

CHROM. 9489

Note

Gas- und dünn-schicht-chromatographische Untersuchung von Malonsäure-dinitril

HEINRICH BINDER und EDUARD STÜRZENBECHER

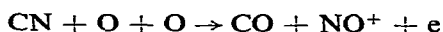
Institut für Organische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen am 20. Januar 1976; geänderte Fassung eingegangen am 29. Juni 1976)

GAS-CHROMATOGRAPHIE

Bekanntlich ist im Flammenionisationsdetektor (FID) die Anzeige organischer Verbindungen mit Heteroatomen niedriger als die reiner Kohlenwasserstoffe. Das Heteroatom, das selbst nicht angezeigt wird, kann nun die Anzeige des mit ihm verbundenen C-Atoms nicht beeinflussen (Halogen) oder aber vermindern (Sauerstoff, Stickstoff).

Für aliphatische oxydierte Verbindungen hat Ackman¹ Gesetzmässigkeiten in der Anzeige von Alkoholen, Estern, Äthern usw. erkannt und auf Inkremente im Molekülbau zurückführen können. Analoge Untersuchungen für die Reihe der niedrigen aliphatischen Amine hat Lindner² durchgeführt und die entsprechenden Inkremente berechnet. Blades³ hingegen hat von Verbindungen wie Ammoniak, Stickstoffoxiden und Dicyan in Wasserstoffflammen Ionenbildung und Flammenemissionsspektren gemessen und gibt für die Nitrilgruppe folgenden ionenbildenden Prozess an:



der auch für die Anzeige im FID verantwortlich sein soll. Der ebendort als Einheit für die quantitative Anzeige angegebene "relative ion response" kann wegen des Fehlens der genauen Definition dieses Begriffes nicht in die übliche relative molare Anzeigeempfindlichkeit (*RMR*) umgerechnet werden, wodurch ein exakter Vergleich mit den vorliegenden Werten nicht möglich ist.

EXPERIMENTELLES

Zur Durchführung der gas-chromatographischen Analysen haben ein Fractometer F6/4 Perkin-Elmer für das Dicyan und ein Fractometer F 21 der selben Firma für alle anderen Nitrile Verwendung gefunden. Letzteres Gerät ist mit einem Glaseinspritzsystem ausgerüstet. Als Trennsäulen zur Bestimmung der *RMR* haben gedient: (A) Für Dicyan eine Stahlsäule 200 cm lang, Durchmesser 0.3 cm, Säulenfüllung Chromosorb 102 (80-100 mesh); (B) für alle anderen Nitrile eine Glassäule

80 cm lang, Durchmesser 0.4 cm, Säulenfüllung 4% SE 52 und 0.5% Sebazinsäure auf Chromosorb 102 (80–100 mesh).

Die quantitativen Messungen sind mit Hilfe eines elektronischen Integrators D 2 Perkin-Elmer durchgeführt worden.

Das von der Firma Schuchardt bezogene Dicyan enthält, wie gas-chromatographisch mittels Wärmeleitzelle festgestellt werden kann, 15% Verunreinigungen, das als äusserer Standard über die gleiche Gasschleife dosierte Methan war zu 99.7% rein.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in der folgenden Tabelle I zusammengefassten Werte sind Mittelwerte aus 3 Bestimmungsserien von je 10 Einzelbestimmungen.

Verkürzen der Trennsäule B auf 60 cm und weiter auf 30 cm bringt die selben Werte; durch diesen Befund können Zersetzungen und Reaktionen in der Trennsäule weitgehend ausgeschlossen werden.

TABELLE I

RMR DER MONO- UND DINITRILE MIT BASIS HEPTAN (*RMR_H*) UND BASIS KOHLENWASSERSTOFF MIT GLEICHER KOHLENSTOFFZAHL (*RMR_X*)

<i>Nitril</i>	<i>RMR_H</i>	<i>RMR_X</i>	<i>RMR_X für 1 CN-Gruppe</i>
Acetonitril	140	146	46
Propionitril	248	254	54
Dicyan	21	22	11
Malonsäuredinitril	172	176	38
Bernsteinsäuredinitril	290	294	47

Um die erarbeiteten *RMR* mit Werten anderer Autoren^{4,5} vergleichen zu können, ist, wie in der Literatur üblich, zuerst als Basis Heptan (*RMR_H*) gewählt worden. Vor einer weiteren Aufschlüsselung dieser Werte ist eine Umrechnung auf Basis Kohlenwasserstoff mit gleicher Kohlenstoffzahl (*RMR_X*) notwendig, z.B. für Dicyan Basis Äthan. Zieht man nun für die CH₂- bzw. CH₃-Gruppe definitionsgemäss 100 vom *RMR_X* ab, so kommt man zu Werten, aus denen die Abhängigkeit des *RMR* einer CN-Gruppe von der Länge der Alkylkette ersichtlich wird. So haben z.B. im Acetonitril und im Bernsteinsäurenitril die CN-Gruppen praktisch den selben Wert (46 und 47); Bernsteinsäuredinitril besteht formal aus 2 Acetonitril.

