

CHROM. 8814

MOLEKÜLSTRUKTUR UND RETENTIONSVERHALTEN

VI*. RETENTIONSVERHALTEN VON BICYCLO[n.m.0]ALKANEN BEI DER GAS-ADSORPTIONS- UND GAS-VERTEILUNGS-CHROMATOGRAPHIE

W. ENGEWALD, K. EPSCH und Th. WELSCH

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Liebigstr. 18, 701 Leipzig (D.D.R.)

und

J. GRAEFE

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Humboldtstr. 10, 69 Jena (D.D.R.)

(Eingegangen am 2. September 1975)

SUMMARY

Molecular structure and retention behaviour. Retention behaviour of bicyclo[n.m.0] alkanes in gas-solid and gas-liquid chromatography

The retention indices of bicyclo[n.m.0]alkanes with 6-13 carbon atoms have been determined by gas-solid chromatography (GSC) on a column packed with graphitized thermal carbon black (GTR) and by gas-liquid chromatography (GLC) on glass capillaries coated with squalane (S), and Ucon 50 HB 280X polar, respectively. The relationships between the retention behaviour and the structure of the hydrocarbons are discussed by means of homomorphic factors (H^{GTR} , H^S) and index differences (ΔI). Like corresponding data of cycloalkanes and cycloalkenes, the homomorphic factors of bicyclo[n.m.0]alkanes are positive on polar and non-polar liquid phases (GLC), but negative on graphitized carbon black (GSC).

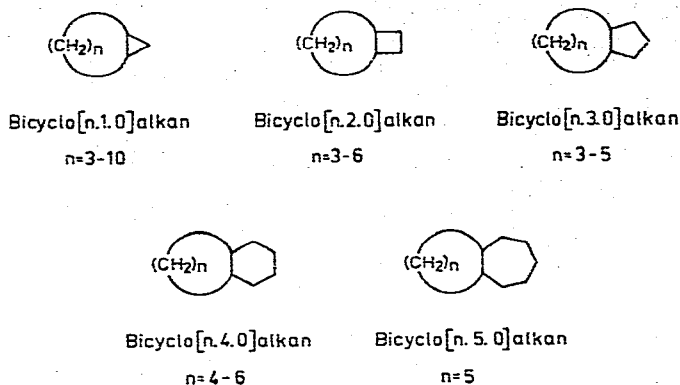
EINLEITUNG

In einer früheren Publikation¹ haben wir die Retentionsindices von Cycloalkanen, Cycloalkenen und einigen Cycloalkadienen der Ringgrößen C_6 - C_{13} bei der Gas-Adsorptions-Chromatographie (GAC) an graphitiertem thermischem Russ (GTR) mitgeteilt und mit Retentionsdaten bei der Gas-Verteilungs-Chromatographie (GVC) an Squalan verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Retentionsindices I^{GTR} und daraus abgeleitete Homomorphiefaktoren H^{GTR} ebenso wie die in der GVC angewandten Retentionsindices und Indexdifferenzen (Homomorphiefaktoren, ΔI -Werte) charakteristische Größen darstellen und sowohl zur Diskussion von Struktureinflüssen auf das Retentionsverhalten als auch zur Identifizierung von Komponenten herangezogen werden können.

*V. Mitteilung: *J. Chromatogr.*, 115 (1976) 299.

Entsprechend den unterschiedlichen Trennprinzipien der GAC²⁻⁶ und der GVC ergeben sich für die cyclischen Kohlenwasserstoffe an GTR negative, an Squalan dagegen positive Homomorphiefaktoren, deren Wert jeweils in starkem Masse von der Ringgrösse beeinflusst wird.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen Moleküleigenschaften und analytischen Daten wurde das Retentionsverhalten von ausgewählten *cis*- und *trans*-Bicyclo[*n.m.0*]alkanen untersucht.



Derartige Verbindungen sind nicht nur als Inhaltsstoffe natürlicher und technischer Kohlenwasserstoffgemische von Bedeutung, sondern auch aus stereochemischer Sicht interessant.

Schomburg^{7,8} hatte bereits Retentionsindices einiger Bicyclo [*n.m.0*] alkane bei der GVC an Squalan und an Emulphor 0 bestimmt. In der vorliegenden Arbeit soll nun über die Retentionsindexmessungen von Bicyclo [*n.m.0*] alkanen der C-Zahlen C₆-C₁₃ bei der GAC an einer mit GTR gepackten Säule sowie bei der GVC an mit Squalan und mit Ucon 50 HB 280X polar imprägnierten Glaskapillaren berichtet werden.

EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Bicyclo[*n.m.0*]alkane wurden zum überwiegenden Teil nach bekannten Synthesewegen dargestellt⁹. Die Bestimmung der Retentionsindices an GTR erfolgte an einem Varian Gerät (Palo Alto, Calif., U.S.A.) Moduline 1868.4 bei folgenden Bedingungen: Säule, Stahl, 2 m × 1.9 mm I.D., gefüllt mit GTR T-168 der Korngrösse 0.2-0.315 mm (spez. Oberfläche 6 m²/g); Trägergas, Reinst-Stickstoff; Detektor, Flammenionisationsdetektor (FID).

Bei der GVC wurden die Messungen an einem Eigenbau-Kapillargaschromatographen mit Flüssigkeitsthermostat und FID unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule, (1) Rasotherm-Glas, 100 m × 0.23 mm I.D., berusst und imprägniert nach Grob¹⁰ mit einer 5%igen Lösung von Squalan in Methylenchlorid; Trennzahl $n_{TZ(8/9)} = 78$; (2) Jenaer Geräteglas 16 III, 100 m × 0.23 mm I.D., berusst und imprägniert nach Grob¹⁰ mit einer 5%igen Lösung von Ucon 50 HB 280X polar in Methylenchlorid, Trennzahl $n_{TZ(8/9)} = 72$; Trägergas, Reinst-Stickstoff, Vordruck 1-3 atm, geregelt mit Präzisionsdruckreglern (Negretti & Zambra, London, Gross-

TABELLE I

TEMPERATUREN ZUR BESTIMMUNG DER RETENTIONSINDICES

C-Zahl	Säulentemperatur (°C)	
	GVC	GAC
6-8	40, 50, 60, 70, 80	140, 150, 160
9-10	50, 60, 70, 80, 90	160, 180, 200, 220
11	70, 80, 90, 100	160, 180, 200, 220
12	70, 80, 90, 100	200, 220, 240, 260
13	80, 90, 100	200, 220, 240, 260

britannien); Teilungsverhältnis *ca.* 1:500. Die Totzeit wurde aus den Bruttoreten-
tionszeiten der *n*-Alkane extrapoliert¹¹. Die Bestimmung der Retentionsindices er-
folgte bei verschiedenen Temperaturen (Tabelle I).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Tabelle II sind die Retentionsindices (Mittelwerte aus 5 Messungen) der
untersuchten *cis*- und *trans*-Bicyclo[*n.m.0*]alkane an Squalan (I^S) und Ucon 50 HB
280X polar (I^U) bei 90° sowie an graphitiertem thermischem Russ (I^{GTR}) bei 220° zu-
sammengestellt. Für die Bicyclohexane, Bicycloheptane und Bicyclooctane wurden
diese Werte graphisch aus der Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices ($\partial I/\partial T$)
ermittelt.

Aus Tabelle II werden grosse Unterschiede im Retentionsverhalten der bicy-
clischen Kohlenwasserstoffe bei der GVC und GAC ersichtlich. Ebenso wie Cyclo-
alkane und Cycloalkene¹ weisen auch Bicyclo[*n.m.0*]alkane an unpolaren und polaren
Trennflüssigkeiten grössere Retentionsindices auf als die *n*-Alkane gleicher C-Zahl.
An GTR werden die alicyclischen Kohlenwasserstoffe dagegen stets vor den ent-
sprechenden *n*-Alkanen eluiert, weil sie sich auf der Graphitebene nicht ohne weiteres
koplanar anordnen können und im Vergleich zu den *n*-Alkanen weniger H-Atome
enthalten.

Diskussion der I^{GTR} - und H^{GTR} -Werte

Im Vergleich zu den Cycloalkanen gleicher C-Zahl¹ haben die untersuchten
Bicyclo[*n.m.0*]alkane mit Ausnahme von *cis*-Bicyclo[3.1.0]hexan an GTR kleinere
Retentionsindices. Dies lässt sich damit begründen, dass die Einführung einer C-C-
Brückenbindung in den Ring prinzipiell mit dem Verlust zweier H-Atome und folg-
lich mit einer Verringerung der Adsorptionsenergie verbunden ist. Darüber hinaus
verändert eine C-C-Brückenbindung ebenso wie eine C=C-Doppelbindung die
Molekülgeometrie. In den meisten Fällen sind die Bicyclo[*n.m.0*]alkane stärker ge-
faltet als die entsprechenden Cycloalkane und können sich schlechter auf der Graphit-
oberfläche anordnen. Da der inkrementelle Beitrag, den jedes Atom des adsorbierten
Moleküls zur Adsorptionsenergie liefert, mit der 6. Potenz des Abstandes von der
Adsorbensoberfläche abnimmt, verringert sich so die Adsorptionsenergie und damit
der I^{GTR} -Wert. Nur *cis*-Bicyclo[3.1.0]hexan ($I^{GTR} = 528$) ist ebenso wie Cyclohexen
($I^{GTR} = 532$) weniger gefaltet als Cyclohexan ($I^{GTR} = 510$) und wird folglich nach
diesem eluiert. Die Einebnung ermöglicht eine günstige geometrische Anordnung auf

