

CHROM. 11,790

## MOLEKÜLSTRUKTUR UND RETENTIONSVERHALTEN

### XII. ZUR RETENTION VON ALKYLNAPHTHALINEN BEI DER GAS-VERTEILUNGS- UND GAS-ADSORPTIONS-CHROMATOGRAPHIE\*<sup>†</sup>

W. ENGEWALD, L. WENNRICH und E. RITTER

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

(Eingegangen am 9. März 1978; geänderte Fassung eingegangen am 9. Februar 1979)

---

#### SUMMARY

*Molecular structure and retention behaviour. XII. Retention behaviour of alkylnaphthalenes by gas-liquid and by gas-solid chromatography*

The retention indices of 1-alkyl- and 2-alkylnaphthalenes, of isomeric dimethylnaphthalenes, of some trimethylnaphthalenes and methylazulenes have been determined by gas-liquid chromatography (GLC) on glass capillaries of different polarity (methylsilicone OV-1, Ucon LB 550 X and Ucon 50 HB 280 X polar) and by gas-solid chromatography (GSC) on graphitized thermal carbon black, respectively. The retention within homologous series of straight chain 1-alkyl- and 2-alkylnaphthalenes, of isomeric butylnaphthalenes and dimethylnaphthalenes is discussed by means of homomorphic factors and index differences and compared with corresponding values of alkylbenzenes. The different retention behaviour of the isomeric dimethylnaphthalenes by GLC and by GSC can be described by an incremental approach.

---

#### EINLEITUNG

Die gaschromatographische Analyse von Alkylnaphthalinen ist Gegenstand von Arbeiten verschiedener Autoren (vgl. Lit. 1-5 und dort zitierte Literatur), in denen besonders die Trennung der sich in ihren Eigenschaften nur geringfügig unterscheidenden Positionsisomeren untersucht wurde. Da die Auftrennung der Ethylnaphthaline sowie der isomeren Di- und Trimethylnaphthaline auf konventionellen Säulen Schwierigkeiten bereitet, wurden neben leistungsfähigen Trennkapillaren<sup>1</sup> auch "geometrieselektive" Phasen, wie z.B. Benton 34<sup>2,5</sup>, graphitierter Russ<sup>2,3</sup> oder kristalline Flüssigkeiten<sup>4,5</sup> angewandt. Dagegen existieren nur wenige Angaben über an ver-

---

\* XI. Mitteilung: Lit. 9.

<sup>†</sup> Auszugsweise vorgetragen auf dem Analytikertreffen 1976 "Fortschritte in der Gas- und Flüssigkeits-Chromatographie", Leipzig, 1976.

schiedenen stationären Phasen gemessene Retentionsindices<sup>6,7</sup>, die für die Individuenanalyse isomerer Alkylaromaten in komplexen Gemischen von Bedeutung sind.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über das gaschromatographische Verhalten von Alkylbenzolen<sup>8,9</sup> beschäftigten wir uns daher auch mit der Retention von Alkyl-naphthalinen bei der Gas-Verteilungs-Chromatographie (GVC) und Gas-Adsorptions-Chromatographie (GAC). Es wurden die Retentionsindices geradkettiger und verzweigter 1- bzw. 2-Alkyl-naphthaline, der isomeren Dimethylnaphthaline sowie einiger Trimethylnaphthaline bei der GVC an Glaskapillaren unterschiedlicher Polarität und bei der GAC an graphitiertem thermischen Russ (GTR) gemessen. In die Untersuchungen wurde auch das dem Naphthalin isoelektronische Azulen und einige Methylazulene einbezogen.

## EXPERIMENTELLES

### GVC

Die Bestimmung der Retentionsindices erfolgte an folgenden Glaskapillaren, deren Herstellung und Säulenpolaritäten in Lit. 8 und 10 näher beschrieben sind: 50 m × 0.23 mm I.D. OV-1; 70 m × 0.23 mm I.D. Ucon LB 550 X; 70 m × 0.23 mm I.D. Ucon 50 HB 280 X polar.

Die Messungen wurden an einem Eigenbau-Kapillargaschromatographen bzw. einem Gerät Moduline 2740 (Varian, Palo Alto, Calif., U.S.A.) im Temperaturbereich von 120–150° durchgeführt; die Totzeit wurde aus den Bruttoretentionszeiten aufeinanderfolgender *n*-Alkane ermittelt.

