

Anhang

A-1. Tabellarische Übersicht zu ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von (*R*)-Menthyl-substituierten Phosphor(III)-Verbindungen

Eingehende NMR-Untersuchungen für eine Reihe von Menthyl-Phosphor-Verbindungen in der Literatur geben detailliert Auskunft über die Zugehörigkeit von einzelnen Signalen zu bestimmten Struktureinheiten. Durch Vergleich dieser Daten mit den Spektren der Verbindungen $(\text{men})_2\text{SbCl}$ (**6**), $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{Sb}(\text{men})_2$ (**7**), $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**5**) sowie $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{men})_2$ ^[123] und $(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{SnPh}_3$ ^[123] werden in den nachfolgenden Übersichten (Tab. 6, Tab. 7) Zuordnungen vorgenommen.

Die Zuweisung von Methyl-, Methylen- und Methin-Einheiten erfolgte durch DEPT-Messungen. Weitere Informationen können aus selektiv und Breitband- ^{31}P -entkoppelten ^{13}C -NMR-Untersuchungen entnommen werden. Darüber hinaus können über die Beträge der Kopplungskonstanten einzelne Signalgruppen voneinander unterschieden werden, beispielsweise CH-3 im Vergleich zu CH-1 oder CH₂-2 von CH₂-6 (siehe Tabelle 7).

Die Numerierung der C-Atome innerhalb der (*R*)-Menthylreste ist in der unten links dargestellten Grafik verdeutlicht.

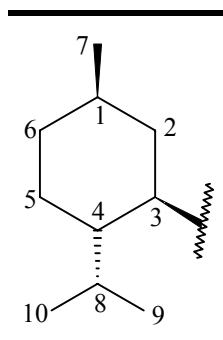


Tabelle 6: Chemische Verschiebung der Signale der Menthyl-C-Atome von (men)RPCl (R = Cl, Alkyl) im Vergleich zu (men)₂SbCl (in Klammern: J_{PC} in Hz)

Verb.	(men)MePCl	(men)EtPCl	(men)PrPCl	(men)BuPCl	(men) ₂ PCl	(men)PCl ₂	(men) ₂ SbCl (6)
MHz	50.3	50.3	50.3	90.5	22.6	90.5	100.6
Solv.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₅ CD ₃	PCl ₃	C ₆ D ₅ CD ₃	C ₆ D ₆
Lit.	[660]	[660]	[660]	[660]	[136]	[661]	-
CH ₃ -9	15.5 (2.0)	15.4 (2.0)	15.3 (2.1)	15.4	15.95	15.51 (2.4)	15.82, 16.08
CH ₃ -10	21.5 (1.0)	21.5 (0.9)	21.5	21.8	22.18	21.23	21.96, 22.03
CH ₃ -7	22.5	22.6	22.6	22.8	23.25	22.36	22.64, 22.68
CH ₂ -5	25.3 (7.0)	25.5 (6.8)	25.4 (6.7)	25.8 (7.7)	25.19 (8.6)	24.02 (6.1)	26.94, 27.02
CH-8	27.8 (21.5)	27.8 (21.2)	27.5 (20.3)	27.9 (27.3)	27.92 (15.5)	28.24 (24.4)	32.75, 33.14
CH-1	33.1 (1.5)	33.8	33.5	33.6	35.02	32.37	35.36, 35.57
CH ₂ -6	33.2 (2.0)	33.3 (1.7)	33.4 (1.2)	35.0	33.43	32.81	35.03, 35.38
CH ₂ -2	34.9 (0.8)	35.0	35.0	37.9	35.18	34.65	37.85, 39.20
CH-3	43.3 (35.0)	42.6 (37.2)	41.0 (34.0)	39.1 (45.0)	40.68 (39.5)	49.42 (53.2)	42.35, 45.88,
CH-4	44.7 (8.6)	44.7 (br)	44.2 (br)	45.2 (17.0)	45.62 (15.5)	44.42 (8.9)	46.06, 47.58

