

CHROM. 10,216

MOLEKÜLSTRUKTUR UND RETENTIONSVERHALTEN

VIII. ZUM GASCHROMATOGRAPHISCHEN RETENTIONSVERHALTEN VON DICYCLOPENTADIENDERIVATEN*

I. STOPP, W. ENGEWALD, H. KÜHN und Th. WELSCH

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

SUMMARY

Molecular structure and retention behaviour. VIII. Gas chromatographic retention behaviour of dicyclopentadiene derivatives

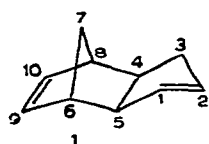
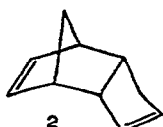
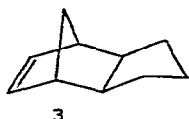
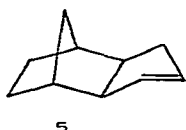
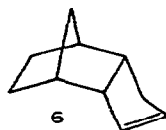
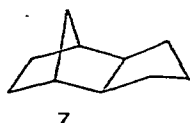
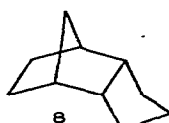
The retention indices of *exo-endo* isomeric dicyclopentadienes, dihydrodicyclopentadienes and tetrahydrodicyclopentadienes have been determined by gas-liquid chromatography (GLC) on glass capillaries coated with squalane, Ucon LB 550X and Ucon 50HB 280 X polar, and by gas-solid chromatography on graphitized thermal carbon black. The influence of *exo-* and *endo-*configuration of the carbon skeleton and of the position of the double bond on retention is discussed by means of homomorphic factors and index differences.

In the same manner the relationships between retention and configuration of the carbon skeleton and of the substituent are elucidated from the retention indices of 9-hydroxy-, 9-acetoxy-, 9-ketodihydrodicyclopentadienes and substituted tetrahydrodicyclopentadienes, respectively, obtained by GLC on capillary columns with different polarity.

In Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten in der Dicyclopentadienreihe machte sich die gaschromatographische Analyse der bei elektrophilen Additionsreaktionen an die gespannte Doppelbindung des Dicyclopentadiens (DCPD) entstehenden Isomerengemische erforderlich. Bei den dargestellten Alkoholen, Acetaten und Ketonen handelt es sich um Derivate des *exo-* oder *endo-*Dicyclopentadiens, bei denen sich der Substituent ebenfalls in *exo-* oder *endo-*Stellung befinden kann. Von den Derivaten, deren Struktur durch stereospezifische Synthese bzw. durch spektroskopische Daten gesichert war, sowie von strukturell verwandten Kohlenwasserstoffen wurde das Retentionsverhalten an verschiedenen stationären Phasen systematisch untersucht, um Regeln für die Identifizierung abzuleiten. Die Kohlenwasserstoffe wurden in diese Untersuchungen einbezogen, weil bei ihnen nicht nur der Einfluss der

* VII. Mitteilung: Lit. 6.

exo- bzw. *endo*-Konfiguration sondern auch der Position der Doppelbindung auf das Retentionsverhalten überschaubarer ist als bei den entsprechenden Sauerstoffderivaten.

1
exo-DCPD2
endo-DCPD3
1,2-Dihydro-*exo*-DCPD4
1,2-Dihydro-*endo*-DCPD5
9,10-Dihydro-*exo*-DCPD6
9,10-Dihydro-*endo*-DCPD7
Tetrahydro-*exo*-DCPD8
Tetrahydro-*endo*-DCPD

EXPERIMENTELLES

Die untersuchten DCPD-Derivate wurden nach teilweise bekannten Synthesewegen hergestellt¹. Die Bestimmung der Retentionsindices erfolgte an den in Tabelle I aufgeführten Glaskapillaren.