### GAC

Die Bestimmung der Retentionsindices an GTR erfolgte an einer mit GTR Sterling MT (Phase Separations, Sohlingen, B.R.D.) der Korngrösse 0.20–0.25 mm gefüllten Säule von 1.2 m Länge und einem Innendurchmesser von 1.9 mm bzw. an einer Mikropack-Säule<sup>11,12</sup> von 1.5 m × 0.8 mm I.D., gefüllt mit GTR-Pellets der Grösse 0.16–0.20 mm. Beide Säulen wurden jeweils über einen Eingangssplitter in den Gaschromatographen Moduline 2740 eingebaut.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle I sind die an den stationären Phasen OV-1 ( $I^{OV}$ ), Ucon LB 550 X ( $I^{LB}$ ), Ucon 50 HB 280 X polar ( $I^{HB}$ ) und GTR ( $I^{GTR}$ ) gemessenen Retentionsindices der untersuchten Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Die Tabelle enthält ebenfalls die an Ucon LB und Ucon HB erhaltenen Temperaturkoeffizienten ( $\partial I/\partial T$ ) und die Indexdifferenzen  $\Delta I^{HB-OV} = I^{HB} - I^{OV}$ .

In Anlehnung an vorangegangene Arbeiten<sup>8,9</sup> soll im vorliegenden Beitrag das Retentionsverhalten anhand von Homomorphiefaktoren\*  $H^{OV}$  und  $H^{GTR}$  sowie von  $\Delta I$ -Werten der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe, der homologen Reihen von geradkettigen 1- und 2-Alkyl-naphthalinen, der verzweigten 1- und 2-Butylnaphthaline und der isomeren Dimethylnaphthaline bei der GVC und GAC diskutiert und mit der Retention entsprechender Benzole verglichen werden.

\* Als homomorphe Kohlenwasserstoffe werden die *n*-Alkane gleicher C-Zahl betrachtet.

TABELLE I

RETENTIONSINDICES VON ALKYLNAPHTHALINEN UND METHYLAZULENEN BEI DER GVC AN OV-1 ( $I^{OV}$ ), UCON LB 550 X ( $I^{LB}$ ), UCON 50 HB 280 X POLAR ( $I^{HB}$ ) UND BEI DER GAC AN GTR ( $I^{GTR}$ )

GVC:  $T_{Sautc} = 130^\circ$ .

Verbindung	GVC					GAC		
	$I^{OV}$	$I^{LB}$	$\frac{\partial I}{\partial T} \cdot 10$	$I^{HB}$	$\frac{\partial I}{\partial T} \cdot 10$	$\Delta I^{HB-OV}$	$I^{GTR}$	$T_{Sautc}$ ( $^\circ C$ )
Naphthalin	1183.7	1361.0	7.7	1468.2	8.5	284.5	1091	270
1-Methyl-	1301.7	1483.0	7.5	1592.5	7.5	290.8	1238	270
2-Methyl-	1286.8	1463.9	7.2	1568.0	9.1	281.2	1252	270
1-Ethyl-	1379.2	1552.2	8.0	1658.6	8.3	279.4	1288	270
2-Ethyl-	1377.4	1552.2	8.0	1655.0	7.8	277.6	1301	270
1-n-Propyl-	1460.2	1624.2	8.9	1728.8	8.3	268.6	1378	320
2-n-Propyl-	1465.2	1631.8	7.9	1734.8	8.0	269.6	1395	320
2-iso-Propyl-	1434.8	1599.3	6.4	1701.2	6.7	266.4	1307	320
1-n-Butyl-	1555.2	1719.7	7.7	1825.0	7.2	269.8	1469	320
2-n-Butyl-	1564.1	1731.8	7.4	1835.0	8.4	270.9	1487	320
1-iso-Butyl-	1500.8	1653.5	7.6	1753.1	8.6	252.3	1418	320
2-iso-Butyl-	1512.6	1669.3	8.1	1769.8	8.5	257.2	1442	320
2-sec-Butyl-	1520.7	1674.6	7.6	1776.1	8.0	255.4	1349	320
2-tert-Butyl-	1502.0	1655.8	7.5	1757.5	8.5	255.5	1332	320
2,6-Dimethyl-	1388.2	1563.4	7.0	1668.1	7.8	279.9	1412	270
2,7-Dimethyl-	1390.1	1566.6	7.6	1670.4	8.9	280.3	1414	320
1,3-Dimethyl-	1402.3	1591.2	7.6	1691.8	8.6	289.5	1392	270
1,6-Dimethyl-	1402.2	1590.8	7.7	1691.2	8.5	289.0	1393	270
1,7-Dimethyl-	1409.5	—	—	1699.8	—	290.3	1403	320
1,4-Dimethyl-	1419.0	1607.3	8.1	1711.7	9.6	292.7	1384	270
2,3-Dimethyl-	1419.6	1603.8	7.3	1712.8	8.9	293.2	1421	320
1,5-Dimethyl-	1420.7	1603.8	7.2	1713.1	9.5	292.4	1382	270
1,2-Dimethyl-	1432.0	1617.5	8.6	1729.1	9.9	297.1	1405	270
1,8-Dimethyl-	1449.1	1641.8	8.4	1756.8	10.1	307.7	1378	270
1,3,7-Trimethyl-	1500.8	1680.3	7.5	1784.6	8.7	283.8	1558	320
2,3,6-Trimethyl-	1522.0	1702.9	7.3	1809.8	8.9	287.8	1585	320
2,3,5-Trimethyl-	1533.4	1718.8	7.3	1827.4	8.3	294.0	1569	320
Azulen	1295.9	1501.0	8.2	1624.0	9.5	328.1	—	—
1-Methyl-	1401.4	1603.0	10.1	1723.8	10.0	322.4	—	—
5-Methyl-	1400.0	1605.5	9.4	1726.3	10.0	326.3	—	—
6-Methyl-	1409.7	1616.3	9.9	1739.6	10.4	329.9	—	—
4,6,8-Trimethyl-	1637.6	1855.1	11.7	1986.3	10.6	348.7	—	—

