

Bestimmung der Siedepunkte von 1,2-Alkenoxiden mit Hilfe der Gaschromatographie

J. VOJTKO, M. HRUŠOVSKÝ und K. FANČOVIČ

*Institut für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1*

Eingegangen am 12. September 1968

In revidierter Form am 2. Juli 1969

Es wurden die Siedepunkte bisher nicht hergestellter 1,2-Alkenoxide bestimmt, u. zw. des 1,2-Nonenoxids und des 1,2-Undecenoxids, unter Zuhilfenahme der Gaschromatographie. Die Siedepunkte wurden aus einem Gemisch der homologen Reihe von 1,2-Alkenoxiden auf der Grundlage der linearen Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus des Wertes der Retentionskenngröße und dem Siedepunkt ermittelt.

Boiling points of 1,2-alkene oxides, hitherto unknown, were determined by means of gas chromatography. The boiling point of 1,2-nonene oxide was found to be 188.0°C at 760 Torr and 56.0°C at 5 Torr, that of 1,2-undecene oxide 220.6°C at 760 Torr and 88.7°C at 5 Torr. Boiling points were established from the elution data of 1,2-alkene oxides mixture based upon the linear dependence between logarithm of the elution datum and the boiling point.

Durch Einwirkung von Peressigsäure auf höhere 1-Alkene entstehen als Hauptprodukt 1,2-Alkenoxide [1], die sich aus dem Reaktionsgemisch durch Rektifikation gewinnen lassen. Bei der Verarbeitung der Fraktion C_6-C_{14} der 1-Alkene bildet sich auch der bisher nicht hergestellte 1,2-Nonenoxid und 1,2-Undecenoxid, deren Siedepunkte nicht bekannt sind.

Aus der Literatur ist zu entnehmen, daß zwischen dem Logarithmus des Wertes der Retentionskenngröße (ob dies nun das Retentionsvolumen oder die Retentionszeit ist) und dem Siedepunkt der Verbindungen aus der homologen Reihe eine lineare Beziehung besteht, wie dies in ihren Arbeiten *Adlard* [2] (für *n*-Paraffine, *n*-Alkohole, *n*-Alkylketone, *n*-Alkylester), *Grant* und *Vaughan* [3] (für *n*-Paraffine, Alkylbenzole) sowie auch mehrere andere Autoren [4, 5] nachgewiesen haben.

In der vorliegenden Arbeit haben wir auf Grund der gemessenen Retentionskenngrößen eines Gemisches von hergestellten 1,2-Alkenoxiden den Versuch unternommen, die Siedepunkte von bisher nicht identifizierten 1,2-Alkenoxiden (1,2-Nonenoxid, 1,2-Undecenoxid) zwecks Definierens der Bedingungen deren Isolierung zu bestimmen.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Apiezon M, *Chezasorb* (Chemische Werke, Záluží u Mostu, Böhmen), *n*-Hexan p. a., Elektrolytwasserstoff, Glühlampenstickstoff.

Ein Gemisch von 1,2-Alkenoxiden, enthaltend 1,2-Hexenoxid, 1,2-Heptenoxid, 1,2-Octenoxid, 1,2-Nonenoxid, 1,2-Decenoxid und 1,2-Undecenoxid; hergestellt gemäß [1].

Apparatur und Methode

Es wurde das im Handel befindliche Gerät Chrom II benutzt, das mit einem Flammen-Ionisationsdetektor und mit vier Messing-Trennsäulen in einer Gesamtlänge von 356 cm und mit einem Innendurchmesser von 4 mm versehen ist. Als stationäre Phase diente das nichtpolare *Apiezon M*, aufgetragen in einer Menge von 14% vom Gewicht der Füllung auf das Trägermaterial, das aus *Chezasorb* mit einer Korngröße von 0,2–0,3 mm besteht. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet, mit einem Durchfluß von 20,65 cm³ min⁻¹, die Trennsäulentemperatur betrug 160°C. Die Probe des Gemisches der 1,2-Alkenoxide wurde mittels einer Mikrodosierspritze in die Apparatur eingebracht.

