

Anwendung des „Startlinienverfahrens“ auf die Gas-chromatographie

Von

F. Kuffner* und Eleonore Fiedler¹

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. April 1964)

Das Prinzip, vor Durchführung eines (Papier-) Chromatogrammes Verbindungen durch Umsetzung ihrer funktionellen Gruppen selektiv im vorliegenden Gemisch zu verändern und dann ohne Reinigungsoperationen zu chromatographieren, läßt sich auch in der Gas-chromatographie benutzen. In einem Gemisch aus Alkoholen, Estern und Acetalen können sauer die Acetale selektiv gespalten werden, alkalisch die Ester. Die Spaltstücke treten neben den nicht angegriffenen Bestandteilen des Gemisches im Gas-chromatogramm auf.

Je höher man den apparativen Aufwand treibt, desto bessere Ergebnisse kann man füglich erhalten; davon wird insbesondere in der an sich schon so leistungsfähigen Gas-chromatographie Gebrauch gemacht, bei der mit temperaturprogrammierten Kolonnen Gemische von Verbindungen mit relativ weit auseinander liegenden Siedepunkten aufgetrennt werden können, und nach Isolierung der erhaltenen Fraktionen infrarotspektroskopische oder massenspektrometrische Mikro-identifizierungen möglich sind.

Wir haben deshalb gezögert, über Untersuchungen zu berichten, welche wir vor einigen Jahren mit ganz einfachen Mitteln durchgeführt haben. Es scheint uns aber doch zweckmäßig, die Grenzen, welche einfache Ausrüstungen setzen, durch Verfeinerung der Methodik zu kompensieren: Es läßt sich ein so erarbeitetes Prinzip dann oft mit Vorteil auch bei komplizierterer Ausrüstung an geeigneter Stelle einsetzen.

* Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Vgl. Dissertation *Eleonore Fiedler*, Universität Wien (1961).

Vor einigen Jahren haben wir² gezeigt, daß man auf der Startlinie eines Papierchromatogrammes mit der dort aufgetragenen geringen Gemischmenge chemische Reaktionen durchführen kann (z. B. O- und N-Acetylierung, Kupplung mit Diazoniumverbindungen); läßt man dann so behandelte Gemische neben unbehandeltem Gemisch laufen, so sieht man am Verschwinden von Flecken und an Farbreaktionen neu auftretender Flecken, welche Bestandteile des Gemisches entsprechend reaktionsfähige Gruppen enthalten. Dies kann man zwar oft auch durch geeignete Wahl der Sprühreagentien ermitteln, doch sind außerdem zusätzliche Trennungen vorher zusammenfallender Flecke möglich — kurz, die „Startlinienreaktionen“ haben mancherlei Informations- und Separationswert.

Wir gingen daher daran zu untersuchen, ob man auch in der Gas-chromatographie gewisse Komponenten der zu prüfenden Gemische einer Reaktion unterwerfen und dann — ohne Isolierung der einzelnen Reaktionsprodukte — eine chromatographische Trennung anschließen kann.

Als einfaches Beispiel haben wir ein Gemisch von Estern, Acetalen und Alkoholen herangezogen, von welchem die Ester alkalisch leicht verseifbar, gegen Säure dagegen relativ beständig sind, während sich die Acetale gerade umgekehrt verhalten und die Alkohole beiden Angriffen widerstehen.

Im Anschluß an unsere Arbeiten³ über die Trennung isomerer Alkohole (der C₅- und der C₈-Reihe) haben wir zunächst die Trennung einiger niederer Alkohole (C₁ ... C₅) studiert und dabei gefunden, daß sich besser als andere übliche Säulenfüllungen wieder Ricinusöl oder Lanolin zur Trennung homologer und isomerer Alkohole eignen. Diese Füllungen trennten auch eine Anzahl der von uns benutzten Essigsäureester und Acetale (des Form-, Acet- und n-Butyraldehyds) befriedigend voneinander, wobei wir auf eine quantitative Trennung schon deshalb verzichteten, weil unser Apparat (Griffin & George, Mk II) keine Temperaturprogrammierung aufwies, und es uns ja hier um das Prinzipielle ging.