TABELLE I

CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN TRENNKAPILLAREN

Trennflüssigkeit	Dimension	Vorbehandlung	Rohrschneider-Konstanten				
			x	y	z	u	s
Squalan	70 m × 0.23 mm I.D.	HMDS (Lit. 2)	0	0	0	0	0
OV-1	50 m × 0.30 mm I.D.	HMDS (Lit. 2)	0.14	0.19	0.42	0.57	0.43
Ucon LB 550 X	70 m × 0.23 mm I.D.	CH ₂ Cl ₂ -Pyrolyse (Lit. 3)	1.12	2.71	1.61	3.06	3.29
Ucon 50 HB 280 X polar	70 m × 0.23 mm I.D.	CH ₂ Cl ₂ -Pyrolyse (Lit. 3)	1.68	3.74	2.28	4.43	—
Carbowax 20M	50 m × 0.23 mm I.D.	HCl-Ätzung (Lit. 4)	2.97	5.16	3.69	6.87	4.81

Es wurde ein Gaschromatograph Modell 2740 der Fa. Varian (Palo Alto, Calif., U.S.A.), ausgestattet mit einem Eigenbau-Splitter, verwendet.

Die Messung der Retentionsindices an graphitiertem thermischem Russ (GTR) erfolgte an einer Mikropack-Säule⁵ folgender Dimension: 1.5 m × 0.8 mm I.D., gefüllt mit GTR Sterling MT (Phase Separations, Solingen, B.R.D.) der Korngrösse 0.16–0.20 mm.

Die zur Berechnung der Retentionsindices erforderlichen Primärdaten wurden in bekannter Weise ermittelt⁶. Die Näherungsstandardabweichung bei der Retentionsindexbestimmung betrug $\pm 0.08\%$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Retentionsverhalten der Kohlenwasserstoffe

In Tabelle II sind die bei der Gas-Verteilungs-Chromatographie (GVC) und der Gas-Adsorptions-Chromatographie (GAC) an den genannten Trennphasen bestimmten Retentionsindices der isomeren Dicyclopentadiene und der daraus durch Hydrierung zugänglichen Kohlenwasserstoffe angegeben. Zum Vergleich enthält Tabelle II auch einige Retentionsindices von formellen Bausteinen dieser Kohlenwasserstoffe.

TABELLE II

RETENTIONSINDICES ISOMERER DICYCLOPENTADIEN-KOHLLENWASSERSTOFFE SOWIE IHRER FORMELLEN BAUSTEINE BEI DER GVC AN SQUALAN (I^S), UCON LB 550 X (I^{LB}), UCON 50 HB 280 X POLAR (I^{HB}) UND BEI DER GAC AN GTR (I^{GTR})

Verbindung	GVC						GAC an
	T_s	I^S	I^{LB}	I^{HB}	H^{S*}	ΔI^{HB-S}	GTR $T_s = 160^\circ$
<i>exo</i> -DCPD	60°	984.4	1068.4	1108.8	-15.6	124.4	729
<i>endo</i> -DCPD		987.3	1077.2	1119.1	-12.7	131.8	687
<i>exo</i> -1,2-Dihydro-DCPD		1007.3	1070.6	1100.8	7.3	93.5	754
<i>endo</i> -1,2-Dihydro-DCPD		1017.0	1082.9	1113.1	17.0	96.1	709
<i>exo</i> -9,10-Dihydro-DCPD		1024.4	1087.2	1119.1	24.4	94.7	753
<i>endo</i> -9,10-Dihydro-DCPD		1038.1	1104.0	1136.2	38.1	98.1	709
<i>exo</i> -Tetrahydro-DCPD		1044.1	1085.7	1108.1	44.1	64.0	764
<i>endo</i> -Tetrahydro-DCPD		1071.1	1116.2	1141.0	71.1	69.9	729
Cyclopentan	40°	563.3	582.9	586.1	63.3	22.8	
Cyclopenten		548.2	589.3	608.4	48.2	60.2	
Cyclopentadien-1,3		520.6	602.5	646.5	20.6	125.9	
Norbornan		745.2	774.2	790.5	90.5	45.3	
Norbornen		706.7	758.0	781.3	6.5	74.6	
Norbornadien		681.2	762.5	794.5	-18.8	113.3	

* Als Homomorphe werden die *n*-Alkane gleicher C-Zahl betrachtet.