#### Retention von Benzol, Naphthalin und Azulen

Die im Vergleich zum Benzol ( $H^{OV} = 64$ ;  $\Delta I = 158$  Indexeinheiten (IE) bei  $100^\circ$ ) bedeutend höheren Homomorphiefaktoren  $H^{OV}$  und  $\Delta I$ -Werte von Naphthalin ( $H^{OV} = 184$ ;  $\Delta I = 284.5$  IE) und Azulen ( $H^{OV} = 296$ ;  $\Delta I = 328$  IE) weisen auf die relativ grosse Fähigkeit der  $10\pi$ -Elektronensysteme zu zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit unpolaren und polaren Trennflüssigkeiten hin. Für den höheren  $\Delta I$ -Wert des Azulens ist die für einen Kohlenwasserstoff beträchtliche Polarität dieses nichtalternierenden aromatischen Systems verantwortlich, die durch eine  $\pi$ -Elek-

tronenverschiebung vom 7- zum 5-Ring bewirkt wird und auch in einem Dipolmoment von 1.1 D zum Ausdruck kommt.

Auch bei der GAC an GTR werden für kondensierte Aromaten relativ hohe Retentionswerte gefunden. Während Benzol vor dem *n*-Hexan eluiert wird, besitzen Naphthalin, Anthracen und Phenanthren positive  $H^{GTR}$ -Werte (Azulen wurde an GTR nicht eluiert), obwohl mit Vergrößerung des kondensierten Ringsystems die Anzahl der H-Atome und damit deren inkrementeller Beitrag zur Potentialenergie der Adsorption relativ zu den *n*-Alkanen abnimmt (vgl. Lit. 13).

#### Homologe Reihen der 1- und 2-Alkylnaphthaline

In Fig. 1a sind die an OV-1 erhaltenen Homomorphiefaktoren der unverzweigten 1- bzw. 2-Alkylnaphthaline sowie der entsprechenden Alkylbenzole als Funktion der C-Zahl *n* der Seitenkette dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die bei den Alkylbenzolen diskutierten Befunde<sup>8</sup>, (1) Erhöhung der Homomorphiefaktoren bei Methylsubstitution und Erniedrigung bei Substitution durch grössere Alkylgruppen und (2) relativ starke Abnahme der *H*-Werte bis zur Propylgruppe, auch für die 1- und 2-Alkylnaphthaline zutreffen.

