

CHROM. 6494

GASCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON KOHLENSUBOXID

HEINRICH BINDER UND WOLFGANG LINDNER

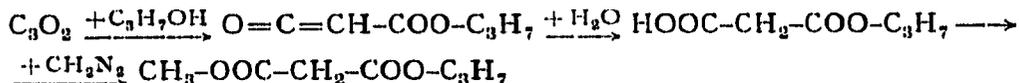
Institut für Organische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz (Österreich)*

(Eingegangen am 21. November 1972)

SUMMARY

Gas chromatographic investigation of carbon suboxide

Determination of the response factor for the flame ionisation detector allows quantitative analysis of carbon suboxide in solution. The experimental curves for the reaction of carbon suboxide with alcohols are determined. Identification of 3-oxo-acrylic acid ester as intermediate is done by the following procedure: 3-oxo-acrylic acid ester gives with water malonic acid mono ester, which is determined after reaction with a diazoalkane, *e.g.*



Pyrolysis of appropriate compounds at temperatures of about 500° in the injection port of the gas chromatographic apparatus gives ketenes. These ketenes, with the volatile by-products, are directly fed onto the separation column and identified.

EINLEITUNG

Die Reihe der gaschromatographischen (GC) Untersuchungen an Derivaten der Malonsäure¹⁻⁴ wird am Kohlensuboxid (C₃O₂), dem inneren Anhydrid der Malonsäure, fortgesetzt. HIRT UND PALMER⁵ und HOLDOWAY *et al.*⁶ beschreiben, ohne ein Chromatogramm abzubilden oder relative Retentionszeiten anzugeben, die Analyse von C₃O₂ an Apiezon M bzw. Silikonöl (DC 200?) bei Raumtemperatur, wobei zur quantitativen Bestimmung die Wärmeleitzelle verwendet wird. Den Einsatz des Flammenionisationsdetektors (FID) lehnen HOLDOWAY *et al.*⁶ aufgrund der schlechten Anzeigempfindlichkeit für C₃O₂ ab, auch sind nach ihren Angaben die Bestimmungen

* Vorstand: Prof. Dr. E. ZIEGLER.

durch Verunreinigungen mit besserer Anzeigeempfindlichkeit erheblich gestört. Eine befriedigende Abtrennung des C_3O_2 von den aus der pyrolytischen Bildung stammenden Verunreinigungen ist mit den oben vorgeschlagenen stationären Phasen schwerlich zu erreichen, auch zeigen unter diesen Bedingungen polare Verbindungen ein störendes Tailing.

EXPERIMENTELLES

Die verwendeten GC Geräte sind an anderer Stelle⁴, die Trennsäule im Text zu Fig. 2 ausführlich beschrieben.

C_3O_2 wird aus der Pyrolyse von O,O-Diacetylweinsäureanhydrid unter Normaldruck⁷ gewonnen und durch mehrmalige Destillation gereinigt. Zur leichteren Handhabung kann C_3O_2 (Sdp. 7°) in absolutem Aceton, aber auch in Benzol, Diäthyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran gelöst und mittels der üblichen Microliterspritzen dosiert werden. Solche Lösungen sind, wie mit Hilfe eines inneren Standards gaschromatographisch festgestellt worden ist, im Dunklen bei Temperaturen um 0° mehrere Wochen haltbar.

KORREKTURFAKTOR

Der erste Schritt zur Ausarbeitung eines quantitativen Bestimmungsverfahrens muss die Ermittlung der relativen molaren Anzeigeempfindlichkeit (RMR) bzw. des stoffspezifischen Korrekturfaktors (f) sein. Da C_3O_2 nicht mit genügender Genauigkeit abzuwägen oder volumetrisch abzumessen ist, muss ein indirekter Weg begangen werden. Von einer Lösung mit unbekannter Menge an C_3O_2 und bekannter Menge an innerem Standard wird gaschromatographisch das Peakflächenverhältnis C_3O_2 /innerer Standard bestimmt. Nach Zugabe einer bekannten Menge Alkohol im zwei- bis dreifachen Überschuss reagiert C_3O_2 zum entsprechenden Malonsäurediester. Nun kann durch Bestimmung des gebildeten Malonsäurediesters und/oder des nicht verbrauchten Alkohols die ursprüngliche Menge von C_3O_2 ermittelt werden. Damit ist die Berechnung von f mit Basis innerer Standard aus dem zuerst erarbeiteten Peakflächenverhältnis möglich. Um die für quantitative Bestimmungen notwendige Genauigkeit zu erreichen, sind wegen der schlechten Reproduzierbarkeit und einer leichten zeitlichen Drift⁸ von f regelmässig Nacheichungen notwendig, die erarbeiteten Werte lassen sich natürlich auch nicht auf eine andere GC Apparatur übertragen. Daher erscheint eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen bei quantitativen Analysen anhand der eben beschriebenen indirekten Faktorbestimmung sinnvoll.

