

CHROM. 4587

Gas-chromatographische Untersuchung von C-Alkyl-C-acyl-malonestern

Vor einiger Zeit haben wir über die bei der gas-chromatographischen Bestimmung von C-monoacylsubstituierten Malonsäurediäthylestern auftretenden Schwierigkeiten berichtet¹. Der Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms an der Methylengruppe durch einen Alkylrest führt zu den im Titel genannten Verbindungen, deren Stabilität für gas-chromatographische Analysen ausreichend ist. Die relativen Retentionszeiten auf mehreren stationären Phasen und die Korrekturfaktoren für die quantitative Anzeige im Flammenionisationsdetektor sind bestimmt worden. Gleichzeitig bringen wir als Ergänzung zur oben zitierten Arbeit die relativen Retentionszeiten für verschiedene C-Monoacyl-malonester. Die experimentelle Bestimmung der entsprechenden Korrekturfaktoren scheidet, wie schon berichtet, an der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindungsklasse.

Herstellung und Reinigung der Präparate

Die genannten Malonesterderivate stellt man nach der Vorschrift von LANG² her, wobei der Angriff auf die aktive Methylengruppe vorteilhaft mit Natriumhydrid geführt wird. Damit erreicht man eine Steigerung der Ausbeute gegenüber der Alkoholatmethode, ferner unterbleibt die als störende Nebenreaktion ablaufende Bildung eines Monocarbonsäureesters aus Acylchlorid und Natriumalkoholat. Die weitere Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation, Kugelrohrdestillation und präparative Gas-chromatographie³.

Apparatives

Die zur Durchführung der gas-chromatographischen Analysen und präparativen Trennungen benützten Geräte sind in früheren Arbeiten beschrieben^{1,4}.

Als Trennsäulen zur Bestimmung der relativen Retentionszeiten haben gedient: (1) Eine Glassäule 140 cm lang, Durchmesser 0.4 cm, Säulenfüllung 0.2 % SE-52 auf Glaskugeln, Durchmesser 0.19–0.20 mm, Säule und Trägermaterial behandelt mit HCl/HF und Dimethyldichlorsilazan. (2) Eine Stahlsäule 200 cm bzw. 40 cm lang, Durchmesser 0.3 cm, Säulenfüllung 15 % Carbowax 20 M auf Chromosorb W, 80–100 mesh, behandelt mit Hexamethyldisilan. (3) Eine Stahlsäule 200 cm lang, Durchmesser 0.46 cm, Säulenfüllung 15 % Tween 80 auf Celite 545, 60–100 mesh. (4) Eine Stahlsäule 200 cm lang, Durchmesser 0.3 cm, Säulenfüllung 15 % Apiezonfett M auf Celite 545, 60–100 mesh.

Die Korrekturfaktoren für die quantitative Anzeige im Flammenionisationsdetektor sind mit Trennsäule (2) und Stickstoff als Trägergas ermittelt worden, ihre allgemeine Anwendbarkeit ist jedoch einzuschränken⁵.

Ergebnisse und Diskussion

Relative Retentionszeiten. Das Verhältnis der Nettoretentionszeiten⁶, bezogen auf Methyl-acetyl-malonsäurediäthylester für vier verschiedene stationäre Phasen, ist in Tabelle I dargelegt. Damit hat man die Möglichkeit, für verschiedene Trennprobleme die jeweils günstigste Kombination von stationärer Phase und Arbeitstemperatur zusammenzustellen.

TABELLE I

RELATIVE RETENTIONSZEITEN FÜR VERSCHIEDENE AM α C-ATOM SUBSTITUIERTE MALONSÄURE-DIÄTHYLESTER

Substituent	Carbowax 20 M			Tween 80	Apiezonfett M		SE-52		
	Säulenlänge (cm) Temperatur (°C)	200 160	40 160	40 120	200 160	200 210	200 160	140 160	140 120
H-H-		1.26	1.25	1.33	1.24	0.92	0.94		
H-Acetyl-				1.02					0.54
Methyl-acetyl-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
H-Propionyl-				1.62					0.90
Äthyl-acetyl-		1.35	1.36	1.42	1.28	1.61	1.53	1.25	1.74
Methyl-propionyl-		1.32	1.31	1.33	1.31	1.46	1.56	1.37	1.56
H-n-Butyryl-				2.20					1.51
H-Isobutyryl-				1.70					1.06
Äthyl-propionyl-		1.70	1.69	1.88	1.66	2.31	2.33	1.74	2.58
Methyl-n-butyryl-		1.79	1.76	1.85	1.69	2.15	2.39	1.96	2.56
Methyl-isobutyryl-		1.33	1.33	1.42	1.38	1.77	1.89	1.88	2.28
H-Valeryl-				3.44					2.51
Methyl-valeryl-		2.60	2.58	2.92	2.48	3.31	3.86	2.98	4.34
H-Benzoyl-				3.85					4.21
Methyl-benzoyl-		6.48	6.45	7.59	6.38	5.54	6.72	4.01	5.97
Phenyl-propionyl-			24.28	11.32				12.18	6.51

Die genannten Substanzen—ausschliesslich Malonsäurediäthylester—lassen sich vier homologen Reihen zuordnen. Eine solche Reihe besteht z.B. aus: H-Acetyl-, Methyl-acetyl- und Äthyl-acetyl-malonester. Die Linearität in der graphischen Darstellung von \log Retentionszeit gegen die Kohlenstoffzahl ist, wenn man bedenkt, dass die ersten Glieder solcher Reihen immer kleine Abweichungen zeigen, in zufriedenstellender Weise gegeben.

