

Trennung isomerer Alkohole mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie, 2. Mitt.:

Trennung gesättigter C₈-Alkohole

Von

Dorothea Kallina und Friedrich Kuffner

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(*Eingegangen am 22. Januar 1960*)

15 isomere Alkohole C₈H₁₈O, unter welchen sich normale und verzweigte, primäre, sekundäre und tertiäre befanden, und deren Siedepunkte um etwa 50° auseinanderliegen, wurden mit drei verschiedenen stationären Phasen untersucht. Gute Trennbarkeit der Isomeren hängt nicht nur von ihrer Siedepunktsdifferenz ab. In Gemischen liegen die *R_z*-Werte nicht immer genau dort, wo die der Einzelkomponenten gefunden wurden. Während in günstigen Fällen noch 6 Isomere als 6 Zacken (Schultern) nebeneinander nachgewiesen werden konnten, gaben komplexere Mischungen, z. B. aller 15 untersuchten Alkohole, maximal 10 Zacken bzw. Schultern.

In Fortführung unserer Untersuchung¹ über die Trennung der gesättigten C₅-Alkohole haben wir von den theoretisch möglichen strukturierten 89 C₈-Alkoholen, die im folgenden als Octylalkohole bezeichnet werden, 15 Isomere dargestellt; einer davon (XIII) kann als Gemisch von zwei Racematen vorliegen, doch wurden dafür keine Anzeichen gefunden. Die untersuchten Isomeren waren die folgenden:

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>J</i>	<i>K</i>
I	Octanol-(1)	195	C ₈	prim.	19	19	14	14	10
II	2-Aethyl-hexanol-(1), 3-Methylol-heptan	183	C ₇	prim.	14	14,5	11,6	11	7,5
III	Octanol-(2)	180	C ₈	sec.	10,5	11	9	9,5	6

¹ *F. Kuffner und D. Kallina, Mh. Chem.* **90**, 463 (1959).

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>J</i>	<i>K</i>
IV	4-Methylol-heptan, 2-n-Propyl-pentanol-(1)	179—181	C ₇	prim.	14	14,5	11,5	11	7,5
V	Octanol-(4)	176	C ₈	sec.	9,3	9,5	8	8	6
VI	2-Methyl-heptanol-(1), 2-Methylol-heptan	175	C ₇	prim.	12,5	12,5	9,5	9,5	6
VII	Octanol-(3)	173	C ₈	sec.	8,7	9,5	7,3	7,5	5
VIII	2-Methyl-heptanol-(5)	165—166	C ₇	sec.	7,5	8	7	7,5	5
IX	4-Aethyl-hexanol-(2), 3-Aethyl-hexanol-(5)	164—166	C ₆	sec.	8,2	8	7,2	7,5	5
X	3-Aethyl-hexanol-(4) 4-Aethyl-hexanol-(3)	162—164	C ₆	sec.	6,7	7	7	7,5	5
XI	3-Methyl-heptanol-(3)	161—162	C ₇	tert.	4,8	5	6	6,5	4,5
XII	2,3,4-Trimethylpentanol-(3)	156—157	C ₅	tert.	7,2	7	7	7,5	4
XIII	4-Methyl-heptanol-(3)	155	C ₇	sec.	7,5	8	6,8	7,5	5
XIV	2,2,4-Trimethyl-pentanol-(3)	152—154	C ₅	sec.	4	3,5	5,5	5,5	4
XV	2,2,4-Trimethyl-pentanol-(4)	146	C ₅	tert.	3,6	3	5	5	3,5

In den Kolonnen obenstehender Übersicht bedeuten: *A* eine laufende Nummer, die im Text als Kurzbezeichnung verwendet wird, *B* einen oder mehrere Namen des Isomeren, *C* den Siedepunkt, wie er vor allem im Beilstein angegeben ist, *D* die längste im Molekül vorhandene C-Kette, *E* die Art der OH-Gruppe, *F*—*K* die R_z -Werte (Retentionszeiten, gemessen an der Spitze der Zacke bzw. der Schulter), u. zw. *F* an der Säule mit Polyäthylenglykolfüllung für den Reinstoff, *G* für den Stoff in Gemischen; *H* und *J* für Reinstoff bzw. Stoff in Gemischen an der Ricinusölkolonne; *K* (für Reinstoff oder in Gemischen) an der Lanolinkolonne (Bedingungen s. Exper. Teil).

