

Notes

CHROM. 5282

Gaschromatographische Trennung von gesättigten und ungesättigten isomeren Nitrilen mit bis zu fünf C-Atomen

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Nitrile sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt, ein Gemisch gesättigter und ungesättigter isomerer Nitrile mit bis zu fünf C-Atomen zu trennen. Die Durchsicht der einschlägigen Literatur ergab jedoch, dass dieses spezielle Problem bisher noch nicht behandelt wurde. Eine Übersicht über die bisher in der Literatur beschriebenen gaschromatographischen Trennungen von Nitrilen gibt DARDENNE *et al.*¹. Seine Arbeit ist zudem die erste, die sich mit der Trennung einer grösseren Anzahl isomerer Nitrile beschäftigt.

Experimentelles

Apparatur. Für die qualitativen und quantitativen Bestimmungen wurde ein "Aerograph Hi-Fi 600-D" (Wilkens Instr. a. Res.) mit Flammenionisationsdetektor benutzt, für die präparativ-gaschromatographischen Arbeiten ein "A-700 Autoprep" derselben Firma mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Als Schreiber diente ein Instrument der Firma Honeywell. Bei den quantitativen Bestimmungen wurde eine 10- μ l Hamilton-Spritze verwendet.

Trennsäulen. Es wurden für die vergleichenden Untersuchungen zur Optimierung 5 ft. \times 1/8 in.-Stahlsäulen (Länge 1.52 m, Innendurchmesser 2 mm) verwendet. Die Säulenfüllung bestand aus dem Träger Chromosorb W, reg 60/80 mesh, belegt mit 15 g stationärer Phase pro 100 g Träger. Die Belegung wurde so hoch gewählt, um Adsorption der Nitrile am nicht ganz inaktiven Träger und damit Peaktailing möglichst zu reduzieren. Die Belegung erfolgte nach PURNELL².

Für die analytischen Untersuchungen wurde schliesslich eine 10 ft. \times 1/8 in.-Säule (Länge 3.05 m) mit 15 % Tricresylphosphat auf Chromosorb W, reg 60/80 mesh hergestellt. Die präparativen Trennungen wurden an einer 16 ft. \times 1/4 in.-Säule durchgeführt, stationäre Phase war dabei 30 % Tricresylphosphat auf Chromosorb W, reg 60/80 mesh.

Die untersuchten stationären Phasen sind: XF1150, FFAP, TCEP, TCP (Tricresylphosphat) und Carbowax 20M.

Trägergas. Verglichen wurden He, Ar und hochgereinigter Stickstoff. Die analytischen Bestimmungen wurden mit N₂ (20 ml/min) durchgeführt, die präparativen Trennungen mit He bzw. N₂ (etwa 120 ml/min).

Temperatur. Es wurde isotherm bei 60–90° bei analytischen und isotherm bei etwa 110° bei den präparativen Arbeiten gefahren.

Injizierte Mengen. Bei den qualitativen Arbeiten wurden jeweils rund 3 μ l einer 0.1–1 prozentigen Lösung in CS₂ injiziert. Ähnlich waren die Konzentrationen bei den quantitativen Arbeiten.

Chemikalien. Trägermaterial und stationäre Phasen wurden geliefert von der Varian Mat. GmbH. Hinsichtlich der Arbeitsvorschriften zur Nitrildarstellung bzw. Bezugsfirmen siehe Tabelle II.

Ergebnisse. Die Wahl des Trägergases und des Trägergasmengenstromes für die qualitativen und quantitativen Bestimmungen erfolgte anhand von Messungen, die in Fig. 1 und 2 zusammengefasst sind. Auf beiden Figuren ist — zur Charakterisierung der Trennleistung — der Quotient aus der Gesamtretentionszeit t_{dr} und der Peak-Halbwertsbreite $b_{1/2}$ (der beiden Crotonitrilpeaks) gegen den Trägergasmengenstrom abgetragen. Aus Fig. 1 ersieht man, dass sich alle Säulen gegenüber einer Erhöhung des Trägergasmengenstromes qualitativ gleich verhalten und dass die beste Trennleistung jeweils bei Gasmengenströmen von 6–10 ml/min liegt, um dann bei stärkeren Gasströmen abzusinken. Um jedoch die Analysenzeiten in erträglichen Grenzen zu halten, wurde ein Gasmengenstrom von 20 ml/min als optimaler Wert gewählt. Fig. 2

