

Notes

CHROM. 3781

Gaschromatographische Trennung von stellungs- und konfigurationsisomeren, verzweigten Octenen

Über die gaschromatographische Trennung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch mit Silbersalzen imprägnierte Säulen berichteten wir bereits in früheren Arbeiten^{1,2}. Dabei war uns die Trennung aller stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Octene, *n*-Hexene und Hexadiene mit konjugierten und kumulierten Doppelbindungen gelungen.

Auf Grund dieser guten Ergebnisse versuchten wir, auch verzweigte Octene auf die gleiche Weise durch mit Silberborfluorid imprägnierte Säulen in die *cis*- und *trans*-Isomeren aufzutrennen. Die Versuche verliefen nicht zufriedenstellend. Wahrscheinlich verhindert die Verzweigung an der Doppelbindung eine für die Trennung ausreichende unterschiedliche Komplexbildung der *cis*- und *trans*-Isomeren. Diese Annahme wird durch eine Arbeit von MUHS UND WEISS³ bestätigt, die für die Gleichgewichtskonstanten der Komplexe Silber-*cis*-3-methylpenten-(2) und Silber-*trans*-3-methylpenten-(2) in Silbernitrat-Äthylenglykol-Säulenfüllmaterial gleiche Werte fanden. Wir versuchten deshalb, die Trennung der isomeren verzweigten Octene an unpolaren Säulen durchzuführen. Ähnliche Versuche sind bekannt.

SMITH, OHLSON UND LARSON⁴ gelang 1963 an unpolaren Säulenfüllungen zwar die Trennung von *cis*- und *trans*-3-Methylpenten-(2) und *cis*- und *trans*-3-Methylhexen-(3), nicht aber die Trennung von *cis*- und *trans*-3-Methylhexen-(2). Diese Analyse gelang HIVELY⁵ u.a. mit einer Di-*n*-decylphthalat-Säule, und zwar trennte er nebeneinander die geometrischen Isomeren des 3-Methylhexen-(3) und des 3-Methylhexen-(2). In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass auch wir mit dieser Säulenphase eine Trennung verzweigter Octene erreichen konnten.

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Gebiet höhermolekularer Olefine standen wir vor der Aufgabe, alle einfach verzweigten Octene, vor allem solche, die die Doppelbindung und Verzweigung am gleichen C-Atom tragen, zu trennen.

Apparatives

Alle aufgeführten Trennungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gaschromatograph: WCLID 1680 (Warner-Chilcott).

Trennsäule: Material Edelstahl (SH 2); Länge 200 m, Innendurchmesser 0.5 mm; stationäre Phase Di-*n*-decylphthalat.

Trärgas: Helium, Durchflussmenge 3.7 ml/min.

Detektor: Flammenionisation.

Temperatur: Säule 25°; Verdampfer 110°; Detektor: 250°.

Einspritzmenge: 0.05 μ l, Probenteilung 1:40.

Schreiber: Honeywell-Brown 1 mV Kompensations-Schreiber, Dämpfung 30.

Trennung der 3-methylverzweigten Octene

Bei der Isomerisierung von 2-Äthylhexen-(1) mit Eisenpentacarbonyl erhielten wir, wie zu erwarten⁶⁻⁸, ein Gemisch aller doppelbindungs- und konfigurationsisomeren 3-methylverzweigten Octene. Unter den genannten Bedingungen konnten wir diese Octene vollständig in die elf möglichen Isomeren auftrennen. Fig. 1 zeigt