(1) Da die Bildung des Malonsäurediesters längere Zeit benötigt (siehe Fig. 1), kann die Polymerisation von C_3O_2 zur roten Kohle als Konkurrenzreaktion eintreten. Daher ist der Alkohol mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit—das Methanol—zu empfehlen.

(2) Die Anwesenheit von Wasser im Methanol bewirkt das Entstehen von 3-Oxo-acrylsäure ($O=C=CH-COOH$) und Malonsäure, doch sind diese Substanzen nachträglich mittels Diazomethan in Malonsäuredimethylester überzuführen. Befinden sich diese beiden Substanzen aber schon vor der Methanolzugabe in der Mischung

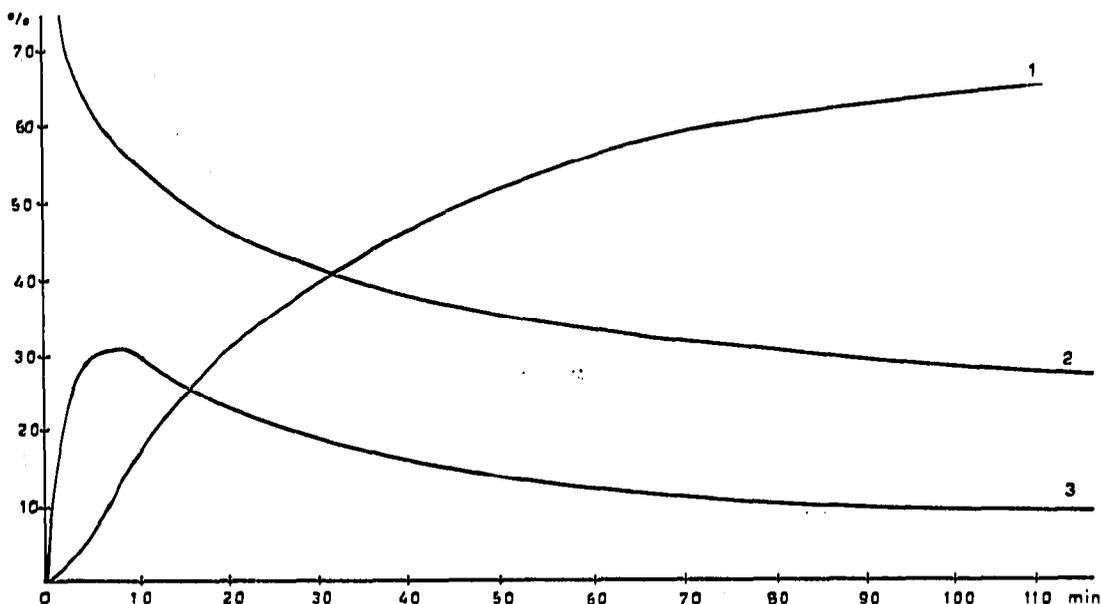


Fig. 1. Reaktionskurve der Umsetzung von 0,0363 Mol C_3O_2 mit 0,2904 Mol *n*-Propanol in 100 ml Äther bei 27,1°. 1 = Malonsäure-di-*n*-propylester; 2 = C_3O_2 ; 3 = 3-Oxo-acrylsäure-*n*-propylester.

von innerem Standard und C_3O_2 , so bringt die Behandlung mit Diazomethan eine Verfälschung des Faktors mit sich.