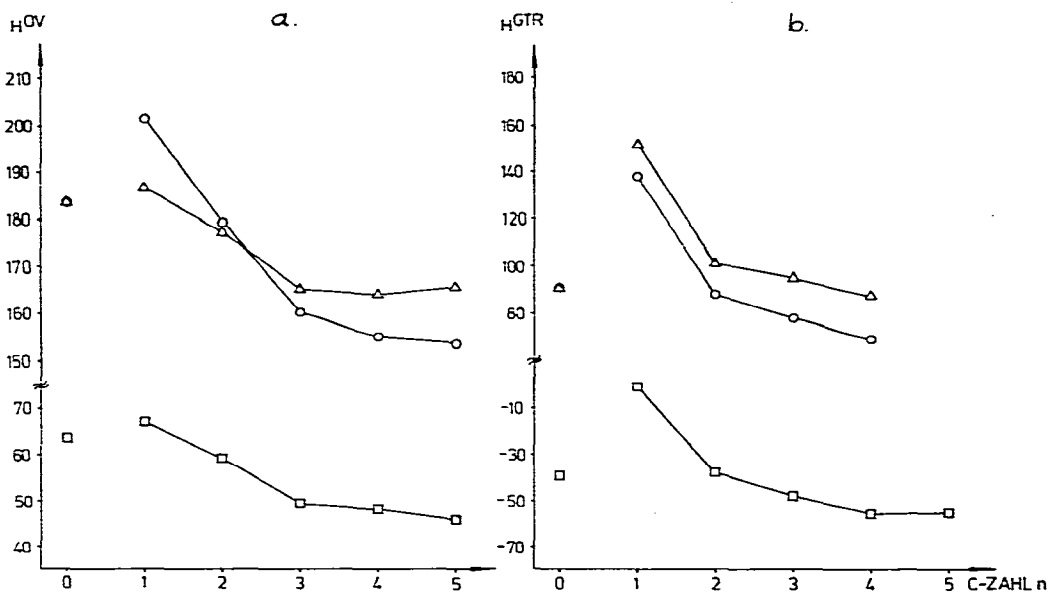


Fig. 1. Abhängigkeit der Homomorphiefaktoren  $H^{OV}$  (a) bzw.  $H^{GTR}$  (b) unverzweigter 1-Alkylnaphthaline (O), 2-Alkylnaphthaline (Δ) und Alkylbenzole (□) von der C-Zahl *n* der Alkylgruppe.

Entsprechend ihrer grösseren thermodynamischen Stabilität und den damit verbundenen niedrigeren Siedepunkten werden 2-Methyl- und 2-Ethyl-naphthalin vor den 1-Isomeren eluiert; bei den höheren Homologen ist die Siedepunkt- und Elutionsreihenfolge umgekehrt. Bei der GAC an GTR eluieren die unverzweigten Alkylnaphthaline ebenfalls nach den *n*-Alkanen gleicher C-Zahl (Fig. 1b). Im Vergleich dazu werden bei Alkylbenzolen positive  $H^{GTR}$ -Werte nur dann gefunden, wenn mehrere Methylgruppen im Molekül vorhanden sind<sup>9</sup>. Der hohe Beitrag der Methylgruppe zur Retention ( $\alpha$ -Me:  $\delta H^{GTR} = 47$  IE;  $\beta$ -Me:  $\delta H^{GTR} = 62$  IE) und die Ab-

nahme der  $H^{GTR}$ -Werte mit Vergrößerung der Seitenkette entspricht den bei Alkylbenzolen erhaltenen Resultaten. An diesem Adsorbens besitzen 2-Alkyl-naphthaline stets grössere Retentionswerte als die 1-Isomeren. Da die Retentionsunterschiede zwischen 1- und 2-substituierten Naphthalinen an GTR ausnahmslos grösser sind als bei der GVC, lassen sich diese Positionsisomeren an kurzen, mit GTR gepackten Säulen trennen (Fig. 2).

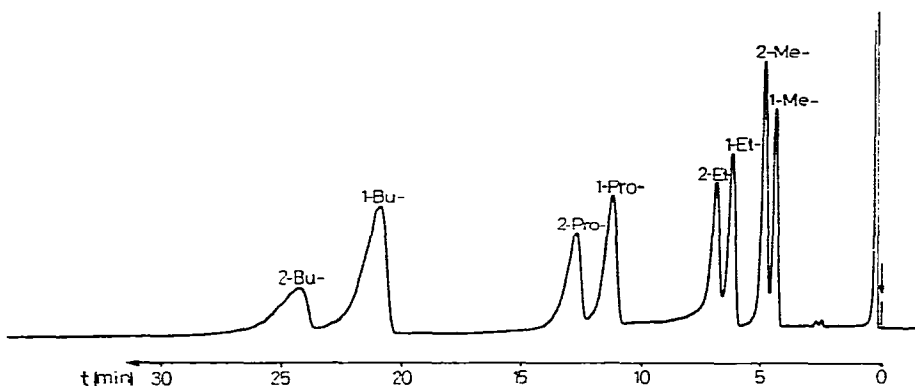


Fig. 2. Trennung positionsisomerer Alkyl-naphthaline an einer mit GTR Sterling MT (Korngrösse 0.16–0.20 mm) gefüllten Mikropack-Säule von 1.5 m Länge und 0.8 mm I.D. bei 320°.