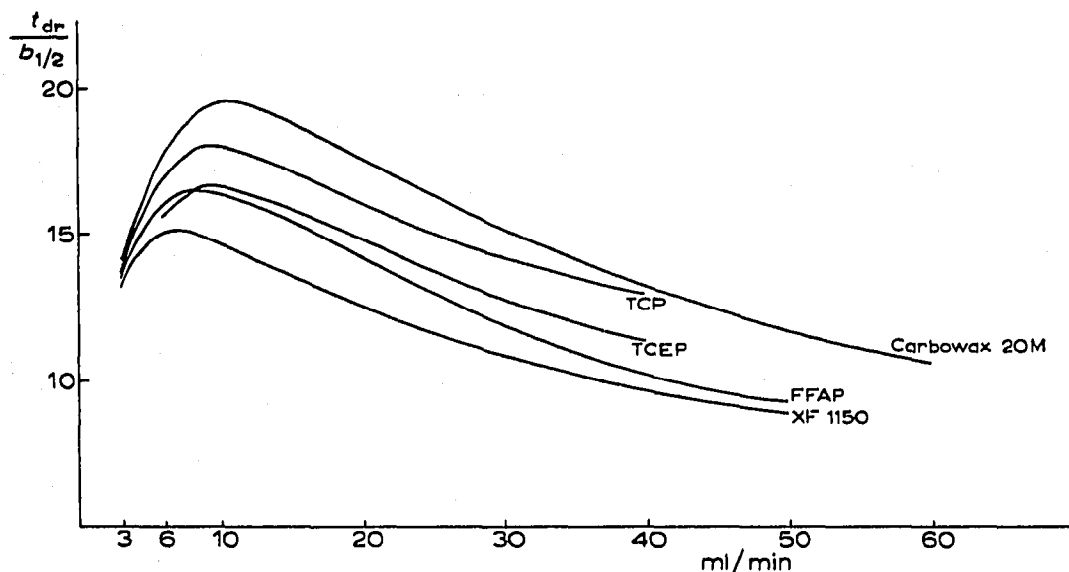


Fig. 1. Trennleistungen der verschiedenen Säulen in Abhängigkeit vom Trägergasmengenstrom.

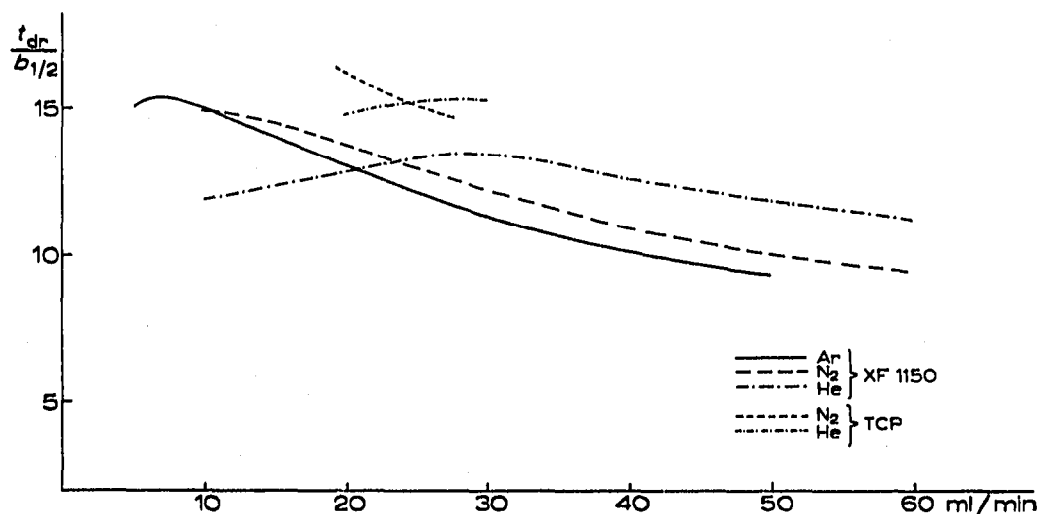


Fig. 2. Trennleistung bei verschiedenen Trägergasen.