Die alkalische Behandlung eines Gemisches von Estern und Acetalen gab neben dem K-Salz, das abgetrennt wurde, die Peaks der den Estern entsprechenden Alkohole; bei saurer Hydrolyse fanden sich der aus den Acetalen entstandene Aldehyd, unverändert die Ester, ferner alle zu erwartenden Alkohole. Sogar über die relativen Geschwindigkeiten der Spaltreaktion konnten Aussagen gemacht werden.

Einzelheiten finden sich im Experimentellen Teil¹.

² F. Kuffner und Th. Kirchenmayer, Mh. Chem. **92**, 701, 775 (1961); Th. Kirchenmayer und F. Kuffner, Mh. Chem. **93**, 1237 (1962). In der ersten Mitt. soll es auf S. 704 zweimal heißen 8:1:10 (nicht 10:1:8).

³ F. Kuffner und D. Kallina, Mh. Chem. **90**, 463 (1959); D. Kallina und F. Kuffner, l. c. **91**, 289 (1960).

Unseren verwandt sind Methoden von *Bassette* und *Whitnah*⁴, welche ihre Proben vor und nach einer chemischen Behandlung der Gaschromatographie unterwerfen; durch die chemische Behandlung (ohne weitere Isolierungsschritte) werden dem Gemisch Komponenten mit bestimmten funktionellen Gruppen (z. B. Carbonyl) entzogen, indem sich nicht flüchtige Derivate bilden. Aus dem Fehlen bestimmter Peaks nach der chemischen Behandlung kann auf die funktionelle Gruppe der fehlenden Stoffe geschlossen werden.

In der Dünnschichtchromatographie haben *Mathis* und *Ourisson*⁵ Komponenten eines Gemisches in Derivate übergeführt und dann — ohne Trennoperation — das veränderte Gemisch chromatographiert.

Schließlich haben *Spiteller* und *Spiteller-Friedmann*⁶ rohe Reaktionsgemische der Massenspektrometrie unterworfen.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Alkohole waren gute Handelsware, ebenso die Ester.

Die meisten Acetale haben wir nach bekannten Verfahren selbst dargestellt; ihre Siedepunkte stimmten mit Literaturangaben gut überein, ebenso die Brechungsindizes. n-Butyraldehyd-diäthyl-acetal zeigte $n_D^{18} = 1,3985$, Acetaldehyd-äthyl-isoamylacetal $n_D^{18} = 1,4039$.

Die Acetale wurden nach *Vogel*⁷ durch Behandlung mit H_2O_2 , dann mit Na_2CO_3 -Lösung gereinigt und mit metallischem Na getrocknet.

Zur Synthese des (rac.) *Acetaldehyd-äthyl-n-butylacetals* gingen wir vom Vinyl-äthyläther aus, zu dem wir ein Gemisch der ber. Menge 1-Butanol mit 2 Tropfen konz. HCl unter zeitweiligem Erwärmen auf 35° zutropfen ließen, wobei Rückfluß eintrat. Zur Aufarbeitung wurde mit K_2CO_3 entsäuert, filtriert und destilliert. Die drei erhaltenen Fraktionen wurden mit Na-Draht getrocknet und redestilliert; das gemischte Acetal ging (nach dem symmetrischen Diäthylacetal) bei 146—147° über, gefolgt vom symmetrischen Di-n-butylacetal (Sdp. 180—185°). Es tritt also offensichtlich Disproportionierung in nicht unerheblichem Ausmaße ein; wir erhielten etwas über 30% an gemischtem Acetal.

Ganz analog wurde das (rac.) *Acetaldehyd-äthyl-isoamyl-acetal* dargestellt; Ausb. 24% d. Th.

Die Imprägnierung des Celits 545 (*Johns-Manville*), der durch Sieben auf eine Korngröße von 300...500 μ gebracht wurde, erfolgte durch Zufügen einer Lösung der stationären Phase in nicht zu viel Äther; man ließ dann das Lösungsmittel nach Aufbreiten in einer großen Petrischale verdunsten.

Zum Füllen der Trennsäule wurde die Säule in Gummi gelagert und mittels eines Vibromischers geschüttelt, während das imprägnierte Trägermaterial portionenweise eingetragen wurde.

⁴ R. Bassette und C. H. Whitnah, *Analyt. Chem.* **32**, 1098 (1960); R. Bassette, S. Özeris und C. H. Whitnah, *l. c.* **34**, 1540 (1962).

