

- ¹ a) I. YAMAZAKI, M. S. MASON, and L. H. PIETTE, *Biochem. biophysic. Res. Commun.* **1**, 336 [1959]; b) I. YAMAZAKI, M. S. MASON, and L. H. PIETTE, *J. biol. Chemistry* **235**, 2444 [1960]; c) I. YAMAZAKI and L. H. PIETTE, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] **50**, 62 [1961]; d) C. LAGERCRANTZ, *Acta chem. scand.* **18**, 562 [1965]; e) H. KLUGE, R. RASCH, B. BRUX u. H. FRUNDER, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] **141**, 260 [1967]; f) N. F. BARR u. C. G. KING, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 303 [1956]; g) D. M. H. KERN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1011 [1954].
- ² B. H. J. BIELSKI u. A. O. ALLEN, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3793 [1970].
- ³ B. H. J. BIELSKI, D. A. COMSTOCK u. R. A. BOWEN, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 5624 [1971].
- ⁴ G. BECK, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* [1969], 361; A. HENGLEIN, W. SCHNABEL u. J. WENDENBURG, *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- ⁵ M. SCHÖNESHÖFER, G. BECK u. A. HENGLEIN, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **74**, 1011 [1970].
- ⁶ G. E. ADAMS, J. W. BOAG, J. CURRANT, and B. D. MICHAEL, in: *Pulse Radiolysis*, herausgegeben von M. EBERT, J. P. KEENE, R. J. SWALLOW u. J. H. BAXENDALE, p. 131, Academic Press, London 1965.
- ⁷ J. RABANI, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 868 [1962].
- ⁸ H. OGURA, M. MURATA, and M. KONDO, *Radioisotopes* **19**, 29 [1970].
- ⁹ K.-D. ASMUS, A. WIGGER u. A. HENGLEIN, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **70**, 862 [1966].
- ¹⁰ F. ARNDT u. B. EISTERT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68**, 1570 [1935].
- ¹¹ H. v. EULER u. B. EISTERT, *Chemie und Biochemie der Reduktone*, S. 211, Enke-Verlag, Stuttgart 1957.
- ¹² T. W. BIRCH u. L. J. HARRIS, *Biochem. J.* **27**, 595 [1933].
- ¹³ J. LILIE u. A. HENGLEIN, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **74**, 388 [1970].
- ¹⁴ J. LILIE, G. BECK u. A. HENGLEIN, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **72**, 529 [1968].

Das Erkennen von Zersetzungen aus Gas-Chromatogrammen

Gas-chromatographische Untersuchung der thermischen Fragmentierung von Acylmalonsäurediäthylestern

Gas Chromatographic Investigation of the Thermal Cleavage of Diethyl Acylmalonate

The Recognition of Decompositions Occuring during Gas Chromatography

HEINRICH BINDER * und KARL GROKE

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Vorstand: Prof. Dr. E. ZIEGLER

(Z. Naturforsch. **27 b**, 659—662 [1972]; eingegangen am 24. Januar 1972, revidiert am 10. März 1972)

Gas-Chromatographie, Thermische Fragmentierung, Acylmalonester

Diethyl acylmalonates are decomposed during gas chromatographic analysis in the metallic injection port and metallic column. Qualitative and quantitative determination of the volatile fragments demonstrates different modes of cleavage. These fragments can be identified as: ethene, carbon dioxide, a methyl ketone, a β -keto acid ethyl ester, ethanol, diethyl malonate and a monocarboxylic ethyl ester.

Nach unseren Befunden kann man Malonester mit jeweils einer Acyl- und Alkylgruppe am α -C-Atom ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen¹, Malonester mit nur einer Acylgruppe hingegen in Ganzglasapparaturen bei entsprechend kurzen Verweilzeiten² gas-chromatographieren. Bringt man Acetyl-, Propionyl-, Isobutyryl-, *n*-Butyryl- und Valerylmalonsäurediäthylester in Kontakt mit Metall und Trägermaterialien wie Chromosorb, so werden sie in der Hitze in mehrere, meist gas-chromatographisch er-

faßbare Bruchstücke zerlegt. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung dieser Spaltprodukte sowie eine Diskussion ihrer Bildung sind Gegenstand dieser Arbeit.