Die Trennung einer ähnlichen Anzahl von Isomeren haben, u. zw. bei den 17 möglichen Hexylenen, *Sullivan*, *Lotz* und *Willingham*² versucht; sie fanden dabei nur etwa fünf Zacken. Bei unseren Alkoholen war zu beachten, daß sie zwar in der Gasphase monomer, als Flüssigkeiten aber assoziiert, möglicherweise auch mischassoziiert sein würden, ferner, daß sie vielleicht in verschiedenem Maße Wasserstoffbrücken zu den (polaren) Trennmedien ausbilden können. Dementsprechend sind bei den Octylalkoholen, abgesehen von den oft recht erheblichen Siedepunktsdifferenzen, mancherlei selektive Effekte denkbar, und tatsächlich haben wir¹ mit den acht isomeren C₅-Alkoholen recht befriedigende Trennungen erzielt; ähnliche Trennungen beschrieben *Zlatkis* und *Lovelock*³ an ihrer kapillaren Squalan-kolonne.

Nachdem wir die R_z -Werte der reinen Octylalkohole bestimmt hatten (Spalten *F*, *H* und *K* der obenstehenden Tabelle), wurden zunächst Isomere mit ähnlichen R_z -Werten in Zweiergemischen untersucht und dabei

² *L. J. Sullivan, J. R. Lotz und Ch. B. Willingham, Analyt. Chem.* **28**, 495 (1956).

³ *A. Zlatkis und J. E. Lovelock, Analyt. Chem.* **31**, 620 (1959).

gefunden, daß manche Paare nicht getrennt werden konnten, obwohl ihre Siedepunkte um etwa 8° auseinanderlagen. Umgekehrt konnten Paare mit ähnlichen Siedepunkten einwandfrei getrennt werden. Für gute Trennwirkung bewährte sich das Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur der Kolonne; meist wurde etwa 30° unter dem Siedepunkte des höchstsiedenden Octylalkohols gearbeitet. Während also in homologen Reihen die Stoffe in der Reihenfolge der Siedepunkte auszutreten pflegen, ist dies bei Isomeren nicht immer der Fall. In komplizierten Gemischen machte sich (ausgenommen in der Lanolinkolonne) eine Verschiebung der R_z -Werte bemerkbar, so daß wir weniger Zacken als Mischungskomponenten fanden, z. B. im günstigsten Falle zehn Zacken (bzw. Schultern), wenn wir alle 15 Octylalkohole gemeinsam injizierten (Abb. 1).

Obwohl der von uns verwendete Apparat nicht zur präparativen Gewinnung der austretenden Stoffe eingerichtet war, konnten wir die Reinigung einiger der verwendeten Alkohole dadurch bewerkstelligen, daß wir an Stelle des eingebauten „catchpot“ eine einfache Auffangvorrichtung nach Abb. 3 anbrachten. Hierbei konnten Proben von 300–400 mg auf einmal injiziert werden.

Es konnte niemals erwartet werden, daß alle 89 Isomeren voneinander durch ihre R_z -Werte unterschieden werden könnten. Unsere Versuche zeigen aber, daß in dem praktisch wichtigeren Falle der Unterscheidung einiger weniger Isomerer die Gas-Flüssigchromatographie

mindestens durch Feststellung der Nichtidentität in vielen Fällen eindeutige Resultate geben kann. Die Methode ist sicher noch verbesserungsfähig, wenn einmal danach das Bedürfnis bestehen wird.