(3) Der innere Standard ist in seinen physikalischen Eigenschaften und in seiner Retentionszeit der zu bestimmenden Substanz anzupassen. Unter diesen Gesichtspunkten ist Äthylmethyläther (Sdp. 7°) zu empfehlen, allerdings werden beim oftmaligen Probenahmen Verluste durch Verdampfen eintreten. Ein Abkühlen der Probenlösung wiederum bringt die Gefahr der Wasserkondensation aus der Atmosphäre mit sich.

(4) An Chromosorb 102 als stationärer Phase geht ein gewisser, der Säulenlänge proportionaler, Anteil an C_3O_2 verloren. Dieser Anteil nimmt jedoch beim längeren Arbeiten mit ein und derselben Säule ab, d.h., der Anzeigefaktor driftet gegen 1. Parallel dazu tritt eine Verkürzung der Retentionszeit ein, womit ein deutlicher Hinweis auf eine teilweise Polymerisation von C_3O_2 in der Säule gegeben ist. Eine weitgehende Unterdrückung dieser Fehlerquelle ist durch Senken der Säulentemperatur zu erreichen, was sich jedoch ungünstig auf die Peakform und damit auf die quantitative Auswertung anderer Substanzen auswirkt.

(5) C_3O_2 aus der Pyrolyse von O,O-Diacetylweinsäureanhydrid enthält mitunter Keten, das gleich wie C_3O_2 unter Alkoholverbrauch reagiert. Andere Verunreinigungen, die in ihrer Retentionszeit nicht mit den auszuwertenden Peaks von C_3O_2 , Äthylmethyläther, Methanol und Malonsäuredimethylester zusammentreffen, stören die Faktorbestimmung nicht.

Obwohl ein so erarbeiteter Faktor nur für kurze Zeit Gültigkeit besitzt, sind mittels täglicher Nacheichungen doch für die zuerst beschriebenen Stabilitäts-

prüfungen der C_3O_2 -Lösungen Standardabweichungen um $s = \pm 0.45$ zu erreichen⁹. Auch eine Auswertung des numerischen Wertes für f in theoretischer Hinsicht bringt für den FID gute Übereinstimmung mit den für niedrige Malonsäurediester erarbeiteten Gesetzmässigkeiten⁴. So errechnet sich für gealterte kurze Trennsäulen mit Chromosorb 102 im Mittel $f = 5.6$ mit Basis Heptan. Eine Umrechnung von f ergibt ein RMR von 85, welcher Wert sich als nahezu vollständige Anzeige des mittleren C-Atoms im C_3O_2 interpretieren lässt.

REAKTIONSKURVEN

Zum besseren Verständnis des zeitlichen Ablaufs der Umsetzung von 1 Mol C_3O_2 mit 2 Mol Alkohol ist eine quantitative Bestimmung der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte notwendig. Eine direkte GC Bestimmung des als Zwischenprodukt durch Umsetzung von 1 Mol C_3O_2 mit nur 1 Mol Alkohol entstehenden 3-Oxo-acrylsäureesters (siehe ZUSAMMENFASSUNG) ist nicht möglich. Wird als Alkohol zur Umsetzung mit C_3O_2 , nicht Methanol sondern z.B. Propanol verwendet, so kann folgender Umweg zur quantitativen Bestimmung des 3-Oxo-acrylsäureesters beschrieben werden: Durch Zugabe von Wasser im deutlichen Überschuss zur ätherischen Reaktionslösung, die C_3O_2 , Propanol, 3-Oxo-acrylsäurepropylester und Malonsäuredipropylester enthält, wird die weitere Esterbildung gestoppt. Vorhandene Ketenfunktionen reagieren nun aufgrund der deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit des Wassers zu Karbonsäuren, die im nächsten Reaktionsschritt mittels Diazomethan in Methyl-ester umgewandelt werden. Eine GC Trennung der Malonsäurediester zeigt die Anwesenheit von Malonsäuredimethylester (entspricht dem zum Zeitpunkt der Wasserzugabe vorhandenem C_3O_2), Malonsäuremethylpropylester (entspricht dem 3-Oxo-acrylsäurepropylester) und Malonsäuredipropylester. Die Verwendung von Diazoäthan gestattet es, die Umsetzung von C_3O_2 mit Methanol zu verfolgen, andere Veresterungsmittel als Diazoalkane sind wegen der Möglichkeit einer Umesterung nicht zu empfehlen.

