

hydrocarbons are known not to be clathrated by either of these two classes of Werner complexes. In this context the fact that 2,2,4-trimethylpentane is eluted from the two columns in the opposite order (see Fig. 2 and series D above) becomes significant and may be explained by the presence of some permanent clathration holes in the $\text{Ni}(\text{NCS})_2(4\text{-methylpyridine})_4$ crystal. This would also explain the fact that 1,3,5-trimethylbenzene has a shorter retention time than *p*-xylene.

Finally Werner complexes, although very selective as GC phases, decompose rapidly even at a column temperature of 90° , resulting in a linear fall in resolution with time. This is a serious practical limitation which prevented us from examining the retention characteristics of other high-boiling, difficult to separate isomers like 1-, and 2-methylnaphthalenes, phenanthrene and anthracene. One way to obviate this difficulty would be to enrich the carrier gas with the vapour of the coordinating amine. Further work on this aspect is in progress.

The authors are grateful to Mr. A. N. BASU for his encouragement and to Dr. A. LAHIRI for permission to publish this note.

Central Fuel Research Institute, P.O. F.R.I.,
Dist. Dhanbad, Bihar (India)

A. C. BHATTACHARYYA
ASIT BHATTACHARJEE

- 1 W. D. SCHAEFFER, W. S. DORSEY, D. A. SKINNER AND C. G. CHRISTIAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5870.
- 2 P. DE RADZITZKY AND J. HANOTIER, *Ind. Eng. Chem.*, 1 (1962) 10.
- 3 P. DE RADZITZKY, J. HANOTIER, J. BRANDLI AND M. HANOTIER-BRIDOUX, *Rev. Inst. Franc. Petrole Ann. Combust. Liquides*, 16 (1961) 886.
- 4 P. DE RADZITZKY AND J. HANOTIER, *Erdoel Kohle*, 15 (1962) 892.
- 5 M. I. HART AND N. O. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1816.
- 6 R. LEYSEN AND J. VAN RYSELBERGE, *Spectrochim. Acta.*, 19 (1963) 237.
- 7 J. HANOTIER, J. BRANDLI AND P. DE RADZITZKY, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 75 (1966) 265.
- 8 J. HANOTIER, M. HANOTIER-BRIDOUX AND P. DE RADZITZKY, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74 (1965) 381.

Received January 13th, 1969

J. Chromatog., 41 (1969) 446-448

CHROM. 4032

Gas-chromatographische Untersuchung von Isothiocyanaten

In einer vorangegangenen Publikation beschreibt BINDER¹ die mit Schwierigkeiten verbundene quantitative Bestimmung von Isothiocyanaten, die als Folgeprodukt einer thermischen Spaltung substituierter Thioharnstoffe im Einspritzblock eines Gas-Chromatographen auftreten. Doch auch bei einer direkten Einspritzung organischer Isothiocyanate treten Störungen in der gas-chromatographischen Analyse auf. So finden WAHLROSS UND SAARIVIRTA² an gealterten Polyester-Trennsäulen eine

J. Chromatog., 41 (1969) 448-452

teilweise Zersetzung von Benzylisothiocyanat. HRIVNAK UND KALAMAR³ empfehlen einen Zusatz von 1 % Phosphorsäure zur stationären Phase (Polyäthylenglykol 1500) für die Trennung mehrerer Brom-Phenylisothiocyanate. Auch sei erwähnt, dass STREPICHEEV *et al.*⁴ bei Chlor-Phenylisocyanaten vergleichbare Schwierigkeiten hat.

Mit dieser Arbeit soll die Möglichkeit einer qualitativen und quantitativen Bestimmung von aliphatischen und aromatischen Isothiocyanaten beschrieben werden. Die Auswahl an untersuchten Substanzen ist aus Tabelle I und II ersichtlich.

Herstellung und Reinigung der Präparate

Die niedrigen aliphatischen Isothiocyanate bis zum *n*-Butylisothiocyanat werden analog der Vorschrift für Methylisothiocyanat hergestellt⁵. Die Synthese der aromatischen und höheren aliphatischen Verbindungen wird nach MARTIN *et al.*⁶ durchgeführt (dazu siehe auch Lit. 7). Die für die Bestimmung der Korrekturfaktoren erforderliche Reinheit ist bei den niedrigen aliphatischen Isothiocyanaten auch durch mehrmalige fraktionierte Destillation nicht zu erreichen; hier führt erst eine Reinigung über präparative Gas-Chromatographie zum Ziel.