zeigt, dass sich als Trägergas unter dieser Bedingung Stickstoff am besten eignet. Die Figur enthält der besseren Übersichtlichkeit wegen nur die Ergebnisse der TCP- und XF1150-Säulen. Die übrigen Säulen zeigen ein entsprechendes Verhalten. Oberhalb *ca.* 23 ml/min und unterhalb 10 ml/min zeigen Helium bzw. Argon eine bessere Trennwirkung. Stickstoff hat weiterhin den Vorteil, dass er auch in der verwendeten hochgereinigten Form immer noch wesentlich billiger als Argon und Helium ist.

Aus Fig. 1 kann weiterhin entnommen werden, dass die Carbowax 20M-Säule die beste Trennwirkung zeigt. Anhand der Untersuchung mit einem Gemisch aus Aceto-, Propio-, Isobutyro-, *cis*- und *trans*-Crotonitril und Allylcyanid ergab sich jedoch eine ausreichende Selektivität bezüglich der Trennung dieser Nitrile nur an Tricresylphosphat (Tabelle I).

Mit einer 3 m langen TCP-Säule, bei der die Trennleistung durch besondere

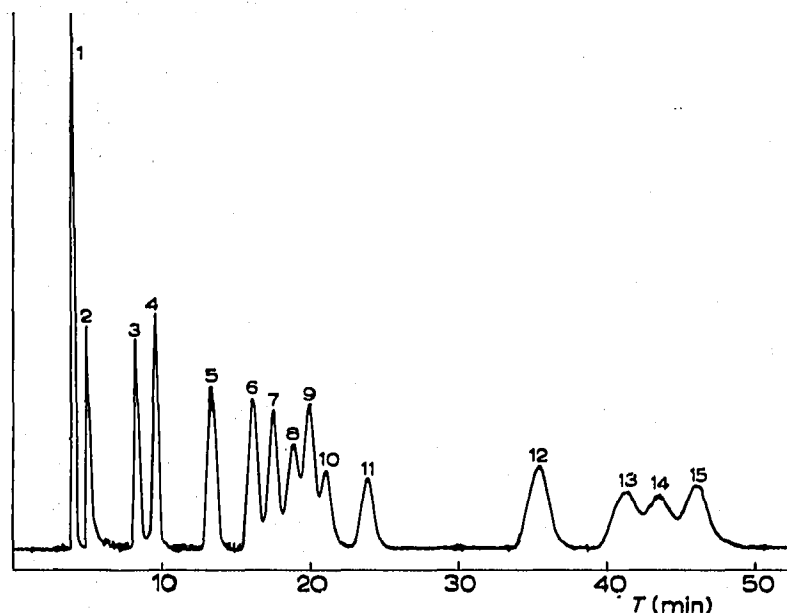


Fig. 3. Qualitative Trennung der Mononitrile an TCP (75°, Säulenlänge 3,05 m). 1 = Cyclohexen, 2 = Acetonitril, 3 = Propionitril, 4 = Isobutyronitril, 5 = *cis*-Crotonitril, 6 = Butyronitril, 7 = Allylcyanid, 8 = 2-Methyl-3-Butennitril, 9 = 2-Methyl-Butyronitril, 10 = *trans*-Crotonitril, 11 = *cis*-2-Pentennitril, 12 = Valeronitril, 13 = 4-Pentennitril, 14 = *trans*-2-Pentennitril, 15 = *trans*-3-Pentennitril.