Quantitative Auswertung vieler solcher Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten ermöglicht die graphische Darstellung einer Reaktionskurve. Um eine exakte Berechnung reaktionskinetischer Daten sind wir bemüht, doch treten hier verschiedene Schwierigkeiten auf. Die hohe Polymerisationsneigung des C_3O_2 in Gegenwart von Reaktionspartnern wie Wasser und Alkoholen schränkt notwendige Konzentrations- und Temperaturänderungen ein, auch ist die vor allem für Reaktionen höherer Ordnung geforderte Genauigkeit in den Konzentrationsangaben nicht immer zu erreichen. Es sind eine Reihe von Reaktionskurven der Umsetzung von C_3O_2 (Konzentration 0.01–0.08 Mol/100 ml Äther) mit Äthanol, Propanol und Butanol (1–2 molarer Überschuss) bei Temperaturen um 20° ermittelt worden. Als Beispiel wird Fig. 1 angegeben. Aus diesen Kurven berechnet man nach der Methode von SWAIN¹⁰, dass es sich um eine Folgereaktion höherer Ordnung handelt, wobei die Geschwindigkeitskonstante des ersten Reaktionsschritts, nämlich die Bildung des 3-Oxo-acrylsäureesters, in allen Fällen mehr als doppelt so gross ist wie die des zweiten Schritts. Daher ist zu jedem Zeitpunkt der eingangs beschriebenen Faktorbestimmung mit einer relativ hohen Konzentration des Zwischenprodukts zu rechnen.

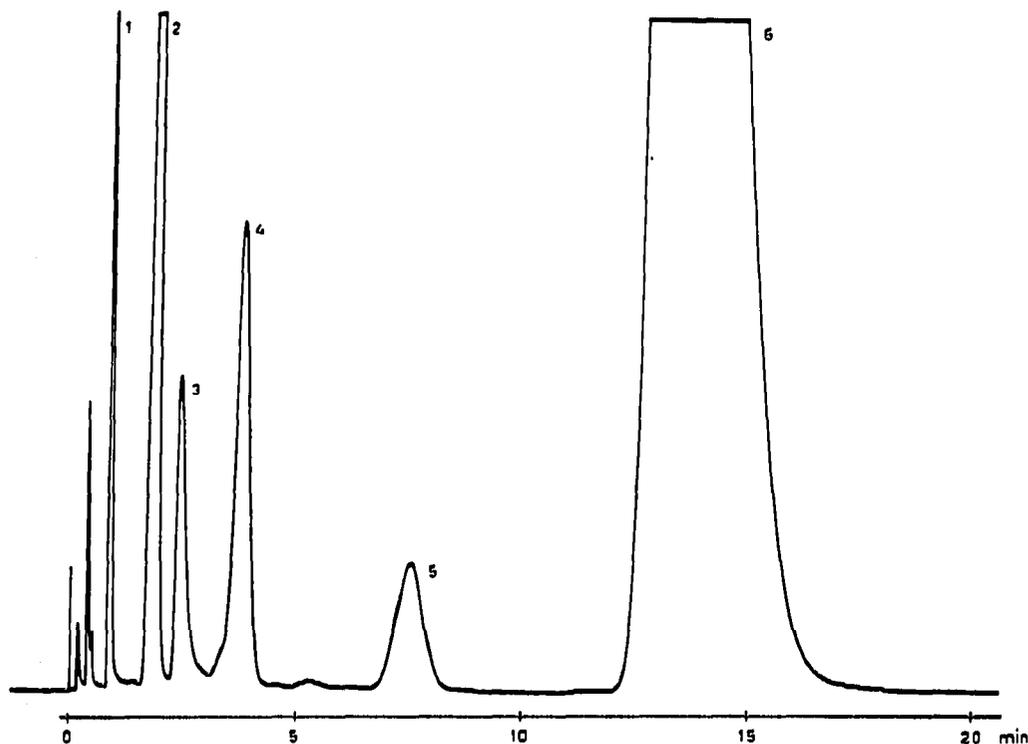


Fig. 2. Trennung der bei der Faktorbestimmung für C_3O_2 zu erwartenden Substanzen. $0.5 \mu l$ Lösung in Aceton. Einspritzblocktemperatur, 100° ; Ofentemperatur, 81° ; Glassäule Durchmesser, 0.4 cm und Länge, 6.4 cm ; Säulenfüllung, Chromosorb 102, 80–100 mesh; Trägergas, 60 ml/min N_2 . 1 = Keten; 2 = Allen; 3 = Methanol; 4 = C_3O_2 ; 5 = Äthylmethyläther; 6 = Aceton.