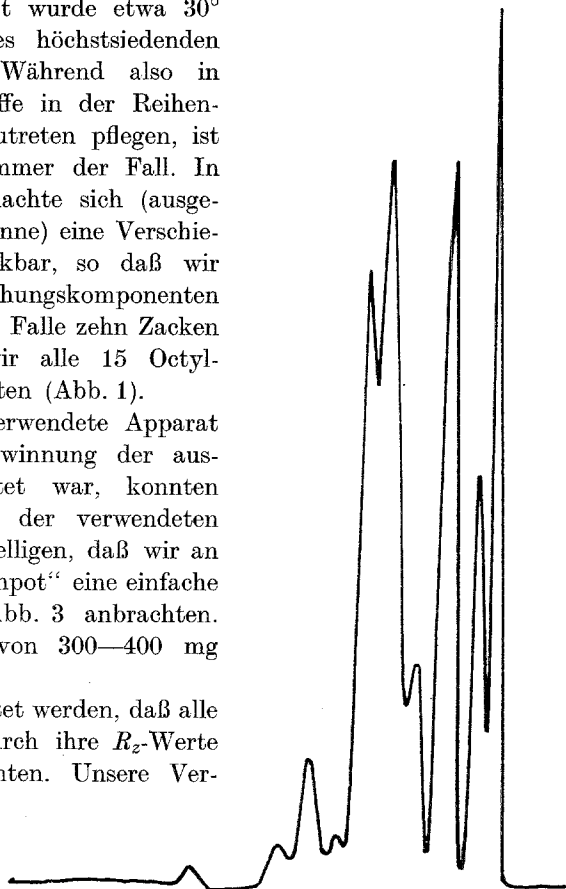


Abb. 1. Trennung von 15 Octylalkoholen an Polyäthylenglykol, Säulentemp. 163° , N_2 mit 1 l/Stde.

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 geregelt wird. Die verwendeten Säulen haben

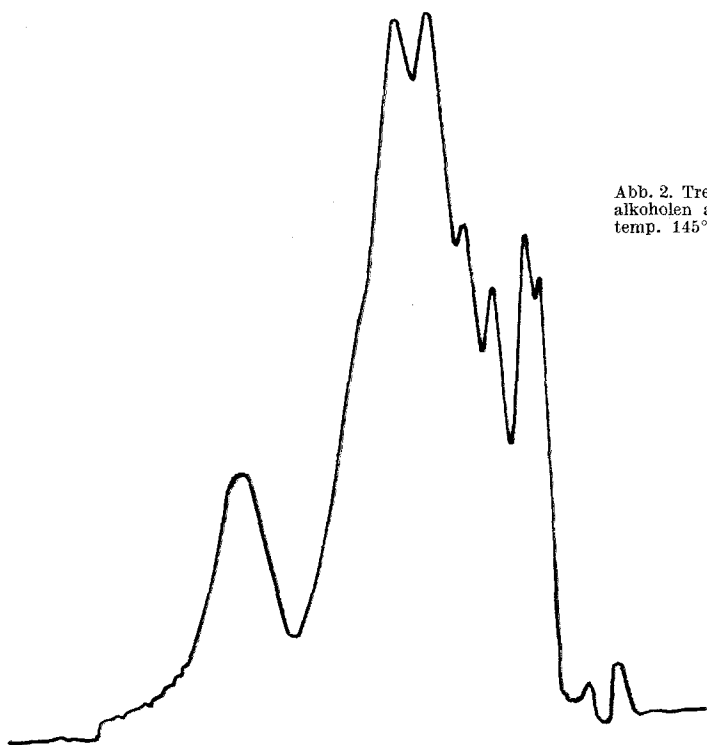


Abb. 2. Trennung von 15 Octylalkoholen an Ricinusöl, Säulentemp. 145°, N₂ mit 1,3 l/Stde.