Praktische Anwendung

Malonsäuredinitril (MDN) ist eine reaktive und unter gewissen Bedingungen zersetzliche Substanz, für deren gas-chromatographische Bestimmung besondere Vorsichtsmassnahmen erforderlich sind. Eine Vielzahl von getesteten Trennsäulen liefert für MDN überhaupt keinen Peak oder nur einen Peak mit starkem Tailing. Zur Bestimmung des *RMR* ist daher Trennsäule B (siehe Experimentelles) herangezogen worden, sie liefert gut auswertbare Peaks, auch erreicht unter Trennbedingungen wie in Fig. 1 der *RMR* für MDN seinen höchsten Wert. Die Retentionszeiten für die höheren Dinitrile sind allerdings für einen Einsatz dieser Trennsäule in der Praxis zu

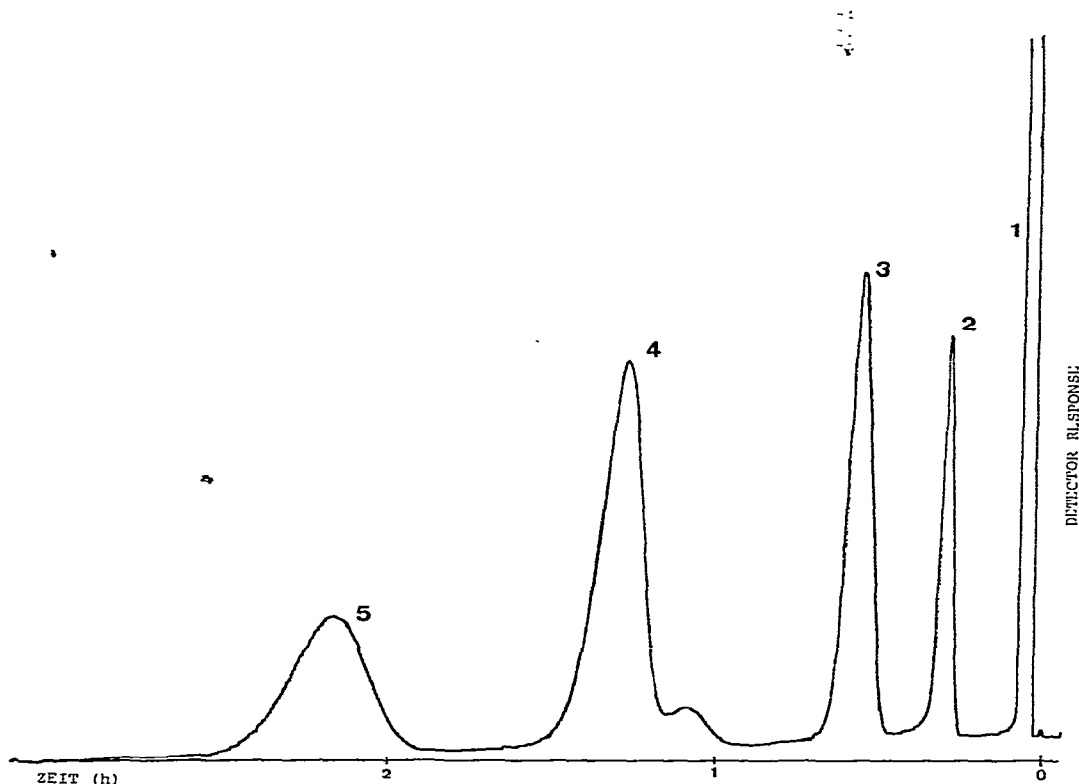


Fig. 1. Gaschromatographische Trennung von Dinitrilen mit innerem Standard. Trennbedingungen: Trennsäule, B; Ofentemperatur, 140°; Einspritzblocktemperatur, 280°; Trägergas, 88 ml/min Stickstoff; Anzeige, FID. 1 = Dioxan, 2 = MDN, 3 = Cyclohexanol, 4 = Bernsteinsäuredinitril, 5 = *n*-Decan.

lang, doch bereitet bekanntlich⁶ die gas-chromatographische Bestimmung der höheren Dinitrile keine Schwierigkeiten.

Neben der hier ausgearbeiteten Bestimmung sind gas-chromatographische Analysenverfahren nur in zwei Firmenschriften bekannt: Ashland Chemical Company⁷ verwendet zur Reinheitsprüfung von MDN Äthylenglykolsuccinat (EGS) auf Chromosorb G AW DMCS als stationäre Phase, die Wärmeleitzone als Nachweissystem und Dodecylnitrit als inneren Standard. Für die gas-chromatographische Gehaltsbestimmung der Lonza AG⁸ wird unter ähnlichen analytischen Bedingungen der Einsatz des FID empfohlen, allerdings sind die angegebenen Korrekturfaktoren für mehrere niedrige Dinitrile konzentrationsabhängig.

