

CHROM. 6513

Note

Gaschromatographisches Verhalten von phenylsubstituierten Dialkyläthern

Mit Hilfe der Gaschromatographie ist es möglich, intermolekulare Wechselwirkungskräfte zu beschreiben, vor allem durch die Verwendung von Retentionsindices und daraus abgeleiteten ΔI -Werten und Homotropiefaktoren¹⁻³. Derartige Untersuchungen sind bisher schon an homologen Kohlenwasserstoffen⁴ und Dicarbonsäureestern⁵ durchgeführt worden. Dabei konnten sterische Hinderungen und Abschirmungen festgestellt werden.

Bei den hier untersuchten Verbindungen handelt es sich um strukturisomere Dialkyläther, $C_{19}H_{32}O$, mit end- oder seitenständiger Phenylgruppe. Es werden erstens ω -Phenyldialkyläther behandelt, die sich hinsichtlich der Stellung der Ätherfunktion innerhalb der Kette und zum Phenylrest unterscheiden: Benzyl-dodecyl- (I), β -Phenyläthyl-undecyl- (II), γ -Phenylpropyl-decyl- (III) und ε -Phenylamyl-octyl-äther (IV). Als zweite Verbindungsgruppe werden Äther aus sekundären Dodecanolen und Benzylalkohol herangezogen, Benzyl-dodecyl-(4)- (V) und Benzyl-dodecyl-(6)-äther (VI). Diese werden strukturisomeren Äthern aus 1-Phenylalkoholen (I) und aliphatischen Alkoholen gegenübergestellt: α -Äthylbenzyl-decyl- (VII), α -Propylbenzyl-nonyl- (VIII), α -Pentylbenzyl-heptyl- (X), α -Hexylbenzyl-hexyl- (XI) und α -Octylbenzyl-butyl-äther (XII).

Zur Untersuchung sind stationäre Phasen ausgewählt worden, welche jeweils eine der Gruppen enthalten, die in den Äthern vorliegen. Als unpolare Säule ist OV-1, ein Polymethylsiloxan, verwendet worden. Die als zweite eingesetzte Phase OV-17 unterscheidet sich von OV-1 durch ihren Gehalt an Phenylgruppen (ca. 50%), während die dritte Trennflüssigkeit Carbowax 20M, ein Polyäthylenglykol, durch die von Ätherdipolen ausgehenden Kräfte charakterisiert werden kann. Durch diese Auswahl sollte es möglich werden, die Retentionsdaten mit der Position der verschiedenen Gruppen in den Molekülen und deren Geometrie in Verbindung zu bringen.

Durchführung und Ergebnisse

Versuchsmaterial. Die zur Darstellung benötigten Alkohole wurden aus Bromalkanen durch Grignard-Reaktion mit Aldehyden hergestellt. Die Bildung der Äther erfolgte durch mehrstündiges Kochen der Natriumalkoholate mit den entsprechenden Bromverbindungen in Dioxan. Die gewonnenen Äther wurden durch Destillation über metallisches Natrium rektifiziert, infrarot-spektrometrisch und durch Elementaranalyse identifiziert und gaschromatographisch auf Reinheit geprüft. Diese war in allen Fällen grösser als 98 Gew.-%.

Gaschromatographie. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Chromatographen F 900 (Bodenseewerk Perkin-Elmer) durchgeführt. Zur Bestimmung der Totzeit wurde Methan verwendet. Die Retentionszeiten wurden mit einem Integrator D 24 (Bodenseewerk Perkin-Elmer) ermittelt. Die Äther wurden in einer Messlösung aufgegeben.

Säule. Es wurde eine Stahlsäule, Länge 6 ft., äusserer Durchmesser 1/8 in., 1% Tenntflüssigkeit (OV-1, OV-17) bzw. 4% Carbowax 20M auf 80–100 mesh AW-DMCS Chromosorb verwendet. Die Temperatur der Säule war 200°, die des Einspritzblocks 300°. Das Gas, Helium, hatte eine Durchflussmenge von 29 ml/min. Zur Detektion wurde ein FID benutzt.

Messlösung. 150 mg Octadecan, 300 mg Eikosan, 600 mg Dokosan und 300 mg des betreffenden Äthers wurden in 10 ml Dichlormethan aufgelöst.