Aus den Werten geht hervor, dass an der unpolaren Trennphase Squalan zuerst die zweifach ungesättigten, dann die einfach ungesättigten und zuletzt die gesättigten Kohlenwasserstoffe eluiert werden. In allen Fällen hat das *exo*-Isomere gegenüber dem *endo*-Isomeren den kleineren Retentionsindex. Wie bei anderen Isomerenpaaren, z.B. *cis-trans*-Bicyclo[*n.m.0*]alkanen⁷, haben auf unpolaren Trenn-

flüssigkeiten die thermodynamisch stabileren Isomeren auch hier kleinere Homomorphiefaktoren.

Gesetzmässigkeiten über den Einfluss der verschiedenen Doppelbindungspositionen bei *exo*- oder *endo*-Verknüpfung der Ringe in den DCPD-Kohlenwasserstoffen auf die Retention werden besonders deutlich bei Betrachtung von Homomorphiefaktordifferenzen $H_{x,y}^S$, wobei x die Position der Doppelbindung und y die Art der Ringverknüpfung angibt.

$$H_{9,exo}^S = H_1^S - H_5^S = -40$$

$$= H_3^S - H_7^S = -37$$

$$H_{1,exo}^S = H_1^S - H_3^S = -23$$

$$= H_5^S - H_7^S = -20$$

$$H_{9,endo}^S = H_2^S - H_6^S = -51$$

$$= H_4^S - H_8^S = -54$$

$$H_{1,endo}^S = H_2^S - H_4^S = -30$$

$$= H_6^S - H_8^S = -33$$

Daraus wird deutlich, dass die gespannte Doppelbindung in den Kohlenwasserstoffen 1 und 2 sowie 3 und 4 (negativere H^S -Werte) nicht in dem Masse zu den Dispersions-Wechselwirkungen beiträgt wie die Doppelbindung im ankondensierten Fünfring der Verbindungen 1 und 2 sowie 5 und 6. Dies sollte auf eine stärkere sterische Abschirmung der gespannten Doppelbindung durch die Methylenbrücke zurückzuführen sein. Auch die im Vergleich zu den H_{exo}^S -Werten negativere H_{endo}^S -Werte können mit einer Abschirmung der Doppelbindungen in den *endo*-Isomeren erklärt werden.

Die für Squalan gefundenen Retentionsregeln:

Zunehmende Retention mit steigendem Sättigungsgrad,

exo-Isomere eluieren vor entsprechenden *endo*-Isomeren,

1,2-Dihydro-dicyclopentadiene eluieren vor 9,10-Dihydrodicyclopentadienen,

gelten auch für andere unpolare Trennflüssigkeiten, wie das Chromatogramm in Fig. 1 zeigt.

Interessant ist ein Vergleich der H^S -Werte dieser tricyclischen Kohlenwasserstoffe mit den bei der GAC an GTR erhaltenen Homomorphiefaktoren H^{GTR} , weil an beiden unpolaren stationären Phasen die für das Retentionsverhalten verantwortlichen Dispersionswechselwirkungen in unterschiedlicher Weise wirksam werden: Bei der GVC können die gelösten Moleküle nach allen Seiten mit der Trennflüssigkeit wechselwirken, während bei der GAC an GTR die Moleküle nur von einer Seite an die ebene Adsorbensoberfläche herantreten können, so dass die Stärke der Adsorption und damit die Retention vom geometrischen Bau der Verbindungen bestimmt wird⁸.

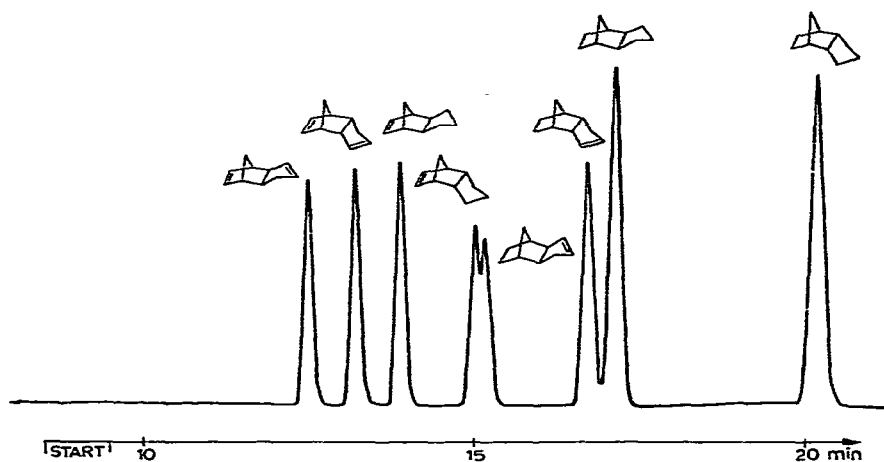


Fig. 1. Chromatogramm der Dicyclopentadien-Kohlenwasserstoffe auf einer mit OV-1 imprägnierten Glaskapillare bei 70°.