In Fig. 3 sind die Indextdifferenzen  $\Delta I^{HB-OV}$  von Alkyl-naphthalinen und Alkylbenzolen als Funktion der C-Zahl der Alkylgruppe dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass in Analogie zu anderen cyclischen Systemen<sup>8,14,15</sup> auch Alkyl-naphthaline eine geringere gaschromatographische Polarität besitzen als der unsubstituierte Kohlenwasserstoff. Eine Ausnahme bildet lediglich 1-Methylnaphthalin, dessen im Vergleich zum Naphthalin höherer  $\Delta I$ -Wert mit der sterischen Spannung dieses Moleküls im Einklang steht, die durch eine gehinderte Rotation der Methylgruppe infolge Wechselwirkungen mit dem peripheren H-Atom<sup>16,17,20</sup> hervorgerufen wird. (Interessanterweise verändert auch im Azulensystem eine Methylgruppe je nach ihrem Substitutionsort die gaschromatographische Polarität in unterschiedlicher Weise: Methylgruppen in den Positionen 1 und 5 führen zu einer Erniedrigung, in den Positionen 4 und 6 zu einer Erhöhung der  $\Delta I$ -Werte im Vergleich zum Grundkörper. Als Ursache kann die alternierende Ladungsverteilung in diesen nichtbenzoiden Aromaten angesehen werden.)

#### Verzweigte Butylnaphthaline

Mit zunehmender Verzweigung der Alkylgruppe nimmt die Retention sowohl bei der GVC als auch bei der GAC ab. Das Retentionsverhalten der isomeren 2-Butylnaphthaline weist mit dem der Butylbenzole folgende Gemeinsamkeiten auf:

(1) Abnahme der Retention bei der GVC an den verwendeten Trennflüssigkeiten in der gleichen Reihenfolge  $I_n > I_{sec} > I_{iso} > I_{tert}$  und in der gleichen Grössenordnung (z.B. gleiche Retentionsintervalle für OV-1 mit 62 IE).

(2) Gleiche Elutionsreihenfolgen bei der GAC an GTR:  $I_n > I_{iso} > I_{sec} > I_{tert}$ . Für die isomeren 2-Butylnaphthaline ist das Retentionsintervall an GTR mit

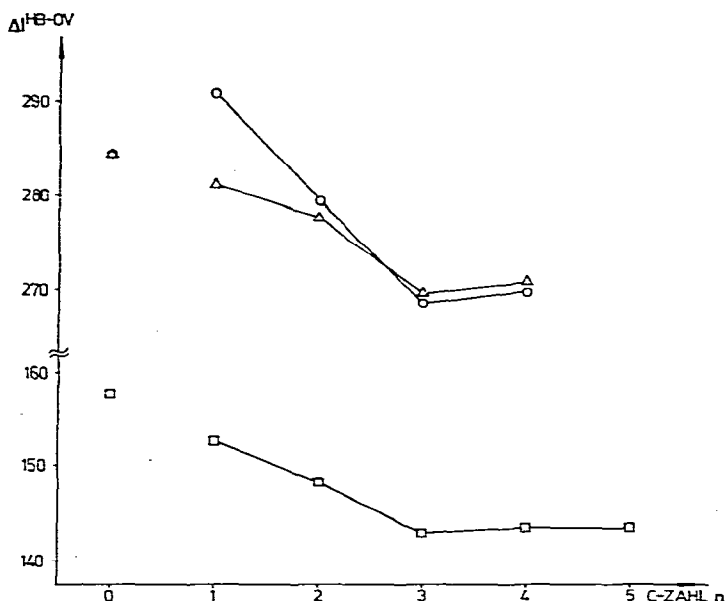


Fig. 3. Abhängigkeit der Indexdifferenzen  $\Delta I^{\text{HB-OV}}$  unverzweigter 1-Alkylnaphthaline (○), 2-Alkylnaphthalene (△) und Alkylbenzole (□).

155 IE wesentlich grösser als bei der GVC und übertrifft auch das der Butylbenzole (99 IE). An diesem Adsorbens ist der grosse Retentionsunterschied zwischen *iso*- und *sec*-Butylnaphthalin bemerkenswert.

#### Dimethylnaphthaline (DMN)

Aus den Retentionsindices in Tabelle I ist ersichtlich, dass an schwach polaren Trennflüssigkeiten keine Auftrennung der drei schwierig zu trennenden Isomeren-gruppen, 2,6-/2,7-DMN, 1,3-/1,6-DMN und 1,4-/1,5-/1,2-DMN möglich ist.