TABELLE II

RETENTIONSINDICES VON BICYCLO[*n.m.0*]ALKANEN AN SQUALAN (I^S), UCON 50 HB 280X POLAR (I^U) UND GRAPHITIERTEM THERMISCHEM RUSS (I^{GTR})

Temperatur: GVC, 90°; GAC, 220°.

Verbindung	GVC					GAC
	I^S	I^U	ΔI	$\frac{\partial I^S}{\partial T} \cdot 10$	$\frac{\partial I^U}{\partial T} \cdot 10$	I^{GTR}
<i>cis</i> -Bicyclo[3.1.0]hexan	678.3	740.6	62.3	2.4	3.0	528
<i>cis</i> -Bicyclo[4.1.0]heptan	797.4	870.0	72.6	2.6	3.4	577
<i>cis</i> -Bicyclo[3.2.0]heptan	787.4	837.6	50.2	2.8	3.8	565
<i>cis</i> -Bicyclo[5.1.0]octan	888.1	929.2	71.1	3.9	4.9	673
<i>cis</i> -Bicyclo[4.2.0]octan	879.9	931.1	51.2	3.5	4.3	655
<i>cis</i> -Bicyclo[3.3.0]octan	870.1	922.2	52.1	3.0	4.3	658
<i>cis</i> -Bicyclo[6.1.0]nonan	995.7	1060.2	71.5	4.4	5.7	768
<i>cis</i> -Bicyclo[5.2.0]nonan	990.1	1043.3	53.4	4.0	5.5	769
<i>cis</i> -Bicyclo[4.3.0]nonan (<i>cis</i> -Hydrindan)	991.0	1046.0	55.0	3.8	5.6	750
<i>trans</i> -Bicyclo[4.3.0]nonan(<i>trans</i> -Hydrindan)	961.1	1007.1	46.0	3.5	5.6	800
<i>cis</i> -Bicyclo[7.1.0]decan	1110.0	1187.0	77.0	4.8	6.4	861
<i>trans</i> -Bicyclo[7.1.0]decan	1090.0	1161.8	71.8	4.7	6.4	872
<i>cis</i> -Bicyclo[6.2.0]decan	1097.0	1154.4	57.4	4.4	6.9	866
<i>cis</i> -Bicyclo[5.3.0]decan	1095.4	1150.3	54.9	4.2	6.9	867
<i>cis</i> -Bicyclo[4.4.0]decan(<i>cis</i> -Decalin)	1100.5	1159.1	58.6	4.3	6.9	842
<i>trans</i> -Bicyclo[4.4.0]decan(<i>trans</i> -Decalin)	1064.0	1109.2	45.2	4.4	6.1	883
<i>cis</i> -Bicyclo[8.1.0]undecan	1215.7	1292.3	76.6	5.1	7.0	957
<i>trans</i> -Bicyclo[8.1.0]undecan	1193.9	1268.9	75.0	5.1	7.0	968
<i>cis</i> -Bicyclo[5.4.0]undecan	1226.2	1277.6	51.4	4.4	7.8	942
<i>trans</i> -Bicyclo[5.4.0]undecan	1205.9	1253.0	47.1	4.6	7.4	968
<i>cis</i> -Bicyclo[9.1.0]dodecan	1309.7	1385.7	76.0	5.1	8.1	1082
<i>trans</i> -Bicyclo[9.1.0]dodecan	1288.0	1355.0	67.0	4.9	7.6	1100
<i>cis</i> -Bicyclo[6.4.0]dodecan	1299.0	1350.1	51.0	4.5	7.5	1057
<i>cis</i> -Bicyclo[5.5.0]dodecan	1311.5	1369.0	52.5	4.2	7.4	1077
<i>trans</i> -Bicyclo[5.5.0]dodecan	1298.7	1350.5	51.8	4.1	7.2	1093
<i>cis</i> -Bicyclo[10.1.0]tridecan	1403.5	1472.8	69.3	5.2	8.5	1197
<i>trans</i> -Bicyclo[10.1.0]tridecan	1381.9	1450.0	68.1	5.1	8.2	1207

der Graphitoberfläche, so dass trotz des Verlustes zweier H-Atome eine gegenüber Cyclohexan vergrößerte Adsorptionsenergie resultiert.