Daher besitzen diese Kohlenwasserstoffe, die sich durch eine räumlich fixierte Struktur auszeichnen, an GTR nur eine relativ geringe Retention. Wie auch aus Tabelle II hervorgeht, liegen ihre Homomorphiefaktoren bei stark negativen Werten [zwischen -310 und -265 Indexeinheiten (IE)].

Im Gegensatz zur GVC werden an diesem Adsorbens für die *exo*-Isomeren grössere Retentionswerte beobachtet als für die entsprechenden *endo*-Verbindungen, weil die gestreckter gebauten *exo*-Isomeren sich günstiger auf der ebenen Graphitoberfläche anordnen können. Die bereits von Kalaschnikova *et al.*⁹ für alkylsubstituierte Bicyclo[2.2.1]heptane getroffene Feststellung, dass für jedes Paar der *exo-endo*-Isomeren die Retentionsunterschiede an GTR wesentlich grösser sind als bei der GVC, gilt auch für die von uns untersuchten tricyclischen Kohlenwasserstoffe.

Das Anwachsen der I^{GTR} -Werte in der Reihe DCPD < 1,2-Dihydro-DCPD = 9,10-Dihydro-DCPD < Tetrahydro-DCPD, das sowohl innerhalb der *endo*- als auch der *exo*-Isomeren beobachtet wird, kann auf eine vergrösserte Adsorptionsenergie infolge der Zunahme an Wasserstoffatomen in dieser Reihe bei nur geringfügig veränderter Molekülgeometrie zurückgeführt werden.

Bei der GVC auf den verwendeten polaren Trennflüssigkeiten sind Retentionsregeln für die Dicyclopentadiene nicht ohne weiteres ableitbar, weil — wie aus den ΔI -Werten in Tabelle II hervorgeht — mit zunehmender Säulenpolarität die relative Retention der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erwartungsgemäss stärker ansteigt als die der gesättigten. Für letztere werden in Analogie zu anderen gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen bereits relativ hohe ΔI -Werte beobachtet.

Die auftretenden Elutionsumkehrungen verdeutlicht Fig. 2, in der die an den Trennflüssigkeiten Squalan, Ucon LB und Ucon HB gemessenen Retentionsindices gegen die entsprechenden Rohrschneider-Konstanten x aufgetragen sind^{10,11}. Die in den grösseren Anstiegen der Polaritätsgeraden zum Ausdruck kommende grössere gaschromatographische Polarität der *endo*-Isomeren, die auch von Döring *et al.*¹² bei Alkyl- und Alkenylbicyclo[2.2.1]heptenen beobachtet wurde, sollte sich auf deren geringere Anisotropie der Polarisierbarkeit zurückführen lassen (vgl. Lit. 7).