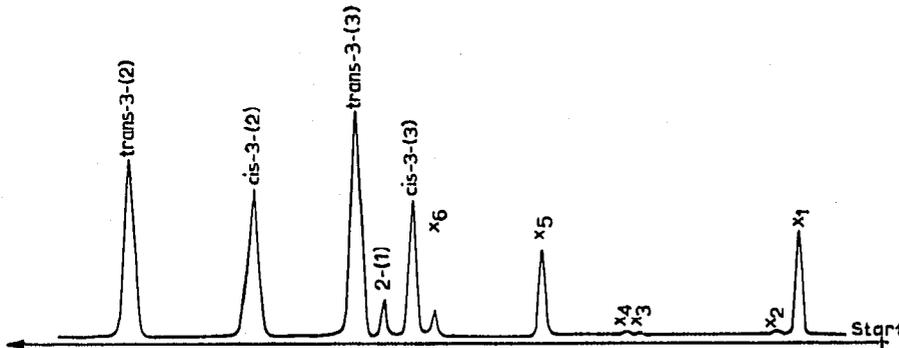


Fig. 1. Gaschromatogramm der elf doppelbindungs- und konfigurationsisomeren 3-methylverzweigten Octene. *cis*-3-(3) = *cis*-3-Methylhepten-(3); 2-(1) = 2-Äthylhexen-(1); *trans*-3-(3) = *trans*-3-Methylhepten-(3); *cis*-3-(2) = *cis*-3-Methylhepten-(2); *trans*-3-(2) = *trans*-3-Methylhepten-(2); X₁-X₆ = 3-methylverzweigte Octene, die die Doppelbindung nicht am gleichem C-Atom wie die Verzweigung haben.

TABELLE I

RETENTIONSINDICES VERZWEIGTER OCTENE

Substanz	Retentionsindex
<i>n</i> -Heptan	700
<i>cis</i> -3-Methylhepten-(3)	795
2-Äthylhexen-(1)	798
<i>trans</i> -3-Methylhepten-(3)	800
<i>cis</i> -3-Methylhepten-(2)	807
<i>trans</i> -3-Methylhepten-(2)	817
<i>n</i> -Nonan	900

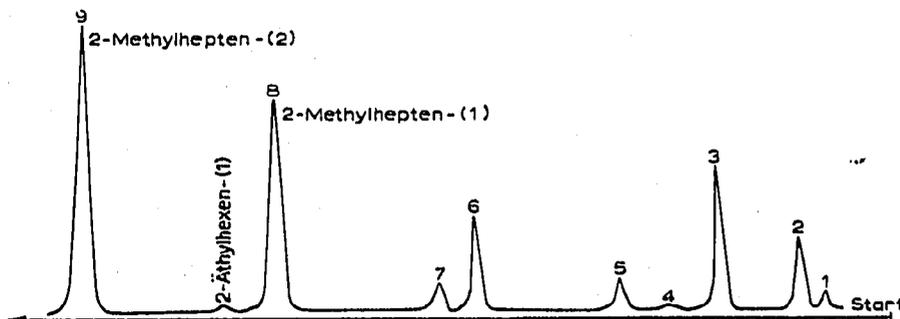


Fig. 2. Gaschromatogramm der neun doppelbindungs- und konfigurationsisomeren 2-methylverzweigten Octene.

das Gaschromatogramm. Fünf der gefundenen elf Peaks konnten wir mit Hilfe von Testsubstanzen als jene Octene identifizieren, bei denen Doppelbindung und Verzweigung am dritten Kohlenstoffatom sitzen. Bei den sechs nicht identifizierten Isomeren—im Gaschromatogramm mit X_1 bis X_6 bezeichnet—befindet sich die Doppelbindung nicht am tertiären C-Atom, sondern im geraden Teil der Olefinkette. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme werden wir zu einem späteren Zeitpunkt mit Hilfe von Testsubstanzen, die noch herzustellen sind, erbringen.

Für die bekannten 3-methylverzweigten Olefine (s. Fig. 1) berechneten wir die in Tabelle I aufgeführten Retentionsindices nach KOVATS^{9,10} unter Zuhilfenahme der Retentionszeiten des *n*-Heptans und des *n*-Nonans.

Trennung der 2-methylverzweigten Octene

Analog zu der Darstellung der 3-methylverzweigten Octene erhielten wir die 2-methylverzweigten Octene durch Isomerisierung von 2-Methylhepten-(1) mit Eisenpentacarbonyl¹¹. Das Gaschromatogramm (Fig. 2) dieses Isomerengemisches zeigt