Beim Vergleich diastereomerer Bicyclo[*n.m.0*]alkane fällt auf, dass unabhängig von der Grösse der kondensierten Ringe die I^{GTR} -Werte der *trans*-Bicyclo[*n.m.0*]alkane höher liegen als die der *cis*-Isomeren. Dies lässt darauf schliessen, dass *trans*-verknüpfte Ringe flacher gebaut sind und sich günstiger auf der Oberfläche des Adsorbens anordnen können. Fig. 1 verdeutlicht dies am Beispiel der Bicyclo[4.3.0]nonane (Hydrindane).

Eine allgemeingültige Regel für die Elutionsfolge konstitutionsisomerer Bicyclo[*n.m.0*]alkane in Abhängigkeit von *n* und *m* lässt sich nicht ableiten, da die Geometrie des Moleküls durch die Grösse der kondensierten Ringe in unterschiedlicher Weise beeinflusst wird. Dies gilt in gleichem Masse für die einzelnen homologen Reihen.

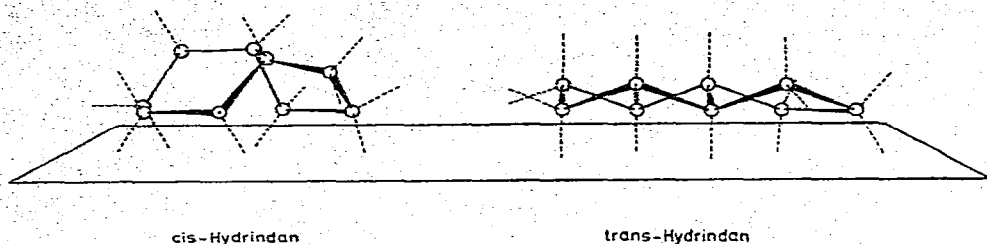


Fig. 1. Orientierung der Vorzugskonformationen von *cis*- und *trans*-Bicyclo[4.3.0]nonan (Hydrindan) zur Graphitebene.

Aus der Darstellung der Homomorphiefaktoren H^{GTR*} in Abhängigkeit von der C-Zahl geht hervor, dass bei den *cis*- und *trans*-Bicyclo[*n*.1.0]alkanen ein Minimum bei der C-Zahl 11 auftritt (Fig. 2). Bei den Cycloalkanen und Cycloalkenen liegen die Minima bei den C-Zahlen 8–10¹.

Diese Verschiebung wird dadurch verständlich, dass die Topographie der Cycloalkene und die der jeweils davon abgeleiteten Bicyclo[*n*.1.0]alkane sich weitgehend ähneln (vgl. die Diskussion in Lit. 12) und demzufolge die in der monocyclischen Reihe beobachteten Regelmässigkeiten analog zur Geltung kommen. Relativ niedrige I^{GTR} -Werte werden auch bei *cis*-Bicyclo[4.*m*.0]alkanen sowie beim *cis*-Bicyclo[5.4.0]undecan beobachtet. Diese Kohlenwasserstoffe enthalten einen Sechsering, der jeweils eine Sesselkonformation einnimmt und mit dem ankondensierten

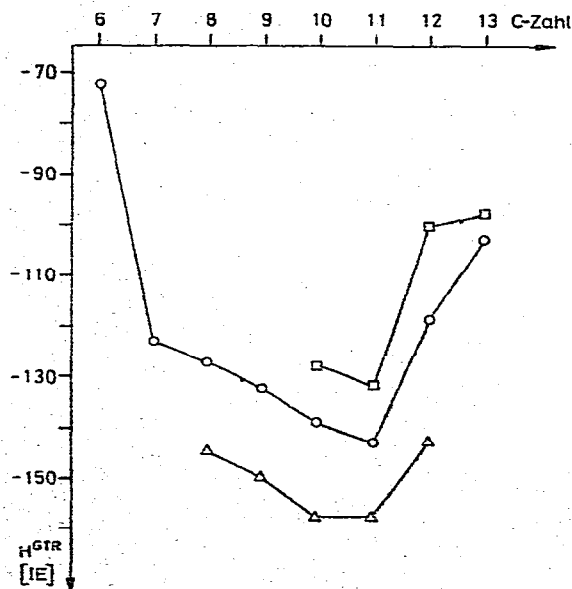


Fig. 2. Abhängigkeit der Homomorphiefaktoren H^{GTR} der *cis*-Bicyclo[*n*.1.0]alkane (O), *trans*-Bicyclo[*n*.1.0]alkane (□) und *cis*-Bicyclo[4.*m*.0]alkane (Δ) von der C-Zahl.