⁵ C. Mathis und G. Ourisson, *J. Chromatogr.* **12**, 94 (1963).

⁶ G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Mh. Chem.* **94**, 781 (1963).

⁷ A. I. Vogel, *Textbook of Pract. org. chem.*, 3. Aufl., S. 327 (1956).

Ricinusöl und Lanolin, die sich als stationäre Phase besser bewährten als Di-nonylphthalat*, Hochvakuumöl F (Leybold), Polyäthylenglykol und Polyäthylenglykolmethyläther ($n = 8 \dots 9$), wurden bei 2 Torr und 150° von flüchtigen Anteilen befreit und in einem Mengenverhältnis 20 : 100 (zum Celit) eingesetzt.

Die verwendeten Alkohole (Methanol, Äthanol, Propyl- und Isopropylalkohol, die 4 Butylalkohole, n- und Isoamylalkohol) haben Siedepunkte, die zwischen 65° und 138° liegen.

Als Ester verwendeten wir Essigsäure-äthyl-, -isopropyl- und -n-butyl-ester, welche ein ähnliches Intervall der Siedepunkte aufweisen.

Etwas höher liegen die Siedepunkte der verwendeten Acetale: Formaldehyd-diäthyl-, -di-n-propyl- und -diisopropyl-acetal, Acetaldehyd-diäthyl-, -di-n-propyl-, -diisopropyl-, Butyraldehyd-diäthyl-acetal und die oben genannten gemischten Acetale.

Die Ricinusölkolonne trennte bei 65° die 10 Alkohole je nach dem Mischungsverhältnis besser oder schlechter, auch das Gemisch der Ester mit den Acetalen gab fast die erwartete Anzahl von Peaks; am schwersten trennbar sind (bei 65°) Essigester von Formaldehyd-diäthylacetal, Acetaldehyd-n-propylacetal von Butyraldehyd-diäthylacetal, Formaldehyd-di-n-propylacetal von n-Butylacetal. Gerade für solche Paare von Ester mit Acetal ist unsere „Startreaktion“ von Interesse.

Noch etwas günstigere Trennungsfähigkeit zeigte die Lanolinkolonne (bei 100°). Als Trägergas diente N_2 (3 l/Stde.).

Versuche zur selektiven Umsetzung

An der Ricinusölkolonne arbeiteten wir mit zwei Estern (Isopropyl- und n-Butylacetal) und drei Acetalen (Acetaldehyd-diisopropylacetal und Acetaldehyd-äthyl-n-butyl- bzw. -isoamylacetal), welche sich (in etwa gleichen Mengen miteinander gemischt) sehr gut trennten.

Für die saure Verseifung wurden zu 5 ml des Gemisches 0,5 ml 2n-HCl hinzugefügt, kräftig durchgeschüttelt und nach 1, 2, 6 und 24 Stdn. an der Ricinusölkolonne chromatographiert. Schon nach einer Stunde war Acetaldehyd nachweisbar, ebenso Isopropylalkohol. Nach 2 Stdn. waren Äthylalkohol, n-Butanol und Isoamylalkohol nachweisbar, nach 6 Stdn. waren die Konzentrationen der Acetale auf etwa die Hälfte reduziert, die der Ester unverändert.

Ganz ähnliche Befunde zeigten sich (bei 100°) an der Lanolinsäule; die saure Spaltung der Acetale tritt also schon bei Raumtemperatur deutlich in Erscheinung.

Für die Spaltung der Ester wurde die zu analysierende Probe der zwei Ester und drei Acetale mit einem kleinen Überschuß methanol. KOH in eine Glasphiole eingeschmolzen und in einem Wasserbade 2 Stdn. auf $70 \dots 80^\circ$ erhitzt. Die von dem ausgeschiedenen Kaliumacetat abpipettierte Flüssigkeit enthielt, wie an der Ricinusöl- (bei 65°) und an der Lanolinkolonne (bei 100°) gezeigt werden konnte, keine Ester mehr. Die Säure war als Salz entfernt worden, die durch Spaltung der Ester entstandenen Alkohole traten im Gas-chromatogramm reichlich auf, ebenso Wasser und das Solvens.

* Nonyl = 3,3,5-Trimethylhexyl.