DÜNNSCICHT-CHROMATOGRAPHIE

Aufgrund des hohen Siedepunktes des MDN (Kp 218°) erscheint der Einsatz dünn-schicht-chromatographischer Trennmethode möglich. Eulenhöfer⁹ beschreibt die dünn-schicht-chromatographische Trennung von niedrigen aliphatischen Dinitrilen mit Kettenlänge von C₃-C₈ und findet speziell beim MDN zwei nicht ganz klar getrennte Flecken. Eulenhöfer⁹ kann Verunreinigungen ausschließen und interpre-

tiert diese zwei Flecken als Trennung der tautomeren Formen: Malonsäuredinitril und Iminoform des Malonsäuredinitrils (= Imino-acrylnitril). Als weiteren Beweis werden potentiometrische Messungen am MDN angeführt.

Eine Wiederholung der von Eulenhöfer⁹ beschriebenen Versuchsanordnung erzwingt nun eine ganz andere Interpretation der experimentellen Daten. Zuerst kann das als Beimengung möglicherweise vorhandene dimere MDN (= 2-Amino-1,1,3-tricyano-1-propen) als Ursache für das Auftreten von zwei Flecken ausgeschlossen werden; es bleibt nämlich unter den gegebenen Bedingungen am Start sitzen.

Führt man mittels des vorgeschlagenen Laufmittelgemisches eine zweidimensionale Dünnschicht-Chromatographie durch, so findet man bei der Trennung in der 1. Dimension die zwei Flecken (R_F 0.64 und 0.43). Die Auftrennung in der 2. Dimension bringt nun nur für den Fleck mit R_F 0.43 wieder eine Auftrennung in zwei Flecken (R_F 0.64 und 0.43). Bei Vorliegen einer Tautomerie ist aber in den beiden Flecken aus der 1. Dimension eine teilweise Einstellung des Gleichgewichtes — und damit das Auftreten von zwei Flecken — zu erwarten.

Lässt man nun das zu 5% als Beimischung vorgeschlagene Keton im Laufmittel weg, so findet man nur noch einen Fleck. Damit liegt die Vermutung nahe, dass hier teilweise eine Kondensation zwischen MDN und dem Keton stattgefunden hat; eine Annahme, die nach präparativer Darstellung der entsprechenden Kondensationsprodukte nach Cope und Hoyle¹⁰ durch dünnschichtchromatographische Vergleichstests bewiesen werden kann.

Auch die Gas-Chromatographie kann nach Eluieren der Flecken zur Identifizierung herangezogen werden, da die Kondensationsprodukte von MDN mit Aceton oder Methyläthylketon oder Diäthylketon auf Säule B bei 160° vom unumgesetztem MDN zu trennen sind.

In Fig. 2 entsprechen demnach A_1 und A_2 dem Kondensationsprodukt (2-Butyliden-malonsäuredinitril), während die Flecken B_1 und B_2 unumgesetztes MDN sind.

Zu den potentiometrischen Messungen von Eulenhöfer⁹ soll noch erwähnt werden, dass auch sie bezeichnender Weise in Anwesenheit von Aceton durchgeführt worden sind.

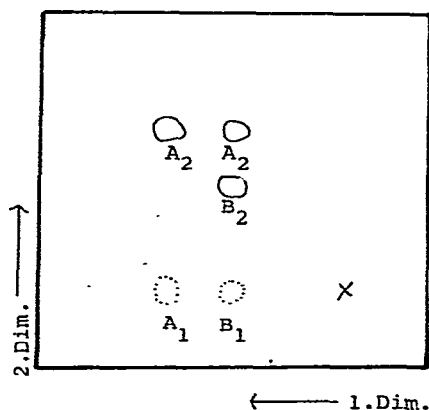


Fig. 2. 2-Dimensionales Dünnschicht-Chromatogramm von MDN. Laufmittel Chloroform-Butanon-2 (95:5) auf DC-Alurolle Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck). Bedeutung der Symbole: siehe Text.

LITERATUR

- 1 R. G. Ackman, *J. Gas Chromatogr.*, 2 (1964) 173.
- 2 W. Lindner, *J. Chromatogr.*, 111 (1975) 331.
- 3 A. T. Blades, *J. Chromatogr., Sci.*, 10 (1972) 693.
- 4 J. C. Sternberg, W. S. Gallaway und D. T. L. Jones, in N. Brenner, J. E. Callen und M. D. Weis (Herausgeber), *Third International Gas Chromatography Symposium*, Academic Press, New York, 1962, S. 231.
- 5 W. A. Dietz, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 68.
- 6 E. Mugnaini und G. Gambelli, *Chim. Ind. (Milan)*, 45 (1963) 44.
- 7 Standard Control Method Nr. Oa-20a-70, Ashland Chemical Company, 1970.
- 8 *Malonsäuredinitril*, Lonza AG, Basel, 1974.
- 9 H. G. Eulenhöfer, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 198.
- 10 A. C. Cope und K. E. Hoyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 733.