

CHROM. 6204

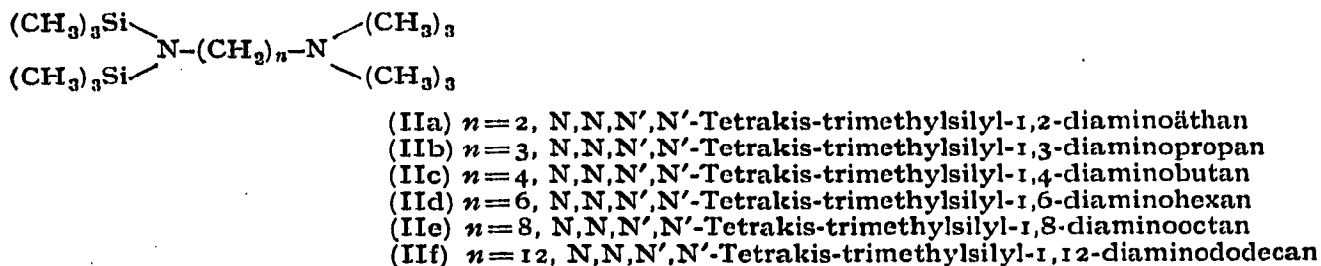
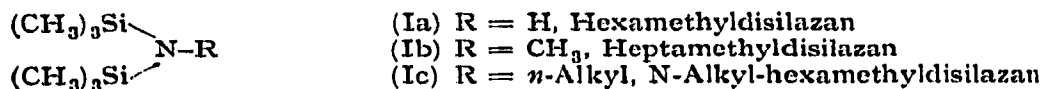
Hochsiedende Silylierungsmittel für die gaschromatographische Spurenanalyse

I. Tetrakis-trimethylsilyl- α,ω -diaminoalkane*

Gaschromatographisch lassen sich Spuren besser erfassen, wenn sie vor dem Lösungsmittel und den Reagenzien eluiert werden. Diese Feststellung gilt gleichermaßen für qualitative Identifizierungen und für quantitative Analysen. Insbesondere können die systematischen Fehler, die elektronische Integratoren beim Ausmessen von Spurenkomponenten auf einer stark abfallenden Basislinie machen, nur mit grossem Aufwand eliminiert werden. Die bisher beschriebenen Silylierungsmethoden berücksichtigen diese Anforderungen nicht. Es war daher naheliegend, unsere Untersuchungen über extrem flüchtige Silylierungsmittel^{1,2} durch solche mit schwerflüchtigen zu ergänzen.

Diskussion

Als schwerflüchtige Silylgruppendonatoren bieten sich neben den N,N-Bis-trimethylsilyl-*n*-alkylaminen^{3,4} die nach den gleichen Verfahren ebenfalls leicht zugänglichen N,N,N',N'-Tetrakis-trimethylsilyl- α,ω -diaminoalkane (II) an³. Beide homologe Reihen können als N-Alkylderivate des Hexamethyldisilazans (Ia) formuliert werden.



Die Reaktion mit silylierbaren Verbindungen verläuft analog der Umsetzung mit Hexamethyldisilazan, wenn ein aprotisches Lösungsmittel und Trimethylchlor-silan zugegeben werden. Ohne Lewis-Säure als Katalysator reagieren die N-Alkyl-hexamethyldisilazane nicht³. Trimethylchlor-silan fungiert zugleich als Katalysator und als Reaktionspartner, denn es fängt freigesetztes Amin unter Hydrochloridbildung ab. Da neben anderen Eigenschaften ein möglichst hoher Trimethylsilylgruppen-



* Teil II. Bis-trimethylsilyl-bis- α,ω -trifluoracetaminoalkane.

gehalt pro Volumeneinheit wünschenswert für ein Silylierungsmittel ist, untersuchten wir die gaschromatographischen Eigenschaften der N,N,N',N'-Tetrakis-trimethylsilyl-diaminoalkane, die bei ähnlicher Retentionszeit einen höheren Trimethylsilyl-Anteil als die N,N-Bis-trimethylsilyl-aminoalkane besitzen. Die Retentionsindizes nach WEHLI UND KOVATS⁵ der von uns eingesetzten Tetrasilylverbindungen auf Phenylsilicongummi (SE-52) sind in Tabelle I wiedergegeben.

TABELLE I

RETENTIONSINDIZES DER TETRAKIS-TRIMETHYLSILYL- α,ω -DIAMINOALKANE NACH WEHLI UND KOVATS⁵ AUF PHENYLSILICONGUMMI (SE-52)

Verbindung	Ofentemperatur	
	150°	200°
IIa	1612	1620
IIb	1661	1676
IIc	1750	1760
IId	1956	1970
IIf		2169
IIf		2561

Entsprechend unserem Konzept, die Spuren vor dem Lösungsmittel und den Reagenzien zu eluieren, prüften wir die Verwendung von hochsiedenden aprotischen Lösungsmitteln. Ausser Hexamethylphosphorsäuretriamid eignen sich Polyäthylenglykoldialkyläther für diesen Zweck, die ein gutes Lösungsvermögen für viele organische Substanzen besitzen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung des vom FID nicht angezeigten Schwefelkohlenstoffes, die aber den Nachteil hat, bei der Umsetzung nur eine mässige Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung ausnutzen zu können.

