

# Trennung isomerer Alkohole mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie, 1. Mitt.:

Trennung der gesättigten C<sub>5</sub>-Alkohole

Von

**Friedrich Kuffner und Dorothea Kallina**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 20. Mai 1959)*

Unter geeigneten Bedingungen können Mischungen, welche alle acht möglichen C<sub>5</sub>-Alkohole enthalten, soweit aufgetrennt werden, daß vom Schreiber sieben Verbindungen angezeigt werden. Einfachere Mischungen können noch bessere Resultate geben. Das Paar 2-Methyl- und 3-Methyl-butanol-(1) konnte bisher nicht aufgetrennt werden. Die Retentionszeiten in der Mischung stimmen nicht genau mit denen der Reinstoffe überein.

Die ausgezeichneten Nachweismöglichkeiten, welche die Gas-Flüssig-Chromatographie bietet, wurden bisher nur selten zum Nachweis von Isomeren nebeneinander benützt; als eindrucksvolle Beispiele aus der neueren Literatur seien Arbeiten über Terpenkohlenwasserstoffe<sup>1</sup> und über Tetramethyl-diphenyle<sup>2</sup> erwähnt.

Eine Körperklasse, bei welcher der Nachweis Isomerer nebeneinander, besonders bei Vorliegen kleiner Mengen, noch nicht befriedigend möglich ist, sind die Alkohole. Wir haben deshalb untersucht, wieweit die Gas-Flüssig-Chromatographie für die Bearbeitung dieser Frage brauchbar ist, und haben zunächst die gesättigten C<sub>5</sub>-Alkohole gewählt, da hier eine nicht ganz geringe Anzahl von Isomeren möglich ist, die alle leicht

---

<sup>1</sup> A. Liberti und G. P. Cartonì in *D. H. Desty*, Gas Chromatography, London 1958, S. 323.

<sup>2</sup> G. H. Beaven, *ibid.*, S. 349.

zugänglich sind. Ordnet man die acht Isomeren nach dem Siedepunkt, so erhält man folgende Reihe (Tab. 1):

Tabelle 1		
Formel Nr.	Name	Siedepunkt °C
I	1,1-Dimethylpropanol .....	102
II	2,2-Dimethylpropanol .....	113—114
III	3-Methyl-butanol-(2) .....	113—114
IV	Pentanol-(3) .....	115—116
V	Pentanol-(2) .....	118—119
VI	2-Methyl-butanol-(1) .....	128
VII	3-Methyl-butanol-(1) .....	132
VIII	Pentanol-(1) .....	138

Von den geprüften stationären Phasen gaben Dinonylphthalat (Di-3,3,5-trimethylhexyl-phthalat), ein Silicon (Griffin & George S. E. 30), Leybolds Hochvakuumöl F und ein Polyäthylenglykol-monomethyläther (mit  $n = 8 \dots 9$ ) die am wenigsten günstigen Resultate, obwohl auch

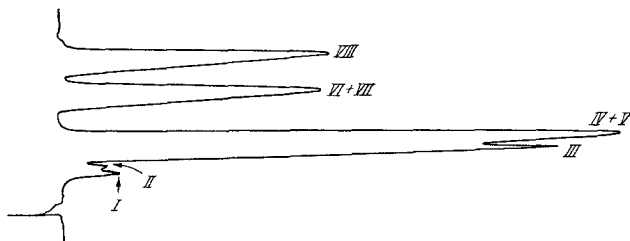


Abb. 1. Trennung der acht isomeren Amylalkohole an der Polyäthylenglykol-Säule (Strömungsgeschw. 3,1 l/Stde., Kolonnentemp. 101 °C)

sie manche glatte Trennung ermöglichten. Mit Polyäthylenglykol (Carbowax 300) fanden wir hingegen in einem Gemisch etwa gleicher Mengen aller acht Isomeren sechs scharfe Zacken, bei günstigeren Mischungsverhältnissen eine zusätzliche Schulter (Abb. 1).

Als wahrscheinlich neue stationäre Phasen bewährten sich Ricinusöl sowie Lanolin, welche ebenfalls sechs Zacken gaben, die in günstigen Fällen bis zur Grundlinie durchgingen. Bei geeigneten Mischungsverhältnissen zeigten sich neben fünf Zacken noch zwei Schultern, so daß wieder sieben verschiedene Stoffe angezeigt wurden. In keinem Falle trennte sich, trotz der immerhin um 4° auseinanderliegenden Siedepunkte, das Gemisch von 2-Methyl- und 3-Methylbutanol-(1).