Die erhaltenen Retentionszeiten wurden in Retentionsindices umgerechnet und die Homotropiefaktoren sowie ΔI -Werte ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I

RETENTIONSWERTE VON PHENYLDIALKYLÄTHERN

No.	Äther	Retentionsindices, I			$H_{200^\circ}^{OV-1}$ ^b	Indextdifferenzen, ΔI	
		OV-1	OV-17	20M ^a		OV-17-OV-1	20M-OV-1
I	Benzyl-dodecyl-	2071	2199	2290	771	128	210
II	β -Phenyläthyl- undecyl-	2023	2177	2266	723	154	243
III	γ -Phenylpropyl- decyl	2025	2178	2270	725	153	245
IV	ϵ -Phenylamyl- octyl	2021	2176	2264	721	155	243
V	Benzyl-dodecyl-(4)-	1926	2049	2122	626	123	196
VI	Benzyl-dodecyl-(6)-	1908	2028	2096	608	120	188
VII	α -Äthylbenzyl- decyl-	1903	2019	2060	603	116	157
VIII	α -Propylbenzyl- nonyl-	1878	1992	2030	578	114	152
IX	α -Butylbenzyl- octyl	1865	1972	2002	565	107	137
X	α -Pentylbenzyl- heptyl	1859	1966	1994	559	107	135
XI	α -Hexylbenzyl- hexyl-	1866	1973	2001	566	106	135
XII	α -Octylbenzyl- butyl-	1867	1980	2013	567	113	146

^a Carbowax 20M.

^b Homotropiefaktoren $H_{200^\circ}^{OV-1} = I_{200^\circ}^{OV-1}(\text{Äther}) - I_{200^\circ}^{OV-1}(\text{Tridecan})$.

Diskussion

Homotropiefaktoren. Die Homotropiefaktoren der gradkettigen Phenylalkyläther II bis IV, ermittelt an OV-1 und bezogen auf Tridecan, $H_{200^\circ}^{OV-1} = I_{200^\circ}^{OV-1}(\text{Äther}) - I_{200^\circ}^{OV-1}(\text{Tridecan})$, sind grösser als die der anderen Verbindungen. Sie sind andererseits etwa 50 Indexteinheiten niedriger als Phenyltetradecan (771). Dieses Ergebnis entspricht dem Unterschied zwischen Dialkyläthern und Kohlenwasserstoffen auf unpolaren Säulen und wird durch die geringere Polarisierbarkeit des Äther-Sauerstoffs gegenüber der Methylengruppe verursacht. Da die Grösse des Homotropiefaktors sich hier additiv aus dem des Phenylrestes und dem der Äthergruppe errechnen lässt, ist auf das Fehlen intramolekularer Wechselwirkungen zu schliessen.

Der Benzyläther (I) zeigt ein abweichendes Verhalten. Sein Homotropiefaktor entspricht dem des Phenyltetradecans. Es muss daher angenommen werden, dass eine mesomere Wechselwirkung zwischen den Ringelektronen und den π -Elektronen des Sauerstoffs besteht. Daraus resultiert eine gegenüber den übrigen Äthern erhöhte Polarisierbarkeit und ein grösserer Homotropiefaktor. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit infrarot-spektrometrischen Untersuchungen⁶.

Beim Übergang von gradkettigen zu strukturisomeren, verzweigten Verbindungen wird immer eine Verringerung der Indexwerte beobachtet. Dies kann durch den Ersatz von sekundären Kohlenstoffatomen durch primäre und tertiäre erklärt werden⁷ und beruht auf verringerten Trägheitsmomenten⁸ und sterischen Hinderungen⁴. Da es sich im vorliegenden Fall bei allen verzweigten Verbindungen um Benzyläther handelt, sind weitgehend übereinstimmende Polarisierbarkeiten und Dipolmomente zu erwarten. Geht man von den Trägheitsmomenten aus, so ist bei ähnlichen relativen Molekul-Radien⁸ mit sehr ähnlichen Homotropiefaktoren zu rechnen. Dies gilt für die Verbindungen V und VIII, die beide eine seitenständige Propyl-Gruppe besitzen, sowie für die mit einem Pentyl-Rest versehenen Verbindungen VI und X. Tatsächlich wird jedoch in beiden Fällen ein Unterschied von 48 Indexeinheiten gemessen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei den Äthern VIII und X sterische Hinderungen auftreten. Diese sollten zwischen den Seitenketten und den *ortho*-ständigen Ringwasserstoffen stattfinden und zu einer Beeinträchtigung der freien Drehbarkeit des Phenylrestes führen, aus der sich eine verminderte Kohäsionsenergie herleiten lässt⁶.

Es ist zu erwarten, dass sich die sterische Hinderung schon bei den ersten Gliedern der α -verzweigten Isomeren (VII bis XII) auswirkt. Die Unterschiede innerhalb dieser Gruppe werden dann im wesentlichen durch die verschiedenen Trägheitsmomente bewirkt. So tritt beim Vergleich vom unverzweigten Benzyläther I zum schwach verzweigten Äther VII eine Verringerung des Homotropiefaktors um 168 Einheiten auf, während bei stärkerer Verzweigung eine weitere Abnahme um 44 Einheiten festgestellt wird. Ein ähnliches Verhalten wird auch an Phenylalkanen beobachtet⁴. In jenem und dem vorliegenden Fall liegen zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern in den Reihen mit grösser werdenden Seitenketten nahezu gleiche Indexunterschiede vor, so dass die Differenz der Homotropiefaktoren zwischen den verzweigten Phenyltridecanen⁴ und den entsprechenden Äthern etwa 60 Indexeinheiten beträgt. Dieser Betrag ist etwas grösser als der bei den Äthern II bis IV und wesentlich kleiner als der des Benzyläthers I (100 Indexeinheiten). So kann auf eine gegenüber I verringerte intramolekulare Wechselwirkung geschlossen werden.