Das Retentionsverhalten von Verbindungen mit gleichem Molekulargewicht, wie sie in der Tabelle I gruppenweise zusammengefasst sind, wird durch den unterschiedlichen Einfluss einer Methylengruppe in der Alkyl- und Acylkette bestimmt. Ein weiterer Faktor ist der lösungsmittelabhängige Grad der Enolisierbarkeit bei H-Acylmalonestern, der zu der vergleichsweise langen Retentionszeit dieser Verbindungen auf Carbowax 20 M beiträgt. Auf einer unpolaren, stationären Phase wie SE-52 werden Malonester mit langer Alkylkette stärker zurückgehalten, Äthyl-acetyl-malonester erscheint nach Methyl-propionyl- und den beiden isomeren H-Butyryl-malonestern.

Korrekturfaktoren. Zur Durchführung quantitativer Analysen unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors dienen die Faktoren in Tabelle II. Sie sind Mittelwerte aus mindestens drei Bestimmungen und auf Undekan bezogen. Zur Berechnung der Gewichtsprozente multipliziert man die Peakflächen mit dem entsprechenden Faktor.

Geht man von der Annahme aus, dass in einem Kohlenwasserstoff wie Undekan alle C-Atome zur Anzeige gelangen, so ergibt sich für die angeführten Malonesterderivate im Vergleich dazu folgendes Bild: In Malonsäurediäthylestern, deren Substituenten in der Alkyl- und Acylkette unverzweigte Aliphaten sind, werden von allen vorhandenen C-Atomen übereinstimmend drei C-Atome nicht angezeigt. Da es sich hier um die C-Atome der drei Carbonylgruppen handeln wird, müssten in einem

TABELLE II

KORREKTURFAKTOREN FÜR DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG SUBSTITUIERTER MALONESTER MIT HILFE DES FLAMMENIONISATIONSDETEKTORS

Undekan	1.00
Malonsäurediäthylester	3.20
Methyl-malonsäurediäthylester	2.36
Methyl-acetyl-malonsäurediäthylester	2.61
Methyl-propionyl-malonsäurediäthylester	2.44
Methyl-iso-butyryl-malonsäurediäthylester	2.14
Methyl-n-butyryl-malonsäurediäthylester	2.24
Methyl-n-valeryl-malonsäurediäthylester	2.15
Methyl-benzoyl-malonsäurediäthylester	1.92
Äthyl-acetyl-malonsäurediäthylester	2.44
Äthyl-propionyl-malonsäurediäthylester	2.28
Phenyl-propionyl-malonsäurediäthylester	1.85

unsubstituierten Malonsäurediäthylester zwei C-Atome nicht angezeigt werden. Tatsächlich entgehen aber im letzteren Fall 2,8 C-Atome der Anzeige, wie aus dem Faktor zu berechnen ist. Dieser Befund spricht für eine stark verminderte Anzeige des unsubstituierten α C-Atoms. Substitution mit einer Methylgruppe führt zu Methyl-malonsäurediäthylester mit einem Faktor, der einer vollen Anzeige dieses α C-Atoms entspricht.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse möchten wir eine Spaltung des Malonsäurediäthylesters in der Flamme in Kohlensuboxyd und Äthanol diskutieren; ein Reaktionsablauf, der nur bei unsubstituierten, nicht aber bei C-Alkyl- und C-Alkyl-C-acyl-malonestern möglich ist. Analog dazu nehmen ZIEGLER UND JUNEK⁷ bei der von Ihnen entdeckten 4-Hydroxycumarin-Synthese bei höherer Temperatur eine teilweise Spaltung des Malonsäurediphenylesters in Kohlensuboxyd und Phenol an. C-Monosubstituierte Malonester können durch Abspalten eines Molekuls Alkohol bzw. Phenol nur in einen entsprechenden Keten-carbonsäureester übergehen. Die berechnete mittlere Anzeige einer Mischung von 1 Mol Kohlensuboxyd und zwei Mol Alkohol ist geringer als die eines Mol Malonesters, dessen Anzeige analog zur der von Oxal-, Bernstein- und Adipinsäureestern berechnet wird. Schon ACKMAN⁹ weist auf die schwache Anzeige der Malonsäureester im Vergleich zu den oben genannten Dicarbonsäureestern hin und stellt mehrere andere Zerfallswege zur Diskussion. Wir hoffen, über eine exakte Bestimmung des Anzeigefaktors von Suboxyd und weiterer Malonester einen Beitrag zur Lösung dieses Problemes liefern zu können.

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

HEINRICH BINDER
KARL GROKE

- 1 H. BINDER UND K. GROKE, *J. Chromatog.*, 37 (1968) 108.
- 2 E. LANG, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 20 (1887) 1326.
- 3 K. GROKE, *Dissertation*, Univ. Graz, 1969.
- 4 H. BINDER, *J. Chromatog.*, 41 (1969) 448.
- 5 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliograph. Inst. Mannheim, 1965, S.192
- 6 R. KAISER, *Chromatographia*, 2 (1969) 129.
- 7 E. ZIEGLER UND H. JUNEK, *Monatsh. Chem.*, 86 (1955) 29; 87 (1956) 212.
- 8 E. ZIEGLER, *Österr. Chemiker-Ztg.*, 59 (1958) 155.
- 9 R. G. ACKMAN, *J. Gas Chromatog.*, (1964) 173.

Eingegangen am 1. Dezember 1969