* Bei der Bildung der Homomorphiefaktoren werden die *n*-Alkane gleicher C-Zahl als homomorphe Verbindungen angenommen.

TABELLE III

INDEXDIFFERENZEN $\partial I = I_{cis} - I_{trans}$ AN GTR (∂I^{GTR}) UND SQUALAN (∂I^S) SOWIE $\partial \Delta I = \Delta I_{cis} - \Delta I_{trans}$ DIASTEREOMERER BICYCLO[*n.m.*]ALKANE

Verbindung	Ringsystem	∂I^{GTR}	∂I^S	$\partial \Delta I$
Bicyclo[4.3.0]nonan	6-5	-50	30.0	9.0
Bicyclo[7.1.0]decan	9-3	-11	20.0	5.2
Bicyclo[4.4.0]decan	6-6	-41	36.5	13.4
Bicyclo[8.1.0]undecan	10-3	-11	21.8	1.6
Bicyclo[5.4.0]undecan	7-6	-26	20.3	4.3
Bicyclo[9.1.0]dodecan	11-3	-18	21.7	9.0
Bicyclo[5.5.0]dodecan	7-7	-16	12.8	0.7
Bicyclo[10.1.0]tridecan	12-3	-10	21.6	1.2

Ring über eine äquatoriale und eine axiale Bindung verknüpft ist. Dadurch ergeben sich für diese Kohlenwasserstoffe "gewinkelte" Formen (Fig. 1), deren Adsorptionsenergien an Graphit relativ gering sind. Die entsprechenden *trans*-Isomeren, bei denen die Ringe über zwei äquatoriale Bindungen des Cyclohexansessels verknüpft sind, besitzen einen wesentlich flacheren Bau. Aus diesen Gründen sind auch die Indexunterschiede zwischen *cis*- und *trans*-isomeren Bicyclo[4.*m*.0]alkanen $\partial I^{GTR} = I_{cis}^{GTR} - I_{trans}^{GTR}$ wesentlich grösser als die der anderen untersuchten diastereomeren Bicyclo[*n.m.*]alkane (Tabelle III).

Für einige Bicyclo[*n.m.*]alkane wurden mit Hilfe semi-empirischer Atomgruppen-Potentialfunktionen die Potentialenergien der Adsorption Φ_A auf der Graphitoberfläche näherungsweise berechnet^{5,13} und mit den experimentellen Elutionsreihenfolgen verglichen. Anhand massstabgerechter Molekülmodelle (Fa. W. Büchi, Flawil, Schweiz) wurden jeweils für plausible Konformationen^{14,15} und unterschiedliche Orientierungen die Abstände der C-Atome der alicyclischen Kohlenwasserstoffe von der Graphitebene bestimmt. Die daraus erhaltenen optimalen Werte von Φ_A sind in der Tabelle IV den experimentellen I^{GTR} -Werten gegenübergestellt.

TABELLE IV

NÄHERUNGSWEISE BERECHNETE POTENTIALENERGIEN DER ADSORPTION Φ_A UND I^{GTR} -WERTE FÜR EINIGE CYCLOALKANE UND BICYCLO[*n.m.*]ALKANE

Verbindung	$-\Phi_A$ (kcal/mol)	I^{GTR} (90°)
Cyclohexan	8.2	515
<i>cis</i> -Bicyclo[3.1.0]hexan	8.4	528
<i>cis</i> -Bicyclo[3.2.0]heptan	7.9	569
<i>cis</i> -Bicyclo[4.1.0]heptan	8.0	577
Cycloheptan	9.2	612
<i>cis</i> -Bicyclo[4.2.0]octan	9.5	655
<i>cis</i> -Bicyclo[3.3.0]octan	9.6	658
<i>cis</i> -Bicyclo[5.1.0]octan	10.0	673
Cyclooctan	10.9	697
<i>cis</i> -Bicyclo[4.3.0]nonan	10.9	750
<i>trans</i> -Bicyclo[4.3.0]nonan	12.4	800
<i>cis</i> -Bicyclo[4.4.0]decan	12.2	842
<i>trans</i> -Bicyclo[4.4.0]decan	13.9	883

Dabei wird ersichtlich, dass bei Cycloalkanen und Bicyclo[*n.m.0*]alkanen gleicher C-Zahl die I^{GTR} -Werte mit der Adsorptionsenergie zunehmen^{*}. Dies lässt den Schluss zu, dass im adsorbierten Zustand offensichtlich die aus der Literatur¹⁴⁻¹⁷ bekannten Vorzugskonformationen weitgehend erhalten bleiben. Auf diese Weise ist es daher nicht nur möglich, ausgehend von Vorzugskonformationen die Elutionsreihenfolgen abzuschätzen, sondern auch umgekehrt aus an GTR ermittelten Retentionsdaten in Verbindung mit semi-empirischen Berechnungen Aussagen über die Vorzugskonformation abzuleiten.