Apparatives

Die gas-chromatographischen Analysen sind mit einem F 6/4 Fraktometer des Bodenseewerkes Perkin Elmer durchgeführt worden. Als Detektor haben wahlweise ein Flammenionisationsdetektor und ein Hitzdrahtdetektor Verwendung gefunden. Quantitative Messungen sind mit Hilfe eines elektronischen Integrators D2 der selben Firma erfolgt und die Chromatogramme über einen 2 mV Servogor Potentiometer-schreiber der Firma Goerz Elektro aufgezeichnet worden.

Zur Trennung und Bestimmung der relativen Retentionszeiten haben folgende Säulen gedient:

- (1) eine Stahlsäule 200 cm lang, Durchmesser 0.3 cm, Säulenfüllung 15 % Apiezon M auf Celite 545, 60–100 mesh (Perkin Elmer-Säule AM);
- (2) eine Stahlsäule, wie beschrieben in Text zu Fig. 1;
- (3) eine Stahlkapillarsäule, wie beschrieben in Text zu Fig. 2.

Die Korrekturfaktoren für die quantitative Anzeige in den Detektoren sind mit Trennsäule (2) und Helium als Trägergas ermittelt worden.

Die Reinigung der Isothiocyanate ist an einem automatischen präparativen Gas-Chromatographen des Bodenseewerkes Perkin Elmer, das Registrieren der Chromatogramme und Steuern des Programmablaufes ist mit Hilfe eines 2 mV Servogor Schreiber mit Folgepotentiometer der Firma Goerz Elektro erfolgt. Zur Trennung haben 2 Säulen (je 90 cm lang, Durchmesser 0.8 cm, Säulenfüllung 12 % Carbowax 20 M auf Chromosorb G, 60–80 mesh, mit Säure gewaschen und mit Dimethyldichlor-silan behandelt) und N₂ als Trägergas gedient.

Ergebnisse und Diskussion

Chromatogramme. Fig. 1 zeigt die Trennung aller untersuchten Isothiocyanate im Zuge einer Temperaturprogrammierung. Die nicht zufriedenstellende Trennung der 3 isomeren Tolyliisothiocyanate an Carbowax 20 M lässt sich durch Wechsel der stationären Phase so weit verbessern, dass eine quantitative Auswertung möglich ist (Fig. 2). Die vollständige Trennung von Methyl- und Äthylisothiocyanat erfolgt, wie aus Tabelle I ersichtlich, auf Apiezonfett M oder Tween 80, wengleich die unpolare

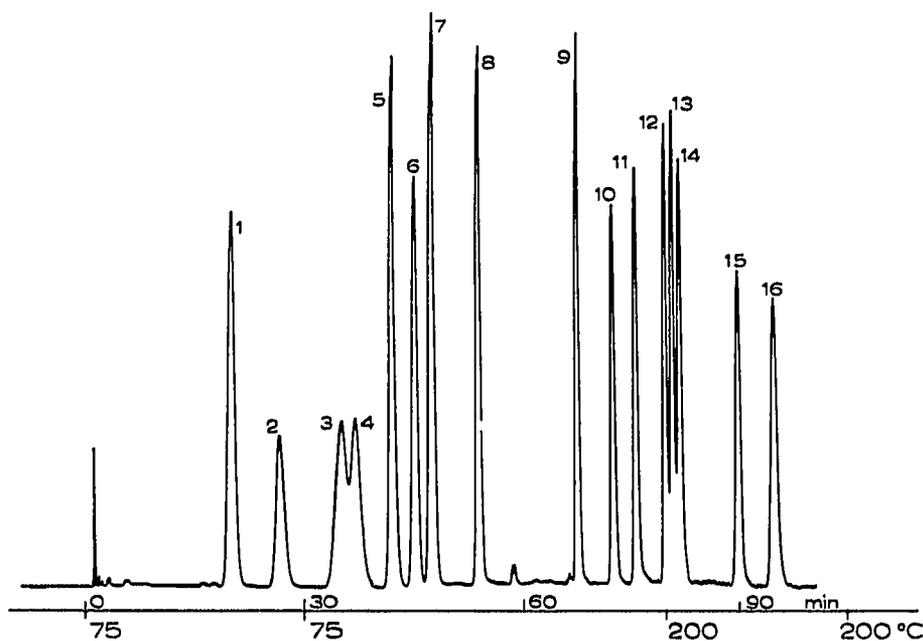


Fig. 1. Chromatogramm verschiedener Isothiocyanate. Probenvolumen $0.6 \mu\text{l}$; Ofentemperatur 75° , nach 30 min Temperaturprogramm bis 200° mit einem Anstieg von $2.5^\circ/\text{min}$; Stahlsäule 200 cm lang, Durchmesser 0.3 cm; Säulenfüllung 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb W, behandelt mit Hexamethyldisilan; Trägergas 32 ml/min N_2 ; F.I.D. Empfindlichkeit $\times 32$. Die Peaks entsprechen folgenden Isothiocyanaten: 1 = *tert.*-Butyl-, 2 = Isopropyl-, 3 = Äthyl-, 4 = Methyl-, 5 = *sec.*-Butyl-, 6 = *n*-Propyl-, 7 = Isobutyl-, 8 = *n*-Butyl-, 9 = *n*-Hexyl-, 10 = Cyclohexyl-, 11 = Phenyl-, 12 = *o*-Tolyl-, 13 = *m*-Tolyl-, 14 = *p*-Tolyl-, 15 = *n*-Decyl-, 16 = Benzyl-.