Zum Verständnis des Retentionsverhaltens der DMN bei der GVC muss man in Betracht ziehen, dass die bei den isomeren Methylnaphthalinen und Polymethylbenzolen abgeleiteten Struktur-Retentionsbeziehungen (1) grössere Retention für Methylgruppen in  $\alpha$ -Position, (2) grössere Retention für benachbarte Methylgruppen sowie elektronische und geometrische Faktoren in komplexer Weise zusammenwirken. Dementsprechend besitzen an OV-1 die Isomeren mit zwei  $\beta$ -ständigen Methylgruppen (2,6- und 2,7-DMN) die kleinsten Retentionswerte, wobei die etwas geringere Retention des 2,6-DMN durch die grössere Symmetrie der Ladungsverteilung plausibel wird. Es folgen die Dimethylnaphthaline mit einer Methylgruppe in  $\alpha$ -Position (1,6-, 1,3- und 1,7-DMN), von denen das 1,7-DMN entsprechend seiner grösseren Unsymmetrie der Ladungsverteilung eine grössere Retention besitzt. Zuletzt werden die Dimethylnaphthaline mit zwei Methylgruppen in  $\alpha$ -Position (1,4-, 1,5- und 1,8-DMN) bzw. mit benachbarten Methylgruppen (2,3- und 1,2-DMN) eluiert. [Diese Reihenfolge kommt auch in dem von Altenburg<sup>19</sup> zur Beschreibung des Retentionsverhaltens isomerer Kohlenwasserstoffe verwendeten Molekülparameter  $n_3$ , d.h. der Anzahl der durch drei C-C-Bindungen voneinander getrennten Kohlenstoffatome, zum Ausdruck (vgl. Lit. 19): Für Dimethylnaphthaline mit zwei  $\beta$ -Methylgruppen ergibt sich  $n_3 = 22$ ,

mit einer  $\alpha$ - und einer  $\beta$ -Methylgruppe 23 und mit zwei Methylgruppen in  $\alpha$ -Position ist  $n_3 = 24$ . Bei benachbarten Methylgruppen erhöht sich die  $n_3$ -Zahl um 1 (Tabelle II.) Auch innerhalb dieser Gruppe bewirkt die Unsymmetrie der Ladungsverteilung eine Erhöhung der Retention von 1,2- und 1,8-DMN gegenüber 1,4- und 1,5-DMN. Als wesentliche Ursache für die hohe Retention des 1,8-DMN ist die sterische Hinderung der periständigen Methylgruppen anzusehen.

TABELLE II

INKREMENTELLE BERECHNUNG DER RETENTION ISOMERER DIMETHYL- UND TRIMETHYLNAPHTHALINE BEI DER GVC UND GAC

Substanz	Methylgruppeninkrement			$n_3$	$I^{OV}$		$\Delta I^{RB-OV}$		$I^{GTR}$	
	$\alpha$ -Me	$\beta$ -Me	vic. Me		theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.
2,6-DMN	0	2		22	1390	1388	278.5	279.9	1413	1412
2,7-DMN	0	2		22	1390	1390	278.5	280.3	1413	1414
1,6-DMN	1	1		23	1405	1402	287.5	289.0	1399	1393
1,3-DMN	1	1		23	1405	1402	287.5	289.5	1399	1392
1,7-DMN	1	1		23	1405	1410	287.5	290.3	1399	1403
1,4-DMN	2	0		24	1420	1419	296.5	292.4	1385	1384
2,3-DMN	0	2	1	23	1416	1420	291	293.2	1423	1421
1,5-DMN	2	0		24	1420	1421	296.5	292.4	1385	1382
1,2-DMN	1	1	1	24	1429	1432	300	297.1	1409	1405
1,8-DMN	2	0	1	24	1444	1449	309	307.7	1395	1378
1,3,7-TMN	1	2	—	25	1508	1501	284.5	283.5	1560	1558
2,3,6-TMN	—	3	1	25	1517	1522	288.0	287.8	1584	1585
2,3,5-TMN	1	2	1	26	1532	1533	297.0	294.0	1570	1569

Es wurde versucht, die Indices der Dimethylnaphthaline aus Inkrementen für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständige Methylgruppe  $\delta H_{\alpha-Me} = 18$  IE und  $\delta H_{\beta-Me} = 3$  IE sowie einem Inkrement II. Ordnung (vgl. Lit. 18) für benachbarte Methylgruppen  $H_{vic}^{II} = 24$  IE, das aus  $I^{OV}$ -Werten der positionsisomeren Dimethylbenzole abgeleitet wurde, zu berechnen:

$$I_{DMN} = 100 m + H_{Naph.} + \Sigma \delta H_{Me}$$

$$\Sigma \delta H_{Me} = \delta H_{\alpha-Me} + \delta H_{\beta-Me} + H_{vic}^{II}$$

wobei  $m$  = C-Zahl des Moleküls.