Zunächst sollen schematisch gezeichnete Chromatogramme die verschiedenen Arten von Zersetzungen zeigen.

Abb. 1 a. Eine Substanz zersetzt sich durch den Kontakt mit dem Einspritzblock augenblicklich und quantitativ. Werden die Bruchstücke nicht aufgetrennt oder

Sonderdruckanforderungen an Dr. HEINRICH BINDER, Institut für Organische Chemie der Universität, A-8010 Graz, Heinrichstr. 28, Österreich.

* Herrn Prof. Dr. E. ZIEGLER in Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet.

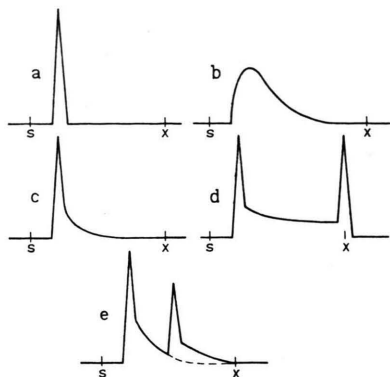


Abb. 1. Schematische Chromatogramme zersetzlicher Substanzen. S = Start, X = Retentionszeit der Substanz, wenn sie sich nicht quantitativ zersetzen würde.

gelangt nur ein einziges in den Detektor, so erhält man einen scharfen Peak. Sich nicht zersetzende Substanzen liefern Chromatogramme gleichen Aussehens.

b. Die Substanz passiert den Einspritzblock unzerlegt, wird jedoch beim Kontakt mit dem Säulenmaterial langsam und quantitativ in leichter flüchtige Bestandteile gespalten.

c. Die Substanz zersetzt sich zu einem Teil im Einspritzblock, der Rest wird in der Trennsäule völlig gespalten. Führen beide Vorgänge zum selben Endprodukt, so sind der scharfe Peak und das anschließende Tailing von der selben Substanz verursacht.

d. Die Substanz wird teilweise im Einspritzblock und auch teilweise in der Säule gespalten, ein Rest gelangt unverändert in den Detektor. Nach dem von der unzerlegten Substanz erzeugten Peak wird sofort die Basislinie erreicht, was immer dann der Fall ist, wenn nur Spaltstücke mit kürzerer Retentionszeit gebildet werden.

e. Die Zersetzung erfolgt wie bei c., der Detektor zeigt aber zwei Spaltstücke an. Beide liefern scharfe Peaks, entsprechend der im Einspritzblock augenblicklich abgespaltenen Mengen. Nach dem Peak mit der längeren Retentionszeit ist das Tailing „nach oben“ versetzt, da sich jetzt die durch die Zersetzung in der Säule verursachten Nulllinienverschiebungen addieren.

Das Chromatogramm des Propionylmalonesters (Abb. 2) — charakteristisch für die ganze Substanzklasse — läßt sich an Hand der für Abb. 1 e. besprochenen Vorgänge erklären: Ein Teil des dosierten Acylmalonesters wird durch den Kontakt mit dem heißen Metalleinspritzblock schlagartig fragmentiert; aus diesem Prozeß resultieren die scharfen Peaks 1, 2 und 3. Der Rest der Probe gelangt in die Metalltrennsäule, wo eine langsame kontinuierliche Zersetzung, erkennbar als Tailing, stattfindet. So wird