Als leicht flüchtige Komponenten aus einem solchen Silylierungsansatz bleiben nur noch Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan übrig. Beide Verbindungen weisen eine kurze Retentionszeit auf und werden als scharfe symmetrische Peaks zu Beginn des Chromatogramms eluiert (Vergleich Fig. 1).

Unnötig lange Elutionszeiten können vermieden werden, wenn die Kettenlänge des Tetrakis-trimethylsilyl-diaminoalkans und die des Lösungsmittels auf das Trennproblem abgestimmt werden. Vorbedingung ist aber in jedem Fall eine im interessierenden Messbereich ausreichende Reinheit, die durch sorgfältige Destillation und gegebenenfalls durch präparative Gaschromatographie erreicht werden kann.

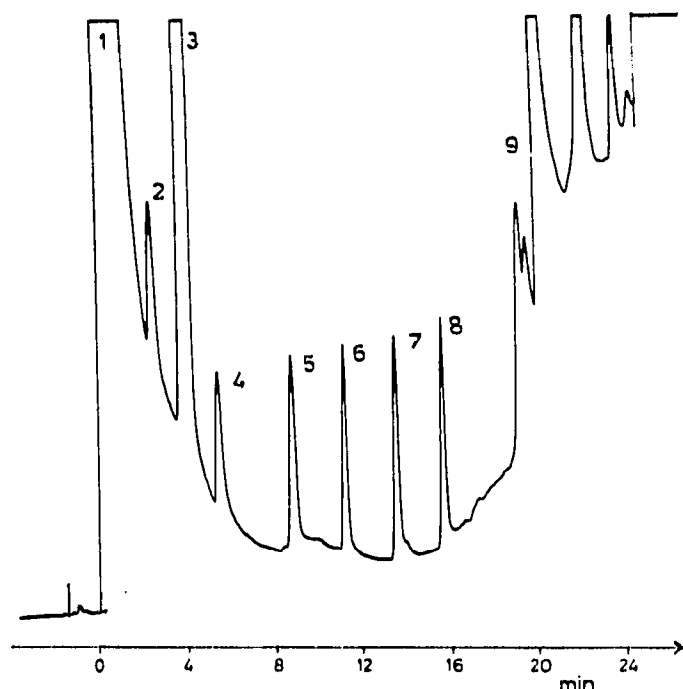


Fig. 1. Gaschromatographische Bestimmung der niederen Fettsäuren mit Tetrakis-trimethylsilyl-1,3-diaminopropan. Gaschromatograph, Hewlett-Packard, Modell 5755 B mit Integrator Modell 3370; Säule: Glassäule, 1,5 m \times 6 mm O.D., 3,0 mm I.D., vom Einspritzblock bis in den Detektor durchgeführt, 10% SE-52 + 1% CHDMS-PE auf Chromosorb W, AW-DMCS, 60-80 mesh; Ofenkonditionen, 30°, 4 min isotherm, 8°/min bis 250°, 250° bis zur Elution der letzten Komponente; Einspritzblocktemperatur, 250°; FID-Temperatur, 260°; Fließgeschwindigkeit der Gase: He, 55 ml/min; H₂, 30 ml/min; Luft, 400 ml/min. Zuordnung der Peaks: 1 = Trimethylchlor-silan und Schwefelkohlenstoff; 2 = Ameisensäure; 3 = Hexamethyldisiloxan; 4 = Essigsäure; 5 = Propionsäure; 6 = *n*-Buttersäure; 7 = *n*-Valeriansäure; 8 = *n*-Capronsäure; 9 und folgende Banden sind Verunreinigungen. 2, 4, 5, 6, 7 und 8 je 15 p.p.m. (v/v) in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff-Trimethylchlorsilan-Tetrakis-trimethylsilyl-1,3-diaminopropan (900:2:100); eingespritzt: 2 μ l dieser Mischung.

Herrn Professor Dr. L. JAENICKE, Direktor des Institutes für Biochemie, danke ich für die wohlwollende Unterstützung der vorliegenden Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

*Institut für Biochemie, Universität Köln,
An der Bottmühle 2, 5 Köln 1 (B.R.D.)*

M. DONIKE

- 1 M. DONIKE, *J. Chromatogr.*, 42 (1969) 103.
- 2 M. DONIKE UND L. JAENICKE, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 995.
- 3 J. HILS, V. HAGEN, H. LUDWIG UND K. RÜHLMANN, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 776.
- 4 L. BIRKOFER UND D. BROKMEIER, *Tetrahedron Lett.*, 11 (1963) 1325.
- 5 A. WEHLI UND E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 24 (1959) 2709.

Eingegangen am 12. Mai 1972