Da der Substituentenabstand in perisubstituierten Naphthalinen mit den in entsprechenden *o*-substituierten Aromaten vergleichbar bzw. sogar geringer ist<sup>16</sup>, erschien es berechtigt, das Inkrement II. Ordnung für benachbarte Methylgruppen auch beim 1,8-DMN anzuwenden.

Nach der gleichen Methode wurden die  $\Delta I$ -Werte der Dimethylnaphthaline inkrementell berechnet ( $\delta \Delta I_{\alpha-Me} = 6$  IE;  $\delta \Delta I_{\beta-Me} = -3$  IE,  $\Delta I_{vic}^{II} = 12.5$  IE):

$$\Delta I_{DMN} = \Delta I_{Naph.} + \Sigma \delta \Delta I$$

In Tabelle II sind die berechneten  $I^{OV}$ - und  $\Delta I$ -Werte den experimentellen Daten gegenübergestellt. Daraus geht hervor, dass die berechneten Werte recht gut mit den

experimentellen übereinstimmen. Die Abweichungen sind kleiner als 5 IE und lassen sich u.a. auf die Vernachlässigung der oben diskutierten Einflüsse der Ladungsverteilung bei dieser Abschätzung erklären.

Auf die im Vergleich zur GVC unterschiedliche Retentionsreihenfolge von Dimethylnaphthalenen bei der GAC an GTR wurde bereits von Fryčka<sup>2</sup> und Gonnord *et al.*<sup>3</sup> aufmerksam gemacht. Von den letzteren Autoren konnte die Retentionsfolge einiger isomerer Dimethylnaphthaline durch molekularstatistische Berechnungen richtig beschrieben werden.

Die Retentionsfolge an GTR wird ebenfalls verständlich, wenn man von der höheren Retention des 2-Methylnaphthalins sowie von den Retentionsregeln bei Polymethylbenzolen (grösste Retention bei Isomeren mit benachbarten Methylgruppen) ausgeht. Demzufolge werden zuerst die Dimethylnaphthaline mit zwei  $\alpha$ -ständigen Methylgruppen (1,8-, 1,5- und 1,4-DMN) eluiert, es folgen die Isomeren mit einer  $\alpha$ - und einer  $\beta$ -ständigen Methylgruppe (1,3-, 1,6-, 1,7- und 1,2-DMN) und zuletzt eluieren die Dimethylnaphthaline mit beiden Methylgruppen in  $\beta$ -Position. Innerhalb dieser Gruppen besitzen jeweils die Isomeren mit benachbarten Methylgruppen (1,2- bzw. 2,3-DMN) die grössten  $I^{\text{GTR}}$ -Werte. Der Retentionsbereich ist für die Dimethylnaphthaline an GTR mit 43 IE kleiner als bei der GVC (61 IE für OV-1).

In Analogie zur GVC lassen sich die  $I^{\text{GTR}}$ -Werte ebenfalls aus Inkrementen für die Methylgruppe in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Position (47 bzw. 61 IE) sowie einem aus den  $I^{\text{GTR}}$ -Werten der isomeren Dimethylbenzole<sup>9</sup> abgeleiteten Inkrement für benachbarte Methylgruppen ( $H_{\text{vic}}^{\text{II}} = 10$  IE) berechnen. Aus Tabelle II wird deutlich, dass mit Ausnahme des 1,8-Dimethylnaphthalins die inkrementell berechneten Werte gut mit den experimentellen Retentionsindices übereinstimmen. Die Tabelle veranschaulicht weiterhin, dass die in der GVC schwierig zu trennenden Substanzpaare sich auch in ihren die GTR-Retention bestimmenden Strukturmerkmalen kaum unterscheiden, so dass selbst bei Verbesserung der Trennleistung an diesem Adsorbens keine vollständige Auftrennung aller isomeren Dimethylnaphthaline erreicht werden kann.

Mit den zur Beschreibung der Retention von Dimethylnaphthalinen angewandten Beziehungen kann auch das Retentionsverhalten der untersuchten Trimethylnaphthaline erklärt werden, deren Retentionswerte sich sowohl bei der GVC als auch der GAC durch Addition der entsprechenden Inkremente abschätzen lassen (Tabelle II).