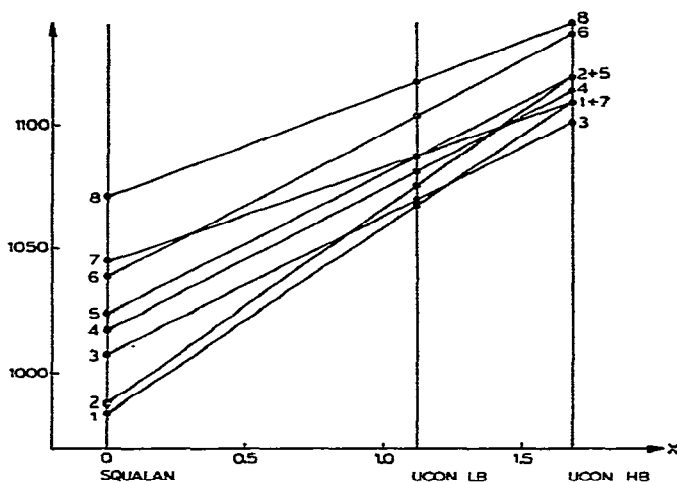


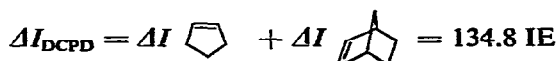
Fig. 2. Abhängigkeit der Retentionsindices der Dicyclopentadien-Kohlenwasserstoffe 1 bis 8 (Bezeichnung im Text) von der Säulenpolarität, charakterisiert durch die Rohrschneider-Konstante x .

Obwohl im allgemeinen für Strukturgruppen in Cyclen das Additivitätsprinzip von Indexinkrementen nicht streng gilt, lassen sich für die tricyclischen Kohlenwasserstoffe Erwartungsbereiche der ΔI -Werte aus ΔI -Inkrementen der entsprechenden Bausteine recht gut abschätzen.

So erhält man zum Beispiel beim Phasenpaar Ucon HB-Squalan



(gemessen: *exo* = 64.0 IE; *endo* = 69.9 IE)



(gemessen: *exo* = 124.4 IE, *endo* = 131.8 IE)

Dies deutet ebenso wie die gute Additivität der ΔI -Inkmente von Doppelbindungen bei den *exo*-verknüpften Tricyclen darauf hin, dass die Geometrie der Bausteine bei dieser Ringverknüpfung nicht wesentlich verändert wird

Die bei der GVC erhaltenen Temperaturkoeffizienten der tricyclischen Kohlenwasserstoffe (Squalan: 3.5–5.0 IE/10°, Ucon LB: 4.5–6.0 IE/10°, Ucon HB: 5.0–6.5 IE/10°) liegen im Bereich der für Alicyclen^{7,15} gefundenen Werte; dabei wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen *endo*- und *exo*-Isomeren beobachtet.

Retention der Alkohole, Acetate und Ketone

In Tabelle III sind die bei der GVC gemessenen Retentionsindices der 9-Hydroxy-, 9-Acetoxy- und 9-Keto-dihydro- bzw. -tetrahydrodicyclopentadiene zu-

TABELLE III

RETENTIONSINDICES UND ΔI -WERTE VON 9-HYDROXY-, 9-ACETOXY- UND 9-KETO-DIHYDRO- SOWIE -TETRAHYDRO-DICYCLOPENTADIENEN AN OV-1 (I^{OV}) UND CARBOWAX 20M (I^C) BEI 140°

Nr.	Verbindung	R ¹	R ²	I^{OV}	I^C	ΔI^{C-OV}	$\partial \Delta I^*$
9		OH	H	1290	1918	629	
10		H	OH	1296	1937	641	
11		OAc	H	1424	1863	439	
12		H	OAc	1414	1851	437	
13			O	1294	1825	531	
14		OH	H	1319	1962	643	
15		H	OH	1321	1967	646	
16		OAc	H	1432	1867	435	
17		H	OAc	1433	1870	437	
18			O	1290	1821	531	
19		OH	H	1273	1954	681	52
20		H	OH	1278	1969	691	50
21		OAc	H	1403	1880	477	38
22		H	OAc	1395	1871	476	39
23				O	1264	1830	566
24		OH	H	1272	1955	683	54
25		H	OH	1278	1972	694	53
26		OAc	H	1403	1878	475	36
27		H	OAc	1395	1871	476	39
28				O	1266	1834	568
29		OH	H	1289	1965	676	33
30		H	OH	1279	1892	613	-33
31		OAc	H	1401	1870	469	34
32		H	OAc	1408	1881	473	35
33				O	1263	1828	565
34		OH	H	1293	1965	672	29
35		H	OH	1283	1812	529	-117
36		OAc	H	1412	1894	482	47
37		H	OAc	1416	1893	477	39
38				O	1284	1882	598

* $\partial \Delta I = \Delta I_{\text{ungesättigt}} - \Delta I_{\text{gesättigt}}$ bei gleicher Konfiguration von Substituent und Gerüst.