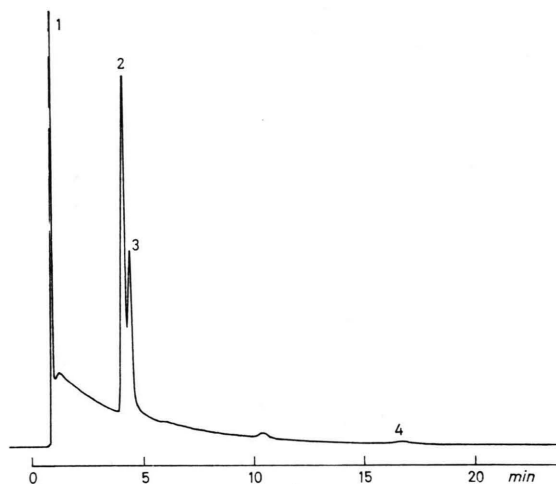


Abb. 2. Chromatogramm von Propionylmalonsäurediäthylester. Probenvolumen 0,1 μ l; Einspritzblocktemperatur 280 °C, Ofentemperatur 150 °C; gepackte Stahlsäule Durchmesser 0,3 cm, Länge 200 cm; Säulenfüllung 15% Carbowax 20 M auf Chromosorb W; Trägergas 32 ml/min N_2 ; Fraktometer F6 der Firma Perkin-Elmer mit Flammenionisationsdetektor. Bezeichnung der Peaks: 1 = mehrere niedrigsiedende Substanzen, siehe Abb. 4, 2 = Propionylessigester, 3 = Malonsäurediäthylester, 4 = Propionylmalonsäurediäthylester.

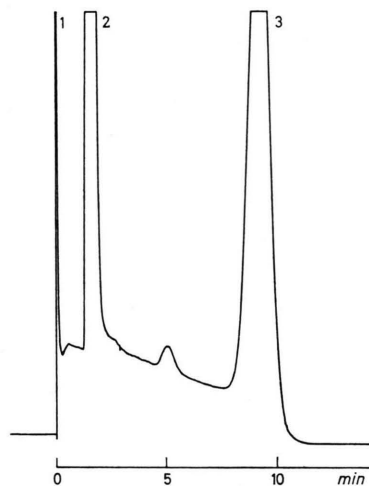


Abb. 3. Chromatogramm von Propionylmalonsäurediäthylester. Probenvolumen 0,3 μ l; Ofentemperatur 130 °C; gepackte Glassäule Durchmesser 0,4 cm, Länge 40 cm; Trägergas 25 ml/min N_2 . Übrige Bedingungen wie bei Abb. 2. Bezeichnung der Peaks: 1 = mehrere niedrigsiedende Substanzen, siehe Abb. 4, 2 = Propionylessigester und Malonsäurediäthylester, 3 = Propionylmalonsäurediäthylester.

z. B. das im Einspritzblock gebildete Äthanol dem unzerlegten Acylmalonester vorauslaufen und einen scharfen Peak erzeugen. Danach ist die Elution von

Äthanol noch nicht beendet, denn der Acylmalonester unterliegt in der Säule ebenfalls einer Zersetzung. Das aus diesem Sekundärvorgang stammende Äthanol wird im Anschluß an das im Einspritzblock gebildete laufend eluiert werden, solange noch Acylmalonester in der Säule ist.

Wie zu erwarten, bewirkt ein Verkürzen der Trennsäule ein Eluieren von unzersetztem Propionylmalonester (Abb. 3). Peak 1 in Abb. 2 bzw. Abb. 3 läßt sich bei tieferen Säulentemperaturen in mehrere Komponenten auftrennen, wie am Beispiel des Butyrylmalonsäurediäthylesters gezeigt wird (Abb. 4). Neben Äthanol findet man Pentanon-2 und einen Äthylester, dessen Säurekomponente aus der Acylgruppe des Acylmalonesters stammt. Beachtenswert ist, daß der Peak des Äthanols und Pentanons-2 das schon erwähnte Tailing zeigen, der Peak des Buttersäureäthylesters aber nicht. Dieses