ΔI -Werte. Beim Vergleich des Retentionsverhaltens einer Substanz auf unpolaren und polaren Phasen treten Änderungen von Retentionsindices auf. Diese ΔI -Werte geben den Einfluss der Kräfte wieder, die zwischen flüssiger, stationärer Phase und gelöster Substanz herrschen. WEHRLI UND KOVÁTS² zeigten, dass funktionellen Gruppen diskrete ΔI -Werte zukommen, die sich in der Regel additiv verhalten. Daraus leiteten sie Regeln ab, welche die Haftzonen und Wirksamkeiten funktioneller Gruppen beschreiben.

Im Fall der schwach polaren Phase OV-17 ist im Gegensatz zu OV-1 mit schwachen Dipolmomenten zu rechnen, die von den Phenylgruppen der stationären Phase ausgehen. Diese führen zu Wechselwirkungen mit den Dipolen der gelösten

Äther. Dies bewirkt, dass für sämtliche Benzyläther die ΔI -Werte in gleicher Grössenordnung liegen, abgestuft nach Trägheitsmomenten und sterischen Hinderungen. Auffällig gross sind jedoch die Werte, die für die ω -Phenyldialkyläther (II, III, IV) ermittelt werden. Die Ursache hierfür kann jedoch nicht in ihrem Dipolmoment gesehen werden, da diese Äther in allen Phasen geringere Indexwerte als der Benzyläther I aufweisen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Grösse der ΔI -Werte von den sterischen Verhältnissen bestimmt wird. Durch das aus den Homotropiefaktoren ersichtliche Fehlen nennenswerter intramolekularer Wechselwirkungen zwischen Phenylrest und Äthergruppe und durch die räumliche Trennung ist es nur in diesem Fall beiden Gruppen gestattet, sich unabhängig voneinander auf die von der flüssigen Phase ausgehenden Kräfte einzustellen. Dies betrifft vor allem den aromatischen Rest, dessen Polarisierbarkeit, von Substituenten beeinflusst, stark anisotrop ist und zu richtungsabhängigen induktiven Effekten Anlass gibt.

Die stark polare Phase Carbowax 20M besitzt ein stärkeres Dipolmoment als OV-17. Daher müssen die dort beobachteten Erscheinungen verstärkt auftreten. Den grossen Einfluss auf das Ringsystem kann man beispielsweise daraus erkennen, dass Phenyltetradecan den Retentionsindex 2235 und den ΔI -Wert 164 besitzt. Dazu addiert sich bei den Äthern ohne innermolekulare Wechselwirkung (II, III, IV) das Inkrement der Äthergruppe. Im Falle des Benzyläthers I machen sich die Anisotropie der Polarisierbarkeit des Rings und dessen Verknüpfung mit der funktionellen Gruppe in einem reduzierten Wert bemerkbar. Im Falle der Verbindungen V und VI werden die ΔI -Werte um etwa 20 Einheiten niedriger gefunden als in I. Dieses Verhalten entspricht den für α -verzweigte Äther erwarteten Werten² und zeigt, dass in ihnen der Phenylrest keiner sterischen Hinderung unterliegt. Bei den zwischen Kern und Äthergruppe verzweigten Verbindungen werden noch geringere ΔI -Werte beobachtet. Diese werden mit geringerem Trägheitsmoment kleiner und nehmen für die Verbindung X den kleinsten Wert an. Die vorliegende sterische Hinderung wird bei einer Gegenüberstellung von Äthern mit ähnlichen relativen Radien, V und VI mit VIII und X, dadurch ersichtlich, dass die ΔI -Werte sich in beiden Fällen um etwa 40 Indexeinheiten unterscheiden.

Zentralinstitut für Biochemie und
Biophysik, Freie Universität Berlin,
1 Berlin 33 (Dahlem) (B.R.D.)

R. RIEMSCHEIDER

Bundesanstalt für Materialprüfung,
1 Berlin 45 (B.R.D.)

D. GROSS

- 1 E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1959) 1915.
- 2 A. WEHRLI UND E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 3 E. KOVÁTS, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 351.
- 4 G. SCHOMBURG, *J. Chromatogr.*, 23 (1966) 1, 18
- 5 G. SCHOMBURG, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 157
- 6 R. RIEMSCHEIDER UND D. GROSS, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 7 I. TAKÁCS, C. SCITA UND G. TARJAN, *J. Chromatogr.*, 56 (1971) 1.
- 8 K. ALTENBURG, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 306.

Eingegangen am 9. Oktober 1972