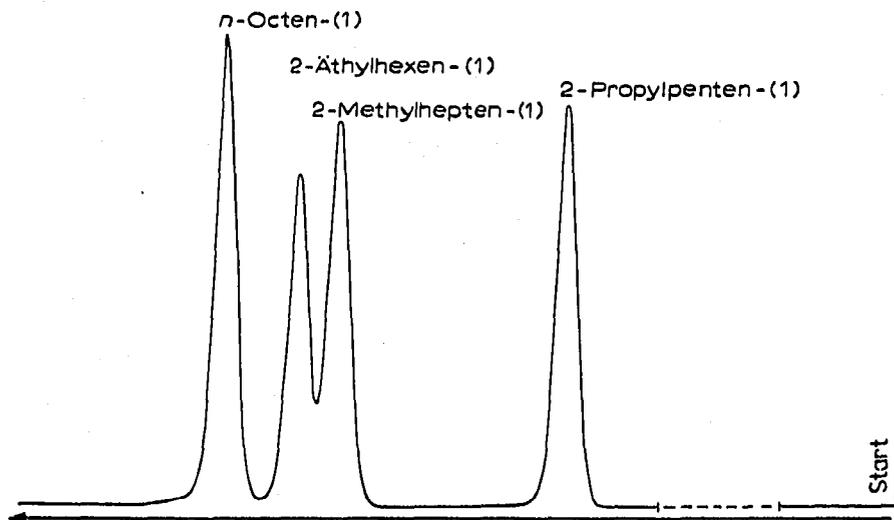


Fig. 3. Gaschromatogramm der vier α -Octene aus C_8 -Oxo-Alkoholen.

TABELLE II

RETENTIONSINDICES DER VIER α -OCTENE AUS C_8 -OXO-ALKOHOLEN

Substanz	Retentionsindex
2-Propylpenten-(1)	785
2-Methylhepten-(1)	795
2-Äthylhexen-(1)	797
<i>n</i> -Octen-(1)	800

alle Peaks der möglichen neun doppelbindungs- und konfigurationsisomeren 2-methylverzweigten Octene. Da bisher nur 2-Methylhepten-(1) und 2-Methylhepten-(2) synthetisiert worden sind, konnten nur diese beiden Isomeren zugeordnet werden. Die restlichen sieben sollen zu einem späteren Zeitpunkt mit Hilfe von Testsubstanzen identifiziert werden.

Trennung von zwei 4-methylverzweigten Octenen

Die Isomerisierung von 2-Propylpenten-(1) mit einem silicathaltigen Katalysator* führte zu einem Produkt, das, wie die gaschromatographische Analyse ergab, aus *cis*- und *trans*-4-Methylhepten-(3) bestand. Die Identifizierung erfolgte durch Testsubstanzen. Andere 4-methylverzweigte Octene haben wir bisher gaschromatographisch nicht untersucht.

Trennung einiger α -Octene

Fig. 3 zeigt die Trennung der vier α -Olefine, die aus den vier möglichen C₈-Oxo-Alkoholen durch Dampfphasepyrolyse ihrer Essigester hergestellt werden können. Um eine gute Trennung zu erreichen, mussten die Bedingungen für die gaschromatographische Analyse teilweise abgeändert werden:

Gaschromatograph: RSCO 60-10 (Warner-Chilcott).

Trennsäule: Material Edelstahl (SH 2); Länge 200 m, Innendurchmesser 0.5 mm; stationäre Phase Di-*n*-decylphthalat.

Trägergas: Helium, Durchflussmenge 5 ml/min.

Detektor: Flammenionisation.

Temperatur: Säule: 30°; Verdampfer: 110°; Detektor: 110°.

Einspritzmenge: 0.1 μ l, Probenteilung 1:35.

Schreiber: Honeywell-Brown 1 mV Kompensationsschreiber, Dämpfung 100.

In Tabelle II sind die α -Octene mit den Retentionsindices aufgeführt, die wir nach KOVATS^{9,10} anhand der Retentionszeiten des *n*-Heptans und des *n*-Octans berechneten.

*Lehrstuhl und Institut für Technische Chemie und Petrolchemie,
T. H. Aachen (Deutschland)*

E. BENDEL
H. HÜBNER
W. MELTZOW
A. LORENZ

- 1 E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSEN UND G. STEFFAN, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 905; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 1 (1962) 599.
- 2 E. BENDEL, B. FELL, W. GARTZEN UND G. KRUSE, *J. Chromatog.*, 31 (1967) 531.
- 3 M. A. MUHS UND F. T. WEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4697.
- 4 B. SMITH, R. OHLSON UND G. LARSON, *Acta Chim. Scand.*, 17 (1963) 436.
- 5 R. A. HIVELY, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1921.
- 6 F. ASINGER, B. FELL UND G. COLLIN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 716.
- 7 F. ASINGER, B. FELL UND K. SCHRAGE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 372.
- 8 F. ASINGER, B. FELL UND K. SCHRAGE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 381.
- 9 A. WEHRLI UND E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 10 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Dritter Teil, Bd. 24/24a, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim, 1962.
- 11 A. LORENZ, *Diplomarbeit*, T.H. Aachen, 1967.

Eingegangen am 11. September 1968

* Veröffentlichung in Vorbereitung.