DARSTELLUNGSMÖGLICHKEITEN UND CHROMATOGRAMME VON C_3O_2 UND KETEN

Fig. 2 zeigt die Retentionsverhältnisse der bei der Bestimmung des Faktors bzw. der Reaktionskurven aufzutrennenden Substanzen. Als Verunreinigungen des C_3O_2 treten Keten und Allen auf, wobei bei der Pyrolyse von O,O-Diacetylweinsäureanhydrid primär nur Keten entsteht. Dieses Keten dimerisiert im Pyrolyseraum zum Diketen, dessen Pyrolyse wiederum, wie in Fig. 4 gezeigt werden kann, Keten und Allen liefert.

Die niederen aliphatischen Ketene sind äusserst reaktive und zur Polymerisa-

TABELLE I

AUSGANGSMATERIALIEN FÜR DIE PYROLYTISCHE DARSTELLUNG VON KETENEN

	Hergestellt aus	Chromatogramm
C_3O_2	O,O-Diacetylweinsäureanhydrid, Meldrumsäure	Fig. 3
Keten	Diketen Essigsäure, Essigsäureanhydrid Malonsäurediäthylester, Malonsäuremonophenylester, Meldrumsäure	Fig. 4

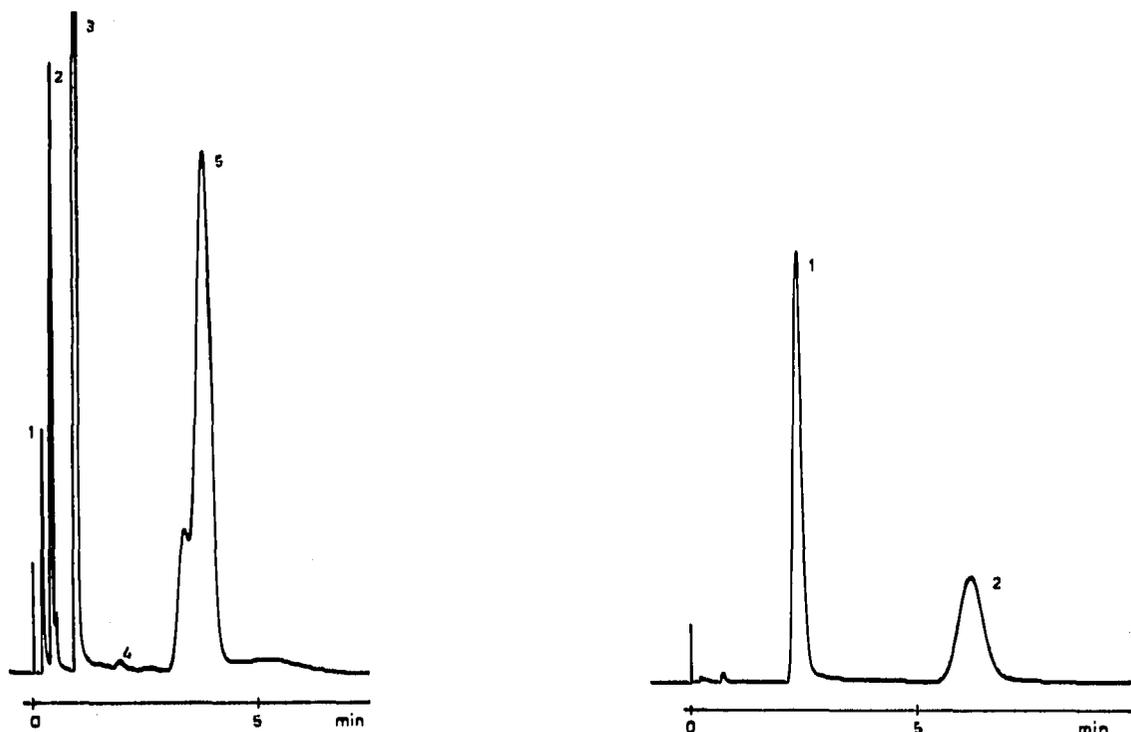


Fig. 3. Pyrolyse von O,O-Diacetylweinsäureanhydrid im Einspritzblock bei 500°. 0,5 μ l Lösung in Benzol. Übrige Bedingungen siehe Fig. 2. 1 = Methan; 2 = Äthylen; 3 = Keten; 4 = Allen; 5 = C_3O_2 .