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Alkylnaphthaline und Alkylazulene zeichnen sich durch relativ hohe Homomorphiefaktoren,  $\Delta I$ -Werte und Temperaturkoeffizienten aus, die sich zur gaschromatographischen Charakterisierung dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe heranziehen lassen. Innerhalb der homologen Reihen der monosubstituierten Alkylnaphthaline folgt die Retention den gleichen Beziehungen wie die der Alkylbenzole.

Die durch Wechselwirkung der  $\alpha$ -Methylgruppe mit dem H-Atom bzw. einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in *peri*-Stellung verursachte sterische Spannung führt im Vergleich zur  $\beta$ -Methylgruppe bei der GVC zu erhöhten, bei der GAC an GTR zu erniedrigten Retentionswerten. Die Anzahl  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständiger sowie vicinaler Methylgruppen sind daher bestimmend für die unterschiedlichen Elutionsfolgen isomerer Dimethyl- und Trimethylnaphthaline bei der GVC und GAC.



## ZUSAMMENFASSUNG

Die Retentionsindices von 1- und 2-Alkylnaphthalinen bis  $C_{14}$ , der isomeren Dimethylnaphthaline sowie einiger Trimethylnaphthaline und Methylazulene werden bei der Gas-Verteilungs-Chromatographie (GVC) an Glaskapillaren unterschiedlicher Polarität (OV-1, Ucon LB 550 X und Ucon HB 280 X polar) sowie bei der Gas-Adsorptions-Chromatographie (GAC) an graphitiertem thermischen Russ gemessen. Anhand der daraus abgeleiteten Homomorphiefaktoren und Indexdifferenzen wird die Retention innerhalb homologer Reihen geradkettiger 1- und 2-Alkylnaphthaline, isomerer Butylnaphthaline und Dimethylnaphthaline diskutiert und mit den entsprechenden Werten von Alkylbenzolen verglichen.

Das unterschiedliche Retentionsverhalten der isomeren Dimethylnaphthaline bei der GVC und GAC lässt sich durch eine inkrementelle Betrachtung der retentionsbestimmenden Faktoren gut beschreiben.

## DANK

Frau Dr. I. Topalova von der Universität Sofia danken wir für die Bereitstellung einiger Alkylnaphthaline.

## LITERATUR

- 1 J. Mostecký, M. Popl und J. Kříž, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1132.
- 2 J. Fryčka, *Chromatographia*, 8 (1975) 413.
- 3 M.-F. Gonnord, C. Vidal-Madjar und G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1974) 839.
- 4 S. Wasik und S. Chesler, *J. Chromatogr.*, 122 (1976) 451.
- 5 K. Tesarik, J. Fryčka und S. Ghyczy, *J. Chromatogr.*, 148 (1978) 223.
- 6 D. I. Papazova und M. C. Pankova, *J. Chromatogr.*, 105 (1975) 411.
- 7 M. C. Pankova, R. S. Milina, R. P. Belcheva und A. S. Ivanov, *J. Chromatogr.*, 137 (1977) 198.
- 8 W. Engewald und L. Wennrich, *Chromatographia*, 9 (1976) 540.
- 9 W. Engewald, L. Wennrich und J. Pörschmann, *Chromatographia*, 11 (1978) 434.
- 10 I. Stopp, W. Engewald, H. Kühn und Th. Welsch, *J. Chromatogr.*, 147 (1978) 21.
- 11 Th. Welsch, W. Engewald und J. Pörschmann, *J. Chromatogr.*, 148 (1978) 143.
- 12 Th. Welsch, W. Engewald und J. Pörschmann, *J. Prakt. Chem.*, 320 (1978) 493.
- 13 H.-J. Hofmann, W. Engewald, D. Heidrich, J. Pörschmann, K. Thieroff und P. Uhlmann, *J. Chromatogr.*, 115 (1975) 299.
- 14 C. E. Döring, D. Estel und R. Fischer, *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 1.
- 15 G. Schomburg, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 157.
- 16 V. Balasubramanian, *Chem. Rev.*, 66 (1966) 567.
- 17 J. Galli, J. Fruwert und G. Geiseler, *Z. Chem.*, 16 (1976) 57.
- 18 G. Schomburg, *Chromatographia*, 4 (1971) 286.
- 19 K. Altenburg, in H. G. Struppe (Herausgeber), *Gas Chromatographie 1968*, Akademie-Verlag, Berlin, 1968, S. 1.
- 20 V. V. Voronkov und Ju. G. Osokin, *Usp. Khim.*, 41 (1972) 1366.