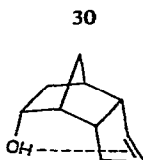
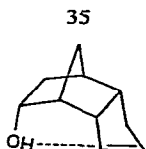
sammengestellt. Beim Vergleich der Retentionsindices der substituierten Tetrahydro-dicyclopentadiene wird sichtbar, dass die bei den Kohlenwasserstoffen gefundenen Retentionsregeln ($I_{\text{endo}} > I_{\text{exo}}$; $\Delta I_{\text{endo}} > \Delta I_{\text{exo}}$) ebenfalls für die Alkohole und Acetate mit *endo*- bzw. *exo*-verknüpften Ringen gelten. Auch die Konfiguration der Substituenten in 9-Stellung beeinflusst die Retention in gleicher Weise. So hat zum Beispiel von allen gesättigten Alkoholen 9-*endo*-Hydroxy-tetrahydro-*endo*-DCPD (15) sowohl auf der Phase OV-1 als auch auf Carbowax 20M von allen Alkoholen den grössten Retentionsindex und 9-*exo*-Hydroxy-tetrahydro-*exo*-DCPD (9) die niedrigsten *I*-Werte.

Eine umgekehrte Elutionsfolge wird überraschenderweise bei den 9-Keto-tetrahydro-dicyclopentadienen (13) und (18) gefunden; hier ergeben sich für das *exo*-Isomere (13) höhere Retentionsindices bei gleichen ΔI -Werten.

Bei gleicher Konfiguration der Substituenten und des Grundgerüsts nehmen die ΔI -Werte in der Reihe Acetate < Ketone < Alkohole zu.

Bei den 9,10-Dihydro-dicyclopentadienen ergibt sich durch die unterschiedliche Lage der Doppelbindung im Fünfring zum Substituenten eine zusätzliche Isomeriemöglichkeit. Diese Positionsisomeren konnten nur zum Teil kapillargaschromatographisch aufgetrennt werden, wobei über die Zuordnung zunächst keine Aussagen möglich waren. Sowohl an OV-1 als auch an Carbowax 20 M sind die Indexunterschiede innerhalb entsprechender Isomerenpaare nur gering. Eine Ausnahme bilden die Isomerenpaare 30 und 35, 33 und 38 sowie 31 und 36, bei denen jeweils ein *endo*-Ringgerüst vorliegt. Der beträchtliche Retentionsunterschied zwischen den isomeren 9-*endo*-Hydroxy-9,10-dihydro-*endo*-dicyclopentadienen 30 und 35 von 80 IE an Carbowax, der an OV-1 nicht auftritt, ist dadurch erklärbar, dass das Isomere 35 infolge einer stärkeren intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Hydroxylgruppe und Doppelbindung zu geringeren spezifischen Wechselwirkungen mit der polaren Phase als das Isomere 30 befähigt ist. Der beträchtliche Einfluss von intramolekularen Wasserstoffbrücken auf die Retention wurde bereits von De Puy und Story¹⁴ für Bicyclo[2.2.1]heptenole und andere bicyclische Alkohole diskutiert und in gleicher Weise interpretiert¹⁵.

Der grosse Retentionsunterschied zwischen den Isomeren 30 und 35 ermöglichte uns deren mikropräparative Trennung an einer gepackten Säule. Die in unterschiedlicher Verdünnung (Konz. < 10⁻⁴ Mol/l) in CCl₄ aufgenommenen IR-Spektren [aufgenommen mit dem Ultraspektralphotometer UR 20 vom VEB Carl Zeiss (Jena, D.D.R.) unter Verwendung des LiF-Prismas] stimmen mit Lit. 16 überein und bestätigen die postulierte Zuordnung:



$$\bar{\nu}_{\text{OH}} = 3566 \text{ cm}^{-1} \text{ (OH assoziiert)}$$

$$\bar{\nu}_{\text{OH}} = 3590 \text{ cm}^{-1} \text{ (OH assoziiert)}$$

$$3624 \text{ cm}^{-1} \text{ (OH frei)}$$

$$I^{\text{ov}} = 1283$$

$$I^{\text{ov}} = 1279 \text{ } (\partial I^{\text{ov}} = 4)$$

$$I^{\text{c}} = 1812$$

$$I^{\text{c}} = 1892 \text{ } (\partial I^{\text{c}} = -80)$$

$$\Delta I = 529$$

$$\Delta I = 613$$

(∂I = Indexdifferenz zwischen den Doppelbindungsisomeren)