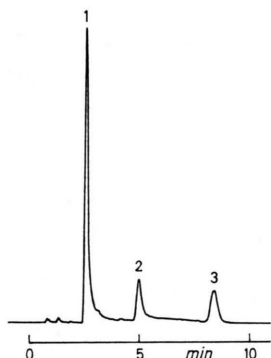
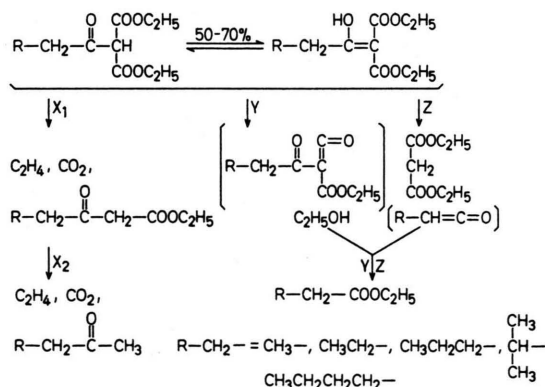


Abb. 4. Chromatogramm von Butyrylmalonsäurediäthylester. Auftrennung der niedrigsiedenden Substanzen, entspricht Peak 1 in Abb. 2 und 3. Ofentemperatur 70 °C; übrige Bedingungen wie bei Abb. 2. Bezeichnung der Peaks: 1 = Äthanol, 2 = Pentanon-2, 3 = Buttersäurediäthylester.

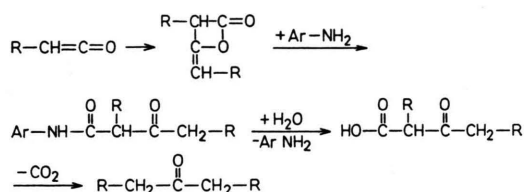


Formelschema 1. Zerfallsmöglichkeiten der Acylmalonsäure-diäthylester. Die Verbindungen in Klammer sind auf gas-chromatographischen Weg nicht bestimmt worden.

Tailing ist aufgrund der niedrigeren Säulentemperatur, die eine langsamere Zersetzung bewirkt, schwächer als in Abbn. 2 und 2. Das Fehlen eines Tailing zeigt, daß eine Substanz nur während des Einspritzvorganges entsteht; der Buttersäureäthylester, für dessen Bildung Äthanol und Äthylketen (siehe Formelschema 1) erforderlich sind, wird also bei tieferen Temperaturen in der Trennsäule nicht nennenswert nachgeliefert.

Identifizierung und Entstehungsmöglichkeiten der Spaltstücke

Mit Ausnahme von Acylketenester und Keten sind alle im Formelschema 1 aufgezeigten Reaktionsprodukte gas-chromatographisch zu identifizieren. Für den nach Weg Y gebildeten Acylketenester kann eine Polymerisation angenommen werden. Zum Nachweis des nach Weg Z gebildeten Ketens ist die IR-Spektroskopie heranzuziehen. In einer geheizten Gasküvette befinden sich Stahlspäne bei 250 °C. In Nachahmung des Einspritzvorganges beim Gas-Chromatographen werden nun einige μl Acylmalonester an diesen Stahlspänen verdampft bzw. zersetzt. Im Dampfraum sind nun die für Keten spezifischen Banden bei 2360 und 2296 K^{-1} zu messen, auch läßt sich bei diesem Versuch das Entstehen von CO_2 infrarotspektroskopisch bestätigen. Ein indirekter gas-chromatographischer Nachweis der Ketenbildung ist auf folgendem Weg (Formelschema 2) möglich. Zu diesem Zweck werden einige μl Acyl-



Formelschema 2. R- = siehe Formelschema 1.