Diskussion der H^S - und ΔI -Werte

Ebenso wie bei den Cycloalkanen und Cycloalkenen¹ sind auch innerhalb der homologen Reihen der Bicyclo[*n.m.0*]alkane die H^S - und ΔI -Werte nicht konstant (vgl. Tabelle II).

Dabei zeichnen sich jeweils die Bicyclo[*n.m.0*]undecane durch maximale und die Bicyclo[*n.m.0*]octane durch minimale H^S -Werte aus. Unter den konstitutionsisomeren Bicyclo[*n.m.0*]alkanen haben im allgemeinen die Bicyclo[*n.1.0*]alkane die höchsten H^S -Werte; durchbrochen wird diese Regelmässigkeit lediglich vom *cis*-Bicyclo[5.4.0]undecan, das mit 126.2 Indexeinheiten (IE) einen sehr hohen H^S -Wert aufweist. Die H^S -Werte der *cis*- und *trans*-Bicyclo[*n.m.0*]alkane sind gewöhnlich kleiner als die der *cis*- bzw. *trans*-Cycloalkene gleicher C-Zahl; eine Ausnahme bilden dabei *cis*-Bicyclo[4.1.0]heptan und *cis*-Bicyclo[8.1.0]undecan. Von allen untersuchten diastereomeren Bicyclo[*n.m.0*]alkanen werden bei der GVC stets die *trans*-Isomeren vor den *cis*-Isomeren eluiert, d.h. die Indextemperaturen $\partial I^S = I_{cis}^S - I_{trans}^S$ (Tabelle III) sind im Gegensatz zur GAC positiv. Bei den Decalinen, die sich in ihrer thermodynamischen Stabilität um 2.4 kcal/mol unterscheiden¹⁴, ist diese Differenz mit 36.5 IE besonders ausgeprägt. Dabei hat das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomere ebenso wie bei den Hydrindanen den geringeren H^S -Wert. Vergleicht man die H^S -Werte mit den in Lit. 14 angegebenen Ringspannungsenergien, so geht hervor, dass innerhalb isomerer Bicyclo[*n.m.0*]alkane die Elutionsfolge der Tendenz der Ringspannung entspricht.

Daraus könnte man schliessen, dass bei konstitutionsisomeren bzw. diastereomeren Bicyclo[*n.m.0*]alkanen auf unpolaren Phasen das thermodynamisch stabilere Isomere stets zuerst eluiert wird. Allerdings liegen noch nicht ausreichend gesicherte experimentelle Daten über die thermodynamische Stabilität dieser Verbindungen (z.B. Verbrennungswärmen von Bicyclo[*n.1.0*]alkanen) vor, um eine derartige Aussage verallgemeinern zu können.

Für eine Diskussion der ΔI -Werte der Bicyclo[*n.m.0*]alkane erscheint es zweckmässig, die entsprechenden Werte der Cycloalkane und Cycloalkene zum Vergleich heranzuziehen. In Tabelle V sind die Retentionsindices I^U an Ucon 50 HB 280X polar sowie die ΔI -Werte dieser Verbindungen angegeben.

Wie Schomburg⁵ bereits anhand der ΔI -Werte für das Phasenpaar Emulphor 0-Squalan feststellen konnte, zeigen Cycloalkane eine sogenannte "gaschromatogra-

* Eine Linearität zwischen beiden Grössen ist nicht zu erwarten, weil die Retentionsindices den freien Adsorptionenthalpien proportional sind.