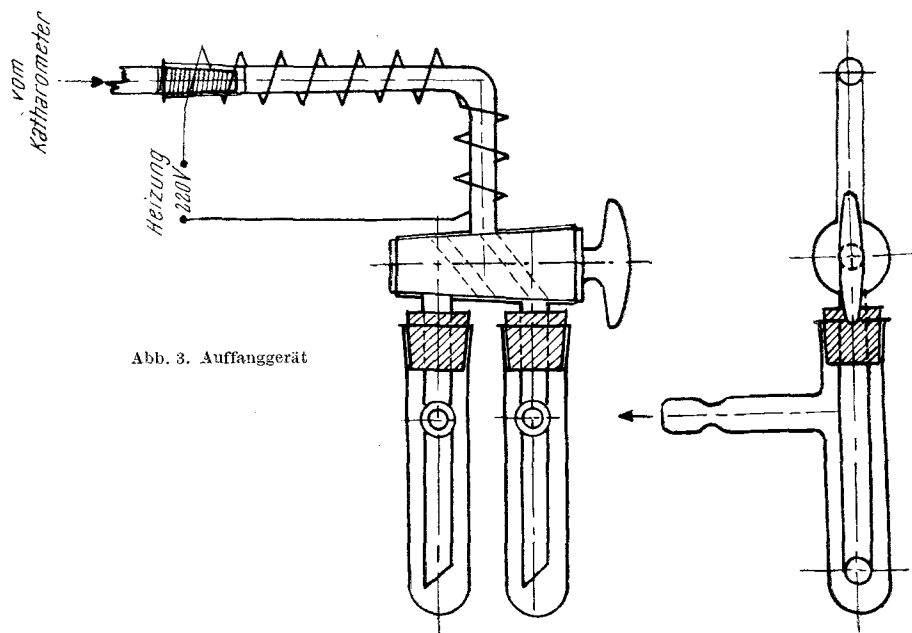


Abb. 3. Auffanggerät

bei einem Innendurchmesser von 8 mm eine Länge von 182 cm. Der Vorschub der Schreiberrolle betrug 6"/Stde. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

Die Imprägnierung des Trägers (Celit 545) mit Polyäthylenglykol (Carbowax 300, das durch Destillation von den unter 200°/2 Torr siedenden Bestandteilen befreit worden war) bzw. Ricinusöl bzw. Lanolin wurde, wie in unserer 1. Mitt. beschrieben¹, durchgeführt.

Die Polyäthylenglykol-kolonne bewährte sich hier am besten. Sie trennte bei 163° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/Stde. alle Paare von Octylalkoholen, ausgenommen II von IV und VIII von XIII, mindestens so, daß zwei Stoffe nachweisbar waren; im Gemisch von I, II, III, V, VI und VII waren alle sechs Octylalkohole erkennbar, Zumischen von IV gab aber keine weitere Schulter mehr.

Weniger gut waren die Trennungen mit der Ricinusölkolonne, ebenfalls bei 163° und 1 l/Stde. Hier ließen sich z. B. V und IX bei gleichen Mengen nicht mehr trennen. XI, XII, XIV und XV gaben vier Zacken, Zufügen von IX ließ keine neue Schulter oder Zacke entstehen. Dagegen ließen sich wieder I, II, III, V, VI und VII nebeneinander nachweisen; V, VIII, XI und XII gaben 3 Zacken, wobei VIII von XII nicht getrennt wurde. Ein Beispiel einer Trennung an dieser Kolonne (bei welchem allerdings bei 145° mit 1,3 l/Stde. gearbeitet wurde), bietet Abb. 2; alle 15 Alkohole zeigen sich als 9 Zacken und 1 Schulter, also mit 10 erkennbaren Komponenten an.

An der Lanolinkolonne (162°, 1 l/Stde.) gaben z. B. XI, XIV und XV 3 Zacken, VIII eine 4. und V eine 5. Zacke. Dagegen fielen XII mit XIV und VI mit V zusammen, waren also in diesen Gemischen nicht nachweisbar.