Nach erfolgter Bestimmung der Retentionszeiten wurde für die einzelnen 1,2-Alkenoxide das Funktionsverhältnis $\log t_{\text{rel}} = f(T_k)$ für einen Druck von 760 Torr sowie von 5 Torr konstruiert. Durch die angeführten Punkte wurden mittels der Methode der kleinsten Quadrate Geraden eingetragen und auf Grund der experimentell ermittelten Werte t_{rel} für 1,2-Nonenoxid und 1,2-Undecenoxid wurden durch Berechnung aus der Beziehung $\log t_{\text{rel}} = f(T_k)_{760}$ und $\log t_{\text{rel}} = f(T_k)_5$ deren Siedepunkte bestimmt.

Die Siedepunkte der 1,2-Alkenoxide, die für die Konstruktion der angeführten Funktionsverhältnisse erforderlich sind, wurden, sofern sie nicht bereits aus Literaturangaben bekannt sind, auf der Grundlage des Othmer–Cox-Diagramms [6] erhalten, wo als Bezugsstoff 1-Hepten gewählt wurde, dessen Dampfdruck durch folgende Gleichung [7] dargestellt werden kann:

$$\log P^0 = 6,90069 - \frac{1257,505}{219,179 + t} \quad (1)$$

Die Siedepunkte, die entweder aus der Literatur [1] oder aus dem Othmer–Cox-Diagramm festgestellt wurden, werden in Tabelle 1 festgehalten.

Tabelle 1

Siedepunkte bekannter 1,2-Alkenoxide

Stoff	Fp./760 Torr [°K]	Fp./5 Torr [°K]
1,2-Hexenoxid	391,8	276,0
1,2-Heptenoxid	417,4	293,8
1,2-Octenoxid	440,7	312,9
1,2-Decenoxid	481,2	346,3
1,2-Undecenoxid	525,1	377,7

Ergebnisse

Die experimentell bestimmten relativen Retentionszeiten der 1,2-Alkenoxide auf *Apiezon M* werden in Tabelle 2 behandelt.

Tabelle 2

Retentionskenngrößen von 1,2-Alkenoxiden auf *Apiezon M*

Stoff	Retentions- zeit [min]	Relative Retentions- zeit	$\log t_{\text{rel}}$
1,2-Hexenoxid	2,90	0,0059	—1,2366
1,2-Heptenoxid	6,68	0,133	—0,8762
1,2-Octenoxid	13,16	0,263	—0,5800
1,2-Nonenoxid	25,83	0,517	—0,2865
1,2-Decenoxid	50,00	1,000	0,0000
1,2-Undecenoxid	97,16	1,943	0,2885
1,2-Dodecenoxid	189,05	3,781	0,5776

Aus der Abhängigkeit der Logarithmen der Retentionszeiten von den Siedepunkten der einzelnen 1,2-Alkenoxide, die linear sind, wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate Geraden eingetragen, deren analytische Form durch die Beziehungen (2) und (3) angegeben wird:

$$\log t_{\text{rel}} = 0,01758(T_k)_5 - 6,0736, \quad (2)$$

$$\log t_{\text{rel}} = 0,01351(T_k)_{760} - 6,5180, \quad (3)$$

wo t_{rel} = relative Retentionszeit,

$(T_k)_{760}$ = Siedepunkt des 1,2-Alkenoxids bei 760 Torr,

$(T_k)_5$ = Siedepunkt des 1,2-Alkenoxids bei 5 Torr.

Die relative Retentionszeit wurde auf das 1,2-Decenoxid bezogen. (Die Retentionszeit des 1,2-Decenoxids wurde gewählt als 1.)