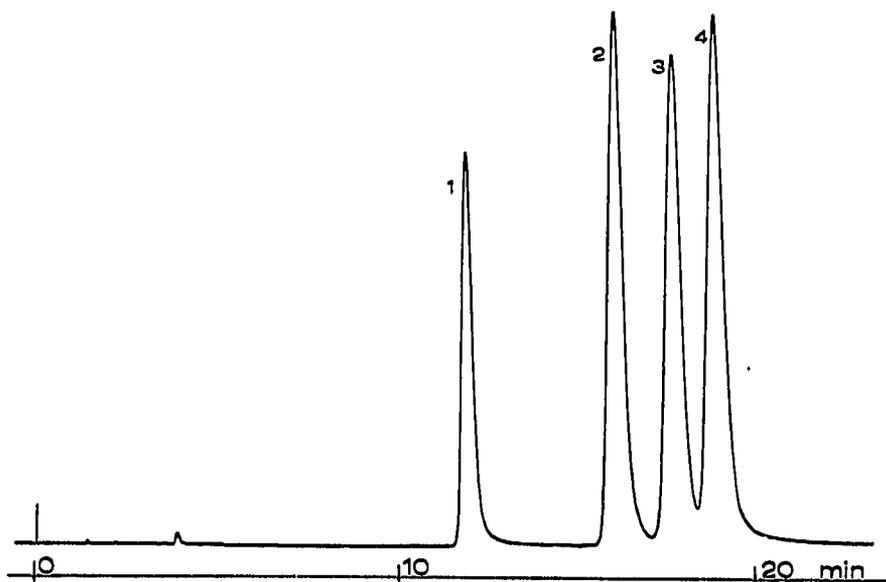


Fig. 2. Chromatogramm verschiedener aromatischer Isothiocyanate. Probenvolumen $0.2 \mu\text{l}$; Ofentemperatur 150° ; Stahlkapillarsäule 50 m lang, Durchmesser 0.5 mm, belegt mit Tween 80; Trägergas 8 ml/min N_2 , Split vor der Säule 1:10; F.I.D. Empfindlichkeit $\times 16$. Die Peaks entsprechen folgenden Isothiocyanaten: 1 = Phenyl-, 2 = *o*-Tolyl-, 3 = *m*-Tolyl-, 4 = *p*-Tolyl-.

TABELLE I

RELATIVE RETENTIONSZEITEN FÜR VERSCHIEDENE ISOTHIOCYANATE R-NCS

(a) Bei 100° (AM, 20 M und Tween 80); (b) bei 170° (AM und 20 M) bzw. bei 150° (Tween 80).

R =	Stationäre Phasen		
	AM	20 M	Tween 80
(a)			
Methyl	0.16	0.42	0.29
Äthyl	0.24	0.40	0.42
Allyl	0.45	0.85	0.77
Isopropyl	0.26	0.29	0.38
<i>n</i> -Propyl	0.47	0.60	0.62
<i>tert.</i> -Butyl	0.27	0.23	0.29
<i>sec.</i> -Butyl	0.58	0.48	0.56
Isobutyl	0.70	0.68	0.72
<i>n</i> -Butyl	1.00	1.00	1.00
Cyclohexyl	6.06	4.50	4.14
<i>n</i> -Hexyl	4.40	3.04	2.85
Phenyl	6.05	6.59	5.16
(b)			
<i>n</i> -Butyl	0.26	0.25	0.27
Cyclohexyl	1.03	0.83	0.82
<i>n</i> -Hexyl	0.73	0.56	0.61
Phenyl	1.00	1.00	1.00
<i>o</i> -Tolyl	1.56	1.33	1.35
<i>m</i> -Tolyl	1.72	1.43	1.48
<i>p</i> -Tolyl	1.79	1.54	1.58
Benzyl	2.20	3.82	3.97
<i>n</i> -Decyl	5.52	2.59	3.04

TABELLE II

KORREKTURFAKTOREN FÜR DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER ISOTHIOCYANATE MIT HILFE DES FLAMMENIONISATIONSDETEKTORS (F.I.D.) UND DES HITZDRAHTDETEKTORS (H.D.D.)