malonester in kleinen Portionen in den Einspritzblock des Gas-Chromatographen bei 280 °C eingespritzt und zersetzt. An Stelle der Trennsäule befindet sich eine auf -20 °C gekühlte 3 m lange Stahlkapillare, deren Wand mit Anilin benetzt ist. Das jeweilige gebildete Keten dimerisiert teilweise, kondensiert in der Kapillare und reagiert mit Anilin. Nach Eluieren des Anilinfilmes mit wenig Lösungsmittel und Versetzen mit etwas Wasser kann

das entsprechende symmetrische Keton gas-chromatographisch nachgewiesen werden. Der Acetylmalonester ist für diese Beweisführung ungeeignet, da das in diesem Fall entstehende Aceton auch durch Abspalten beider Estergruppen (Formelschema 1, Weg X) gebildet wird. Bei der Identifizierung des auf Weg YZ gebildeten Carbonsäureesters ist zu beachten, daß eben dieser Ester bei der Verwendung von Natriumäthylat zur Kondensation von Malonester mit Acylchlorid immer als Nebenprodukt entsteht. Kondensation in Gegenwart von Natriumhydrid schaltet diese Fehlerquelle aus, gleichzeitig erzielt man dabei eine Verbesserung der Ausbeute¹. Wesentlich anders als die bisher beschriebenen Acylmalonester verhält sich der Benzoylmalonsäurediäthylester, bei dessen Zersetzung als Hauptprodukt Acetophenon, Äthylen und CO₂ – neben wenig Äthanol und Malonsäurediäthylester – entsteht. Es findet hier ein bevorzugter Zerfall nach Weg X statt. Auch der entsprechende β -Ketocarbonsäureester, nämlich Benzoylessigsäurediäthylester, wird nicht gefunden, da letzterer bei einer Thermolyse quantitativ in Acetophenon, Äthylen und CO₂ zerfällt.

Quantitative Bestimmungen

Von den im Einspritzblock gebildeten Spaltprodukten gelangen β -Ketocarbonsäurediäthylester, Methylketon, Äthanol, Malonester und Carbonsäurediäthylester als gut auswertbare Peaks in den Detektor, sie lassen sich alle quantitativ mit Hilfe innerer Standards bestimmen. Alle in Tab. 1 angeführten Werte sind am Fraktometer F6 bei einer Einspritzblocktemperatur von 280 °C erarbeitet worden, sie

sind untereinander vergleichbar und zeigen die Zunahme der Beständigkeit mit länger werdender Kette im Acylrest. Die relative Standardabweichung⁴ beträgt 0,71%; dies erscheint für eine gas-chromatographische Analyse zu hoch, ist aber aus den komplexen Vorgängen im Einspritzblock zu erklären. Ein Einfluß der Einspritzblocktemperatur im Bereich von 240–320 °C ist unter Berücksichtigung des Streubereiches nur für das Mengenverhältnis von β -Ketosäureester zu Methylketon im geringen Maß festzustellen.

Aus diesen Analysenwerten ist der Anteil der im Formelschema 1 aufgezeigten Zerfallswege am Gesamtprozeß zu berechnen; es zerfällt Acetylmalonester z. B. zu 2,5% nach Weg Y, berechnet über die ermittelte Alkoholmenge.

Weg	bestimmt über Spaltstück	entspricht % AME	VME
X ₁	β -Ketosäureester	12,1	2,9
X ₁ X ₂	Methylketon	0,7	0,7
Y	Äthanol	2,5	6,1
Z	Malonester	24,9	14,5
YZ	Carbonsäureester	0,2	0,3
Summe = Ges.-Zerfall im Einspritzblock		40,4	24,5

Tab. 1. Prozentueller Anteil der parallel ablaufenden Reaktionen am Gesamtzerfall im Einspritzblock, berechnet für Acetyl- (AME) und Valerylmalonester (VME).

Von den nicht in Tab. 1 aufgeführten Spaltprodukten wird CO₂ in einer dem β -Ketocarbonsäureester und Methylketon entsprechenden, Äthylen dagegen immer in zu geringer Menge gefunden.

¹ H. BINDER u. K. GROKE, J. Chromatogr. [Amsterdam] **47**, 479 [1970].

² H. BINDER u. K. GROKE, J. Chromatogr. [Amsterdam] **37**, 108 [1968].

³ E. ZIEGLER u. H. STERK, Mh. Chem. **98**, 1104 [1967].

⁴ O. G. KOCH u. G. A. KOCH-DEDIC, Handbuch der Spurenanalyse, S. 119, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1964.