Auftrennung des Paares Oleylalkohol/Stearylalkohol ermöglichen. Tabelle II zeigt die quantitativen Auswertungen eines Testgemisches der C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₁₈'', C₁₈'', C₁₈'''-*n*-Alkohole und der daraus nach Acetylierung erhaltenen Acetate. Aus den Werten ist zu ersehen, dass die Durchschnittswerte der Alkohole vor und nach der Acetylierung gute Übereinstimmung zeigen. Fig. 5 zeigt die Elutionskurve der geradzähligen C₁₀- bis C₂₂- und C₁₀-*n*-Alkohole, denen Leinöl- und Rübölalkohole zugesetzt worden waren. Fig. 6 enthält das Chromatogramm eines durch Hochdruckhydrierung aus Rüböl gewonnenen Fettalkoholgemisches. Das Reduktionsprodukt war nach der Aufarbeitung auf C₁₀- bis C₂₀-*n*-Alkohole geschnitten

TABELLE II

QUANTITATIVE AUSWERTUNG EINES TESTGEMISCHES DER FETTALKOHOLE (C_{14} , C_{16} , C_{18} , $C_{18}^=$, $C_{18}^{==}$, $C_{18}^{===}$) AUF PGAN UND NACH ACETYLIERUNG AUF REOPLEX 400

Alkohole	% gef. direkte Analyse				Durchschnitt (%)	% gef. nach Acetylierung			Durchschnitt (%)
	I	II	III	IV		I	II	III	
C_{14}	15.3	14.8	15.2	14.7	15.0	14.4	14.7	14.9	14.7
C_{16}	14.5	14.5	14.6	14.4	14.5	14.9	14.3	15.0	14.7
C_{18}	10.6	10.7	10.8	10.7	10.7	11.1	11.0	10.8	11.0
$C_{18}^=$	11.1	11.3	11.3	11.3	11.3	11.4	11.0	11.6	11.3
$C_{18}^{==}$	10.3	10.6	10.4	10.5	10.4	9.8	10.4	10.0	10.1
$C_{18}^{===}$	38.2	38.1	37.7	38.4	38.1	38.4	38.6	37.7	38.2

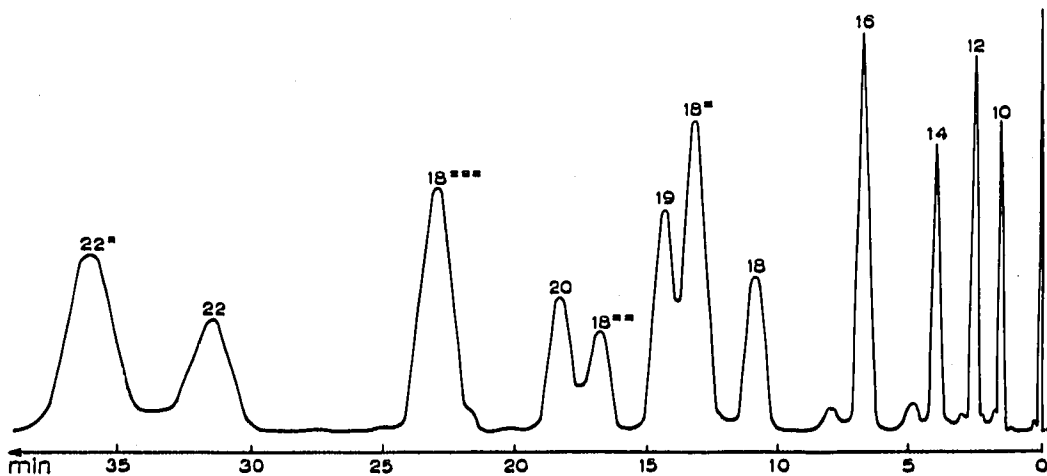


Fig. 5. Trennung der Fettalkohole (C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , $C_{18}^=$, $C_{18}^{==}$, $C_{18}^{===}$, C_{19} , C_{20} , C_{22} , $C_{22}^=$). $t = 200^\circ$; H_2 : 6.6 l/h; Säule 20% PGAN auf Sterchamol, $l = 2.00$ m, Durchmesser = 6 mm; 5.6μ l (440°).

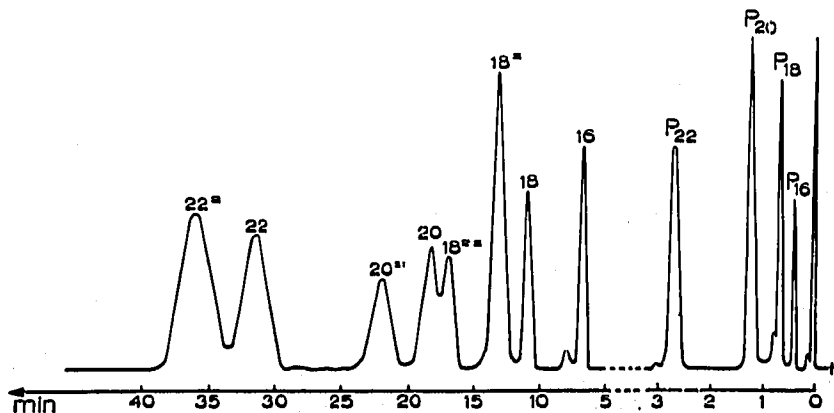


Fig. 6. Geschnittener Hochdruckhydrierungs-Alkohol aus Rübölfettsäuren. P_{16} = Hexadecan; P_{18} = Octadecan; P_{20} = Eicosan; P_{22} = Docosan. Fettalkohole wie vorangehend bezeichnet.