Die OH-Bande bei $\nu_{\text{OH}} = 3566 \text{ cm}^{-1}$ in Verbindung 35 entspricht einer intramolekularen Assoziation der OH-Gruppe zur Doppelbindung als Protonenakzeptor; es wird nur ein sehr schwaches Signal für eine freie OH-Gruppe beobachtet.

In Verbindung 30 liegt ein Gleichgewicht zwischen einer intramolekularen assoziierten und einer nicht assoziierten Form vor, was mit der höheren Retention und dem grösseren ΔI -Wert im Einklang steht. Die Verschiebung der assoziierten OH-

Bande nach höheren Wellenzahlen in 30 gegenüber 35 deutet ebenfalls auf eine schwächere H-Brücke in 30 hin ("Badgers rule").

Diese Zuordnung konnte durch Vergleich der Isomerenzusammensetzung auf die Derivate mit *endo*-Gerüst (29, 30–34 und 36–38) übertragen werden, da diese Verbindungen durch entsprechende Reaktionen ineinander überführbar sind¹.

Für die Identifizierung der Peaks positionsisomerer 9,10-Dihydro-*exo*-dicyclopentadiene wurde die ¹³C-kernresonanzspektroskopische Zuordnung der 9-*exo*-Hydroxy-9,10-dihydro-*exo*-dicyclopentadiene 19 und 24 von Roth¹⁷ zugrunde gelegt, die sich auf Grund des Isomerenverhältnisses von *ca.* 1:2, das bei entsprechenden Überführungsreaktionen erhalten bleibt, auf die Verbindungen mit *exo*-Gerüst (20–23 und 25–28) übertragen liess.

Der Einfluss funktioneller Gruppen auf die ΔI -Werte kann durch Bildung entsprechender $\delta \Delta I$ -Werte abgeschätzt werden. Bei Bildung dieser Differenzen zwischen ungesättigten und gesättigten Alkoholen, Acetaten und Ketonen mit gleicher Konfiguration von Kohlenstoffgerüst und Substituent

$$\delta \Delta I = \Delta I_{\text{ungesättigt}} - \Delta I_{\text{gesättigt}}$$

ergibt sich für die Doppelbindung kein konstantes Inkrement (vgl. Tabelle III), obwohl diese Werte innerhalb der Verbindungen mit gleicher funktioneller Gruppe jeweils im gleichen Bereich liegen; eine Ausnahme machen nur die Verbindungen 30, 35, 36 und 38. Bemerkenswert sind die negativen $\delta \Delta I$ -Werte der Alkohole 30 (–33 IE) und 35 (–117 IE), die durch die oben diskutierten intramolekularen H-Brückenbindungen hervorgerufen werden.

Der besonders hohe $\delta \Delta I$ -Wert von 67 IE bei dem Keton 38, der einem relativ hohen H^{OV} -Wert parallel geht, kann ebenfalls mit transannularen Wechselwirkungen zwischen Ketogruppe und den π -Elektronen der Doppelbindung erklärt werden. Tatsächlich deuten die in Äthanol aufgenommenen UV-Spektren der mikropräparativ abgetrennten Ketone 33 ($\lambda_{\text{max.}} = 222 \text{ nm}$) und 38 ($\lambda_{\text{max.}} = 216 \text{ nm}$) auf eine schwache intramolekulare Wechselwirkung in 38 hin.

Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass in Analogie zum Keton 38 auch im Acetat 36 eine schwache intramolekulare Wechselwirkung zwischen Carbonylsauerstoff der *exo*-ständigen Acetylgruppe und den π -Elektronen der Doppelbindung möglich sein sollte, was mit dem grösseren I^{OV} – und $\delta \Delta I$ -Wert im Einklang steht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Ergebnisse zeigen, dass die an den Dicyclopentadien-Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Retention auch bei den tricyclischen Alkoholen, Acetaten und Ketonen erkennbar sind. Jedoch beeinflusst die Anordnung der Substituenten die Retention positionsisomerer 9,10-Dihydro-*exo*-dicyclopentadien-Derivate nur geringfügig, so dass nicht alle Isomerenpaare gaschromatographisch getrennt werden können. Dagegen äussern sich elektronische und sterische Besonderheiten der Verbindungen bei *endo*-Ringverknüpfung in signifikanten Verschiebungen der Retentionsindices und Indexinkremente, wodurch eine Trennung und Identifizierung erleichtert wird. Dabei führt eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen Hydroxyl-Gruppe und Doppelbindung als

Protonenakzeptor zu einer beträchtlichen Verringerung der Retentionswerte an polaren Trennflüssigkeiten, während die Retention an unpolaren Trennsäulen nur geringfügig beeinflusst wird. Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Carbonylgruppe und Doppelbindung führen zu einer erhöhten Polarisierbarkeit des Moleküls, die sich sowohl in erhöhten Homomorphiefaktoren als auch Indexdifferenzen (ΔI) äussert.

DANK

Herrn Prof. R. Borsdorf danken wir für die Unterstützung bei der Aufnahme und Interpretation der IR- und UV-Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Retentionsindices von *exo-endo*-isomeren Dicyclopentadienen, Dihydrodicyclopentadienen und Tetrahydrodicyclopentadienen wurden bei der Gas-Verteilungs-Chromatographie (GVC) an Glaskapillaren, die mit Squalan, Ucon LB 550 X und Ucon 50 HB 280 X polar imprägniert waren, sowie bei der Gas-Adsorptions-Chromatographie an graphitisiertem thermischem Russ gemessen. Anhand der Retentionsindices und daraus abgeleiteter Homomorphiefaktoren und ΔI -Werte wird der Einfluss der *endo*- bzw. *exo*-Konfiguration des Grundgerüsts sowie der Position der Doppelbindung auf das Retentionsverhalten diskutiert.

In gleicher Weise wird der Einfluss der Konfiguration des Gerüsts und der Anordnung des Substituenten auf die Retentionsindices, die von 9-Hydroxy-, 9-Acetoxy- und 9-Ketodihydro- bzw. -tetrahydrodicyclopentadienen bei der GVC an unterschiedlich polaren Trennkapillaren erhalten wurden, untersucht.

LITERATUR

- 1 H. Kühn, *Dissertationsschrift zur Promotion A*, KMU Leipzig, Leipzig, in Vorbereitung.
- 2 Th. Welsch, W. Engewald und Ch. Klauke, *Chromatographia*, 10 (1977) 22.
- 3 K. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 1362.
- 4 G. Alexander, G. Garzo und G. Palyi, *J. Chromatogr.*, 91 (1974) 25.
- 5 Th. Welsch, W. Engewald und J. Pörschmann, *J. Chromatogr.*, 148 (1978) 143.
- 6 W. Engewald und L. Wennrich, *Chromatographia*, 9 (1976) 540.
- 7 W. Engewald, K. Epsch, Th. Welsch und J. Graefe, *J. Chromatogr.*, 119 (1976) 119.
- 8 A. V. Kiselev, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 84.
- 9 E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und I. S. Zamanskaja, *Chromatographia*, 5 (1972) 278.
- 10 R. J. Sidorov, A. N. Denisenko und W. J. Lebedeva, *Zh. Anal. Khim.*, 26 (1971) 388.
- 11 Th. Welsch, W. Engewald und P. Berger, *Chromatographia*, im Druck.
- 12 C. E. Döring, D. Estel, J. Weber, G. Zimmermann und D. Zschummel, *J. Prakt. Chem.*, 318 (1971) 1081.
- 13 R. A. Hively und R. E. Hinton, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 203.
- 14 C. H. De Puy und P. R. Story, *Tetrahedron Lett.*, (1959) 20.
- 15 E. Gil-Av und D. Nurok, *Advan. Chromatogr.*, 10 (1974) 136.
- 16 P. Wilder Jr., A. R. Portis, G. W. Wright und J. M. Shephard, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 1636.
- 17 K. Roth, *Z. Naturforsch., B*, 32 (1977) 77.