TABELLE I

TRENNVERSUCHE AN DEN VERSCHIEDENEN STATIONÄREN PHASEN

Substanz	Zugehöriger Peak				
	XF1150	Carbowax 20 M	FFAP	TCEP	TCP
Acetonitril	1	1 ^a	1 ^a	1 ^a	1
Propionitril	2 ^a	2	2	2	2
Isobutyronitril	2 ^a	1 ^a	1 ^a	1 ^a	3
<i>cis</i> -Crotonitril	3	3 ^a	3 ^a	3	4
Butyronitril	4	3 ^a	3 ^a	4	5
Allylcyanid	5 ^a	5	5	6 ^a	6
<i>trans</i> -Crotonitril	5 ^a	4	4	5 ^a	7

^a Schlecht getrennt.

sorgfältige Belegung und Packung noch verbessert werden konnte, gelang eine deutliche qualitative Auftrennung dieser Nitrile (vgl. Fig. 3). Die Säulentemperatur wurde dabei isotherm bei 75° bzw. 90° gehalten. Nach TCP zeigte TCEP für die untersuchten niedrigsiedenden Mononitrile die beste Selektivität (Tabelle I).

TABELLE II (vgl. Fig. 3)

Substanz	Darstellungs- Bezugsquelle	Siedepunkt (°C)	Retention <i>r</i> an TCP (75°)	Korrektur- faktor <i>f</i>
CH ₃ -CN	Merck	82	1.00	1.00
CH ₃ -CH ₂ -CN	Schuchardt	97	1.77	0.69
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Schuchardt	103	2.07	0.62
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CN} \end{array}$	Schuchardt	108	2.94	0.58
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CN	Schuchardt	116-118	3.60	0.59
CH ₂ =CH-CH ₂ -CN	Schuchardt	116-119	3.91	0.62
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Lit. 3	126	4.23	0.59
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Lit. 4, 5	125-126	4.49	0.52
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	Schuchardt	122	4.73	0.58
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{CN} \end{array}$	Lit. 6	126-127	5.39	0.59
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN	Schuchardt	141	8.07	0.53
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CN	Lit. 7	144	9.39	0.54
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{H} \end{array}$	Lit. 6	144-145	9.93	0.59
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_2-\text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	Lit. 3	146	10.50	0.54

Bis auf wenige Ausnahmen (Tabelle II) entsprechen sich an TCP Siedepunkt und Retentionszeit eines Nitrils. Nitrile mit höheren Siedepunkten haben deshalb längere Retentionszeiten als niedriger siedende. Von den *cis-trans*-ungesättigten Nitrilen weisen entsprechend ihren höheren Siedepunkten die *trans*-Isomeren jeweils die grössere Retentionszeit auf. Dabei ist die Retentionszeit der entsprechenden gesättigten Verbindung stets kleiner als die des *trans*-Isomeren.

Tabelle II gibt die relativen Retentionswerte $r = t_r^u/t_r^{st}$ an bezogen auf den Standard Acetonitril bei der TCP-Säule. Weiter sind in der Tabelle die aus den quantitativen Bestimmungen folgenden Korrekturfaktoren f angegeben, die berechnet sind nach

$$f_a = \frac{G_a}{G_{st}} : \frac{F_a}{F_{st}}$$

worin f_a = Korrekturfaktor für die Substanz a ; G_a bzw. G_{st} = Einwaage an Substanz a bzw. Standard; F_a bzw. F_{st} = entsprechende Peakfläche bei a bzw. Standard (Mittelwerte aus mehreren Messungen); die Flächenbestimmung wurde durch Disc-Integration vorgenommen; Standard, Acetonitril).

Fehlerabschätzungen ergaben für die qualitativen Trennungen Standardabweichungen von durchwegs weniger als 1% des angegebenen Mittelwertes, für die quantitativen Bestimmungen mittlere absolute Fehler von 2 bis 3%.

Herrn Prof. Dr. TH. KRUCK danken wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die grosszügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Köln,
Köln (B.R.D.)

M. HÖFLER
F. NEUMANN

- 1 G. A. DARDENNE, M. SEVERIN UND M. MARLIER, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 176.
- 2 H. PURNELL, *Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1962, p. 240.
- 3 J. F. LANE, J. FENTRESS UND L. T. SHERWOOD, JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 545.
- 4 R. A. SMILEY UND C. ARNOLD, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 257.
- 5 L. FRIEDMAN UND H. SHECHTER, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 877.
- 6 J. VANDEWYER, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 44 (1935) 376.
- 7 R. PAUL UND S. TSCHELTSCHOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, (1949) 470.

Eingegangen am 11. Januar 1971

J. Chromatogr., 57 (1971) 126-130