R =	F.I.D.	H.D.D.
Methyl	2.22	0.82
Äthyl	1.40	0.88
Allyl	1.20	0.97
Isopropyl	1.18	0.95
<i>n</i> -Propyl	1.19	0.96
<i>tert.</i> -Butyl	1.00	1.00
<i>sec.</i> -Butyl	1.00	1.01
Isobutyl	1.01	1.01
<i>n</i> -Butyl	1.00	1.00
Cyclohexyl	0.82	1.20
<i>n</i> -Hexyl	0.84	1.09
Phenyl	0.82	1.16
<i>o</i> -Tolyl	0.70	1.17
<i>m</i> -Tolyl	0.71	1.17
<i>p</i> -Tolyl	0.71	1.18
Benzyl	0.82	1.25
<i>n</i> -Decyl	0.66	1.27

Phase bei den niedrigen aliphatischen Isothiocyanaten Peaks mit leichter Schwanzbildung liefert.

Relative Retentionszeiten. Die relativen Retentionszeiten, gemessen vom Zeitpunkt der Probengebung und auf *n*-Butyl-, bzw. Phenylisothiocyanat bezogen, sind für 3 verschiedene Phase in Tabelle I dargelegt. Wie zu erwarten ist die Reihenfolge der Eluation an Apiezonfett M weitgehend vom Siedepunkt der Substanzen bestimmt, an polaren stationären Phasen machen sich jedoch strukturelle Einflüsse bemerkbar. An Carbowax 20 M ist die starke Wechselbeziehung der Isothiocyanatgruppe zur stationären Phase in erster Linie bestimmend für die Retentionszeit. Durch den Kohlenwasserstoffrest erfolgt eine Abschwächung dieser Wirkung; Äthylisothiocyanat hat eine kürzere Retentionszeit als das Methylhomologe. Eine weitere Verstärkung dieses Phänomens wird durch grossvolumige Reste, wie die *tert.*-Butyl-, die *sec.*-Propyl- und die *sec.*-Butylgruppe hervorgerufen, doch wirkt bei den höheren Homologen die grössere Masse des Kohlenwasserstoffrestes dieser Abschwächung schon wieder entgegen. Ein solches Zusammenspiel mehrerer Effekte bedingt eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der relativen Retentionszeiten, was vorallem bei Identifizierungen nur über eine Zeitmessung zu beachten ist. Es ist noch erwähnenswert, dass Carbowax 20 M stärker als Tween 80 auf die Isothiocyanatgruppe "anspricht".

Korrekturfaktoren. Als Anhaltspunkt für quantitative Auswertungen dienen die Faktoren für die beiden am häufigsten verwendeten Anzeigesysteme (Tabelle II), ihre allgemeine Anwendbarkeit muss jedoch nach KAISER⁸ eingeschränkt werden. Zur Berechnung der Gewichtsprozente multipliziert man die Peakflächen mit dem entsprechenden Korrekturfaktor. Die Reinheit der verwendeten Eichsubstanzen ist in allen Fällen besser als 99.6 % gewesen. Die angegebenen Faktoren sind Mittelwerte aus mindestens 3 Einzelbestimmungen.

Eine hohe spezifische Anzeigeempfindlichkeit—geeignet zur Spurenanalyse organischer Isothiocyanate—zeigt der electroncapture-Detektor. Das zur Verfügung stehende Gerät hat aber einen so geringen Linearitätsbereich in der quantitativen Anzeige, dass auf eine Bestimmung der Korrekturfaktoren verzichtet worden ist.

*Institut für Organische Chemie der Universität Graz,
A-8010 Graz (Österreich)*

HEINRICH BINDER

- 1 H. BINDER, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 431.
- 2 Ö. WAHLROSS UND M. SAARIVIRTA, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 2191.
- 3 J. HRIVNAK UND J. KALAMAR, *Chem. Zvesti*, 20 (1966) 462.
- 4 YU. A. STREPIKHEEV, R. A. SEMENOVA UND A. N. USHAKOV, *Zh. Analit. Khim.*, 20 (1965) 757; *Chem. Zentr.*, (1968) 227.
- 5 M. L. MOORE UND F. S. CROSSLEY, in N. L. DRAKE (Editor), *Organic Synthesis*, Vol. 21, John Wiley & Sons, New York, 1941, S. 81.
- 6 D. MARTIN, E. BEYER UND H. GROSS, *Ber.*, 98 (1965) 2425.
- 7 HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 9, Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, S. 867.
- 8 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliograph. Inst. Mannheim, 1965, S. 192.

Eingegangen am 26. Februar 1969

J. Chromatog., 41 (1969) 448-452