TABELLE V

RETENTIONSINDICES AN UCON 50 HB 280X POLAR (I^U) UND ΔI -WERTE ($\Delta I = I^U - I^S$) VON CYCLOALKANEN UND CYCLOALKENEN BEI 90°

Ringgrösse	Cycloalkan		cis-Cycloalkan		trans-Cycloalkan	
	I^U	ΔI	I^U	ΔI	I^U	ΔI
6	705.0	32.8	746.3	65.2	—	—
7	847.5	40.9	857.3	70.3	—	—
8	974.1	46.6	974.4	77.1	977.9	77.8
9	1087.0	53.3	1100.0	83.2	1092.9	82.7
10	1197.1	56.2	1199.5	85.4	1186.9	77.0
11	1276.3	50.7	1290.6	77.9	1275.4	68.5
12	1362.4	43.3	1386.3	76.7	1367.8	68.0
13	1444.7	36.2	1476.8	73.7	1454.2	58.9

phische Polarität¹⁸. Die ΔI -Werte dieser Verbindungen liegen in der Grössenordnung des inkrementellen Betrages einer isolierten C=C-Doppelbindung. Bei den Cycloalkanen erhöhen sich die ΔI -Werte nochmals um das Inkrement einer C=C-Doppelbindung. In beiden Reihen tritt bei den mittleren Ringen ein Maximum auf; bei Cycloalkanen und *cis*-Cycloalkanen liegt dieses Maximum bei der Ringgrösse C₁₀, bei den *trans*-Cycloalkanen bei C₉. Die *cis*-Cycloalkene haben mit Ausnahme des *cis*-Cyclooctens höhere ΔI -Werte als die *trans*-Cycloalkene.

Die ΔI -Werte der Bicyclo[*n.m.0*]alkane liegen in der Regel zwischen den Werten der Cycloalkane und *cis*-Cycloalkene (Fig. 3). Bei einem Vergleich der ΔI -Werte konstitutionsisomerer Bicyclo[*n.m.0*]alkane zeigt sich, dass die Bicyclo[*n.1.0*]alkane jeweils die höchsten ΔI -Werte aufweisen; die indexerhöhende Wirkung eines

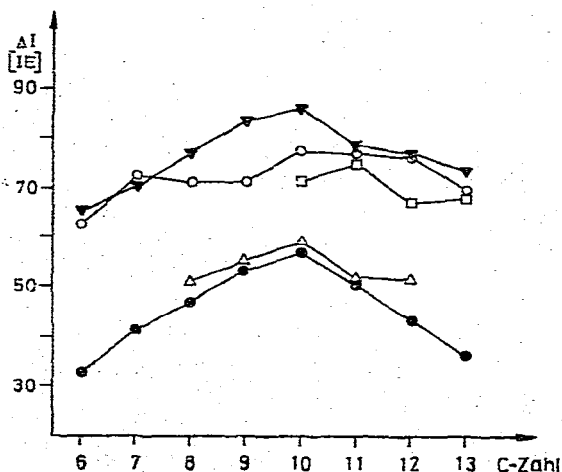


Fig. 3. Darstellung der ΔI -Werte der Cycloalkane (●), *cis*-Cycloalkene (▲), *cis*-Bicyclo[*n.1.0*]alkane (○), *trans*-Bicyclo[*n.1.0*]alkane (□) und *cis*-Bicyclo[4.*m.0*]alkane (△) als Funktion der C-Zahl.

* Rohrschneider¹⁸ weist darauf hin, dass Indexdifferenzen solcher unpolarer Verbindungen auch durch Unterschiede im Molvolumen oder der Verdampfungsenergie und nicht nur durch polare Wechselwirkungen hervorgerufen werden können.

Dreiringes entspricht der einer C=C-Doppelbindung. Da die ΔI -Werte der anderen Bicyclo[$n.m.0$]alkane um ca. 13–25 IE niedriger sind, lassen sich auf diese Weise *cis*- und *trans*-Bicyclo[$n.1.0$]alkane gut von den anderen Bicyclo[$n.m.0$]alkanen abgrenzen. Die geringsten ΔI -Werte findet man bei den Bicyclo[4. $m.0$]alkanen mit $m = 3$ oder 4 sowie bei den Bicyclo[5.4.0]undecanen. Von allen untersuchten diastereoisomeren Bicyclo[$n.m.0$]alkanen haben stets die *cis*-Isomeren höhere ΔI -Werte.