worden und enthält noch wesentliche Anteile der C_{22} - und $C_{22}=-n$ -Alkohole und einen nicht sulfatierbaren Anteil von Paraffinen. Die quantitative Bestimmung des Paraffinanteils in solchen Hochdruckreduktions-Alkoholen ist auf einfache Weise möglich. Durch die geringe Löslichkeit der Paraffine in der Verteilerflüssigkeit werden diese schnell eluiert. So hat Docosan nur die halbe Retentionszeit wie Hexadecanol-(1). In Tabelle III sind die absoluten und relativen t_R -Werte der Alkohole und Paraffine bei 200° , bezogen auf Tetradecanol-(1), enthalten.

Die cyanäthylierte Polyglycerinphase ist weiter zur Trennung schwächer polarer Verbindungen, wie Fettsäureester, Fettalkoholacetate, Ketone, Aldehyde, Diketone, gut geeignet. Bei diesen Verbindungen ist die Auftrennung kettengleicher gesättigter von ungesättigten sehr vollständig und übertrifft für diese Zwecke die bekannten Polyesterphasen, wie Reoplex-400 und Diäthylenglykolsuccinat.

Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass die beschriebene Phase sehr empfindlich gegenüber Säuren ist und nicht höher als bis 200° beanspruchbar ist.

TABELLE III

$t_{R(\text{rel})}$ (14 OH) UND $t_{R(\text{abs})}$ DER PARAFFINE UND FETTALKOHOLE BEI $t = 200^\circ$ AN EINER 2 m-PGAN-SÄULE

Alkohol	Paraffin	$t_{R(\text{abs})}$	$t_{R(\text{rel})}$ (14 OH)
C_8		0.9	0.22
C_9		1.14	0.28
C_{10}		1.55	0.38
C_{11}		1.92	0.44
C_{12}		2.50	0.61
C_{13}		3.18	0.78
C_{14}		4.05	1.00
$C_{14}^=$		4.82	1.19
C_{15}		5.29	1.30
C_{16}		6.71	1.65
$C_{16}^=$		8.00	1.97
C_{17}		8.83	2.15
C_{18}		10.92	2.69
$C_{18}^=$		13.23	3.25
$C_{18}^{==}$		16.81	4.14
$C_{18}^{===}$		22.90	5.65
C_{19}		14.35	3.54
C_{20}		18.30	4.51
$C_{20}^=$		22.11	5.46
C_{21}		24.28	5.95
C_{22}		31.50	7.77
$C_{22}^=$		36.03	8.88
	C_{12}	0.09	0.03
	C_{14}	0.16	0.05
	C_{16}	0.31	0.09
	C_{18}	0.65	0.16
	C_{20}	1.25	0.31
	C_{22}	2.71	0.66
	C_{24}	5.43	1.33

Oberhalb dieser Temperatur verändert sich die Phase irreversibel. Nach Überhitzungen der Phase sinkt der Trenneffekt für gesättigte und ungesättigte Verbindungen. Die Retentionszeiten für gesättigte Alkohole ändern sich kaum.

Ein Kriterium für gut präparierte Phasen ergibt sich aus dem Verhältnis der Retentionszeiten von Stearylalkohol zu Linolenylalkohol. Es muss sich mindestens wie 1:2 verhalten. Eicosanol muss wesentlich früher als Linolenylalkohol eluiert werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung und Verwendung von cyanäthyliertem Polyglycerin als gaschromatographische Verteilerphase wird beschrieben. Sie eignet sich als Elektronenakzeptor besonders zur Trennung kettengleicher gesättigter von ein- und mehrfach ungesättigten Fettalkoholen. Sie lässt sich mit gutem Erfolg auch für nichtassoziierende polare Verbindungen (Fettsäureester und Fettalkoholacetate) einsetzen.

LITERATUR

- 1 F. FALK UND P. DIETRICH, *J. Chromatog.*, 33 (1968) 411.
- 2 H. A. BRUSON, in *Organic Reactions*, Bd. 5, John Wiley, New York, 1952, S. 79.
- 3 R. KAISER, *Gas-Chromatographie*, Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1962, S. 47.
- 4 A. SEHER UND R. KÜHNAST, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 67 (1965) 754.

J. Chromatog., 33 (1968) 422-429