Fig. 4. Pyrolyse von Diketen im Einspritzblock bei 400°. 0,02 μ l Diketen, Ofentemperatur 42°. Übrige Bedingungen siehe Fig. 2. 1 = Keten; 2 = Allen.

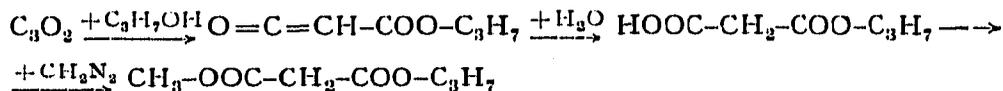
tion neigende Substanzen, deren Darstellung generell durch Pyrolyse geeigneter Ausgangsmaterialien erfolgt. Diese Pyrolyse lässt sich unter Verwendung der in Tabelle I angeführten Ausgangsmaterialien bei Temperaturen um 500° direkt im Einspritzblock der GC Apparatur durchführen. In dieser Versuchsanordnung werden die gebildeten Ketene mit allen flüchtigen Nebenprodukten sofort der Trennsäule zugeführt, womit die Möglichkeit zur Di- bzw. Polymerisation eingeschränkt ist. Als Beispiel für die Verwendung des Einspritzblocks als Pyrolysenraum zeigen Fig. 3 bzw. 4 die nach Einspritzung von O,O-Diacetylweinsäureanhydrid bzw. Diketen erhaltenen Chromatogramme.

Für die Auftrennung der bei der Pyrolyse entstehenden Gemische bzw. für die Überprüfung der durch Destillation gereinigten Ketene hat sich Chromosorb 102 als geeignet erwiesen. C_3O_2 lässt sich an dieser stationären Phase einer quantitativen Bestimmung zuführen, das etwa gleichwertige Porapak R wird von KIKUCHI *et al.*¹¹ zur Ermittlung des Ketengehalts in Diketen und Essigsäurepyrolysaten verwendet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die quantitative GC Analyse von Kohlensuboxid (C_3O_2) in Lösung mit Hilfe des

FID ist nach Ermittlung des stoffspezifischen Anzeigefaktors möglich. Daher kann die Reaktionskurve der Umsetzung von C_3O_2 mit Alkoholen bestimmt werden, wobei der als Zwischenprodukt entstehende 3-Oxo-acrylsäureester nach Reaktion mit Wasser zum Malonsäuremonoester und nach Veresterung mit einem Diazoalkan zum gemischten Malonsäurediester einer Bestimmung zugeführt wird, z.B.



Die direkte Pyrolyse geeigneter Substanzen im Einspritzblock der GC Apparatur führt bei Temperaturen um 500° zu Ketenen, die so mit allen flüchtigen Nebenprodukten der Trennsäule zugeführt werden können.

LITERATUR

- 1 H. BINDER UND K. GROKE, *J. Chromatogr.*, 37 (1968) 108.
- 2 H. BINDER UND K. GROKE, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 479.
- 3 H. BINDER UND K. GROKE, *Z. Naturforsch.*, 27b (1972) 659.
- 4 H. BINDER UND W. LINDNER, *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 175.
- 5 T. J. HIRT UND H. B. PALMER, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 164.
- 6 M. J. HOLDOWAY, E. S. LANE UND J. L. WILLIAMS, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 603.
- 7 HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VII/4, Thieme, Stuttgart, 1963 S. 290.
- 8 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliograph. Inst., Mannheim, 1965, S. 192.
- 9 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliograph. Inst., Mannheim, 1965, S. 32.
- 10 C. G. SWAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1696.
- 11 Y. KIRUCHI, T. KIRKAWA UND R. KATO, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 261.