Da die zur Identifizierung verwendeten Retentionszeiten  $R_z$  der Reinstoffen nicht genau mit denen im Gemisch übereinstimmen, und da sie überdies gegen Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit empfindlich sind, ist zur Identifizierung das Mitlaufenlassen des Standards notwendig. Wir messen dabei die  $R_z$  an der Spitze des Schreiberausschlages,

was insbesondere bei Schultern die einzige einfache Ablesung vorstellt. Leider gehen aber schnell nacheinander auftretende Stoffe bei Vergrößerung der Menge eines Nachbars leicht in der sich verbreiternden Zacke dieses Nachbars unter, so daß sie entweder ganz verschwinden oder doch nur als Schulter auftreten. Dies muß bei der Identifizierung entsprechend sorgfältig und kritisch berücksichtigt werden.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit einem VPC-Apparat der Firma Griffin & George, London (Modell Mk II), ausgeführt, bei welchem der Eingangsdruck dem Atmosphärendruck gleich ist und die Strömungsgeschwindigkeit durch Unterdruck am Detektorausgang eingeregelt wird. Die verwendeten Säulen haben bei einem Innendurchmesser von 8 mm eine Länge von 182 cm; Verdopplung der Länge oder Kombination zweier verschieden beschickter Kolonnen verbesserte die Trennung nicht. Der Vorschub der Schreiberrolle betrug 6"/Stde., höhere Papiergeschwindigkeit ließ keinen Vorteil erkennen.

Die Ergebnisse bei den besten, von uns gefundenen Bedingungen seien näher ausgeführt; die Retentionszeit  $R_z$  wurde am Scheitel der Kurven gemessen.

1. *Stationäre Phase: Polyäthylenglykol* (Carbowax 300) auf Celit 545 (geschlämmt, getrocknet und gesiebt, 125 . . . 500  $\mu$ ), 30:100 Gewichtsteile.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ( $N_2$ ) von 3 l/Stde. (50 ml/min.) und einer Säulentemperatur von 100° C trennten sich in einem Gemisch der acht Amylalkohole alle Isomeren, ausgenommen VI von VII und, in vielen Fällen, III und/oder IV von V (s. auch Abb. 1). Der von V gut trennbare Alkohol I konnte noch in einem Mischungsverhältnis von 1:100 neben V nachgewiesen werden. Die  $R_z$ -Werte der Reinstoffe (Tab. 2, Spalte A) stimmten nicht genau mit denen der betr. Alkohole im Gemisch (Spalte B) überein.

Tabelle 2.  $R_z$ -Werte (in Min.) der reinen Isomeren bzw.  $R_z$ -Werte in einem Gemisch aller Isomeren unter verschiedenen Bedingungen (Legende im Text)

Alkohol	A	B	C	D
I	5	5,2	3,6	3,4
II	8	8,2	4,4	4,4
III	8,8	9,2	5	5,4
IV	9,6	9,2	7,6	8,6
V	10,8	10,8	6,4	8,6
VI	15,2	15,2	9,2	11
VII	16,0	15,2	9,4	11
VIII	19,2	19,4	13,1	13,2

2. *Stationäre Phase: Ricinusöl* auf Celit (wie oben behandelt), 20:100 Gewichtsteile.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3,2 l/Stde. und einer Säulentemperatur von 90° C zeigte sich bei der Untersuchung eines Gemisches aller acht Isomeren im abfallenden Ast der 1. Zacke (d. i. das Isomere I) eine Schulter des Isomeren II, dann folgte die Zacke des Isomeren III. Im

Anstieg zur 3. Zacke (des Isomeren IV) zeigte sich eine Schulter (Isomeres V); die 4. Zacke bestand aus den ungetrennten Isomeren VI und VII, die letzte, 5. Zacke entsprach dem n-Pentanol-(1) (VIII). Analysendauer 23 Min.

In Tab. 2 finden sich in Spalte C die *R<sub>z</sub>*-Werte der Einzelalkohole, in Spalte D die eines Gemisches, u. zw. bei der Strömungsgeschwindigkeit 3 l/Stde. und der Säulentemperatur 102° C, also unter etwas anderen Bedingungen als oben angegeben.

An der Ricinusöl-Kolonnen zeigt sich besonders stark die Abhängigkeit der gemessenen *R<sub>z</sub>*-Werte von der Konzentration der Einzelalkohole und der Menge der injizierten Mischung; die angegebenen Zahlen sollen also nur zur Veranschaulichung der Trennungsgüte dienen.

3. Stationäre Phase: Lanolin auf Celit (wie oben behandelt) 20:100 Gewichtsteile. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3,4 l/Stde. und einer Säulentemperatur von 100° C zeigte eine Mischung der acht Isomeren sechs steile Zacken. Ungetrennt blieben hier II + III und wieder VI + VII. Ein Gemisch der Alkohole III, IV und V gab drei deutlich getrennte Zacken.