Die Beziehungen (2) und (3) wurden in die Form von Inversionsfunktionen angeordnet:

$$(T_k)_5 = 56,88 \log t_{\text{rel}} + 345,5, \quad (4)$$

$$(T_k)_{760} = 74,02 \log t_{\text{rel}} + 482,4, \quad (5)$$

die für die Berechnung des Siedepunkts aus den gemessenen Funktionsverhältnissen t_{rel} geeigneter sind, und aus ihnen wurden die Siedepunkte des 1,2-Nonenoxids und des 1,2-Undecenoxids berechnet (Tabelle 3).

Diskussion

Aus den gemessenen Angaben wird es offenkundig, daß die lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Werte der Retentionskenngrößen und dem Siedepunkt in vollem Maße auch für die homologe Reihe der 1,2-Alkenoxide gültig ist.

Die Messungen wurden auf einer neutralen, nichtpolaren stationären Phase vorgenommen, um so den Einfluß der Polarität, resp. der Acidität auf das Molekül des 1,2-Alkenoxids auszuschließen, dessen dreigliedriger Ring labil ist und bereits entweder durch katalytische Einwirkung von H_3O^+ -Ionen oder thermisch leicht aufgesprengt wird.

Der Wert der Angaben des Siedepunkts bei 760 Torr ist lediglich ein hypothetischer, weil es bei Temperaturen oberhalb 200°C zu einer raschen thermischen De-

Tabelle 3

Gegenüberstellung der berechneten und der experimentell ermittelten Werte
der Siedepunkte einer homologen Reihe von 1,2-Alkenoxiden

Stoff	760 Torr				5 Torr			
	Fp. [°K]		ΔT [°K]	$\frac{\Delta T}{T_{\text{exp.}}} 100$ [%]	Fp. [°K]		ΔT [°K]	$\frac{\Delta T}{T_{\text{exp.}}} 100$ [%]
	$T_{\text{exp.}}$	$T_{\text{ber.}}$	$T_{\text{exp.}} - T_{\text{ber.}}$		$T_{\text{exp.}}$	$T_{\text{ber.}}$	$T_{\text{exp.}} - T_{\text{ber.}}$	
1,2-Hexenoxid	391,8	391,0	+0,8	+0,20	276,0	275,3	+0,7	+0,25
1,2-Heptenoxid	417,4	417,6	—0,2	—0,05	293,8	295,6	—1,8	—0,61
1,2-Octenoxid	440,7	439,5	+1,2	+0,27	312,9	312,5	+0,4	+0,12
1,2-Nonenoxid		461,2				329,2		
1,2-Decenoxid	481,2	482,4	—0,2	—0,25	346,3	345,5	+0,8	+0,23
1,2-Undecenoxid		503,8				361,9		
1,2-Dodecenoxid	525,1	525,2	—0,1	—0,02	377,7	378,3	—0,7	—0,16

struktion des Dreiring-Heterocyclus kommt [1]. Praktische Bedeutung besitzen die berechneten Werte bei 5 Torr.

Die relative Durchschnittsabweichung der gemessenen und berechneten Werte in der Gleichung (2) beträgt 0,27%, in der Gleichung (3) 0,15%, auf Grund dessen angenommen werden kann, daß sich auch der Fehler der Bestimmung der Siedepunkte des 1,2-Nonenoxids und des 1,2-Undecenoxids um diese Werte bewegen wird.

Literatur

1. Fančovič K., *Kandidatur-Dissertation*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1968.
2. Adlard E. R., *Vapour Phase Chromatography* (Ed. D. H. Desty), S. 97. Butterworths, London 1957.
3. Grant D. W., Vaughan G. A., *J. Appl. Chem.* **6**, 145 (1956).
4. Tenney H. M., *Anal. Chem.* **30**, 2 (1958).
5. Littlewood A. B., Phillips C. S. G., Price D. T., *J. Chem. Soc.* **157**, 1480 (1955).
6. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kapalina—pára. (Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf.)* S. 185. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1955.
7. Camin D. L., Rossini F. D., *J. Phys. Chem.* **60**, 1446 (1956).

Übersetzt von K. Ullrich