Zur Erklärung der ΔI -Werte alicyclischer Kohlenwasserstoffe muss unseres Erachtens die gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen veränderte Anisotropie der Polarisierbarkeit in Betracht gezogen werden¹⁹, die von der Grösse und Topographie der Ringe, ihrer konformativen Beweglichkeit und —bei polycyclischen Ringssystemen— von der Art der Ringverknüpfung beeinflusst wird. Selbst geringe Unterschiede in der Struktur konstitutionsisomerer oder diastereomerer Bicyclo[$n.m.0$]alkane, die mit einer Änderung der Anisotropie der Polarisierbarkeit verbunden sind, soliten im ΔI -Wert zum Ausdruck kommen. Dies zeigt sich z.B. in den $\partial \Delta I$ -Werten ($\partial \Delta I = \Delta I_{cis} - \Delta I_{trans}$; Tabelle III), der im Falle der diastereomeren Decaline, die sich bekanntermassen in ihrer Geometrie und ihrer konformativen Beweglichkeit deutlich unterscheiden¹⁸, besonders gross ist. Ebenso kann die aus den besonderen Bindungsverhältnissen des Cyclopropanringes resultierende Anisotropie der Polarisierbarkeit²⁰ für die relativ hohen ΔI -Werte der Bicyclo[$n.1.0$]alkane verantwortlich gemacht werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Alicyclische Kohlenwasserstoffe können gut von ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen gleicher Summenformel unterschieden werden, da sie bei der GAC an GTR stets vor und bei der GVC stets nach den n -Alkanen gleicher C-Zahl eluiert werden. Aus den an GTR erhaltenen Retentionsdaten lassen sich darüber hinaus Schlüsse über die Geometrie der untersuchten Verbindungen ziehen.

Eine weitere wichtige Identifizierungsgrösse für gesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe stellen die Indexdifferenzen ΔI zwischen unterschiedlichen polaren Trennflüssigkeiten dar, die auf die Anisotropie der Polarisierbarkeit dieser chemisch unpolaren Moleküle zurückgeführt werden.

Sowohl bei der GAC als auch bei der GVC beobachtet man interessanterweise bei den gleichen Bicyclo[$n.m.0$]alkanen extreme Werte für H^{GTR} , H^S und ΔI , die sich aus der Struktur dieser Kohlenwasserstoffe erklären lassen und zu ihrer Charakterisierung herangezogen werden können.

DANK

Herrn Dr. G. Mann sind wir für die Bereitstellung einiger Kohlenwasserstoffe zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Retentionsindices von Bicyclo[$n.m.0$]alkanen der C-Zahlen C₆–C₁₃ wurden bei der GAC an einer mit graphitiertem thermischem Russ (GTR) gepackten Säule sowie bei der GVC an Squalan (S) und Ucon 50 HB 280X polar imprägnierten Glaskapillaren gemessen. Anhand der Retentionsindices und der daraus abgeleiteten

Homomorphiefaktoren H^{GTR} und H^S sowie Indexdifferenzen ΔI wird der Einfluss der Struktur der Kohlenwasserstoffe auf das Retentionsverhalten diskutiert. Wie Cycloalkane und Cycloalkene zeigen auch Bicyclo[n.m.0]alkane bei der GVC positive, bei der GAC an GTR negative Homomorphiefaktoren.

LITERATUR

- 1 W. Engewald, K. Epsch, J. Graefe und Th. Welsch, *J. Chromatogr.*, 91 (1974) 623.
- 2 A. V. Kiselev und Ya. Yashin, *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, New York, 1969.
- 3 E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev, R. S. Petrova und K. D. Shcherbakova, *Chromatographia*, 4 (1971) 495.
- 4 E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und I. S. Zamanskaja, *Chromatographia*, 5 (1972) 278.
- 5 W. Engewald, J. Graefe, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und Th. Welsch, *Chromatographia*, 7 (1974) 229.
- 6 N. N. Avgul, A. V. Kiselev und D. P. Poshkus, *Adsorption of gases and vapours on homogenous surfaces* (russ.), Khimia, Moskau, 1975.
- 7 G. Schomburg, *J. Chromatogr.*, 23 (1966) 18.
- 8 G. Schomburg, *Anal. Chim. Acta*, 38 (1967) 45.
- 9 K. Epsch, *Dissertationsschrift zur Promotion A*, Karl-Marx-Universität Leipzig, Leipzig, 1975.
- 10 K. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 1362.
- 11 R. Kaiser, *Chromatographia*, 2 (1969) 219.
- 12 J. Graefe, *Dissertationsschrift zur Promotion B*, Karl-Marx-Universität Leipzig, Leipzig, 1974.
- 13 N. N. Avgul und A. V. Kiselev, in P. L. Walker (Herausgeber), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 6, Marcel Dekker, New York, 1970, pp. 1-124.
- 14 E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1966.
- 15 S. Chang, D. McNally, S. Shary-Terany, S. M. Hickey und R. H. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3109.
- 16 R. L. Cook und Th. B. Halloy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1703.
- 17 E. L. Eliel und C. Pillar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3600.
- 18 L. Rohrschneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 77 (1973) 197.
- 19 H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1966.
- 20 A. N. Vereščagin und S. G. Vulf'son, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1968) 1974.