Tabelle 7: Chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Menthyl-C-Atome verschiedener Phosphane des Typs $(\text{men})_2\text{PR}$ [$\text{R} = \text{Me}$, $\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**5**), $\text{CH}_2\text{P}(\text{men})_2$, $\text{CH}_2\text{Sb}(\text{men})_2$ (**7**), CH_2SnPh_3] und im Vergleich zu $(\text{men})\text{PPh}_2$ (in Klammern: J_{PC} in Hz)

Verb.	$(\text{men})_2\text{PMe}$		$(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$ (5)	$(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{men})_2$	$(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{Sb}(\text{men})_2$ (7)		$(\text{men})_2\text{PCH}_2\text{SnPh}_3$		$(\text{men})\text{PPh}_2$	
Lit.	[126]	-	-	[123]	-	-	[123]	[662]		
Solv.	CD_2Cl_2	CDCl_3	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6		
MHz	100.6	100.6	100.6	50.3	100.6	50.3	50.3			
$\text{ECH}_2\text{E}'$	*)		6.3 (19.6)	12.41 (dd, 30.6, 27.0)	11.80 (t, 28.5)	1.88 (39.1)		0.46 (45.6)	0.46 (45.6)	-
CH_3 -9	15.73 (1.0), 15.98	15.17, 15.55	15.26, 15.37	15.56, 15.72	15.80 (2x), 15.88, 15.96		15.68, 16.12	15.67, 16.10	15.5 (1.2)	
CH_3 -10	22.01, 22.34	21.62, 21.99	21.50, 21.73	21.78, 22.39	22.18, 22.20, 22.22, 22.28		21.98, 22.20	21.97, 22.19	21.7	
CH_3 -7	23.06, 23.19	22.78, 22.91	22.78, 22.82	23.00, 23.19	22.90 (2x), 23.12, 23.21		22.99, 23.22	22.98, 23.22	22.6	
CH_2 -5	26.00 (8.8), 26.36 (7.7)	25.24 (9.4), 25.46 (7.3)	25.20 (7.6), 25.78 (8.5)	25.56 (vt, 6.1), 26.28 (vt, 7.9)	25.06 (7.1), 26.33 (8.4)	26.29, 26.87	25.54 (6.3), 26.14 (8.4)	25.52 (6.3), 26.13 (8.4)	25.9 (8.8)	
CH-8	28.00 (22.8), 28.89 (13.4)	27.41 (22.1), 28.43 (12.1)	27.39 (23.6), 27.63 (19.5)	27.70 (vt, 26.1), 28.00 (vt, 22.3)	27.72 (26.4), 28.01 (21.9)	32.09, 34.11, 34.33, 35.69	27.81 (27.1), 27.88 (20.7)	27.60 (6.4)***, 28.07***)	28.5 (20.5)	
CH-1	34.27, 34.45 (4.9)	33.53, 33.72 (5.2)	33.72, 33.90	34.24 (2x)	32.43 (2.8), 33.10 (4.9)		33.68, 33.92	33.66, 33.91	34.0 (2.5)	
CH_2 -6	35.83, 36.14	35.09, 35.37	35.03, 35.12	35.34, 35.43	35.50, 35.58, 35.76, 35.78, 36.68, 40.30 (3.1), 40.48, 41.21		35.24, 35.34	35.22, 35.33	35.3	
CH_2 -2	36.95 (3.8), 38.04 (4.0)	35.80 (4.2), 37.32 (4.4)	36.36 (1.4), 39.06 (2.6)	36.82, 40.45			36.30, 39.11	36.28, 39.11	37.9 (1.3)	
CH-3	34.44 (18.6), 39.29 (17.9)	33.72 (16.3), 38.19 (16.3)	32.97 (dd, 22.9, 4.1), 37.98 (dd, 18.6, 7.0)	33.07 (vt, 22.7), 46.79 (vt, 20.5)***)	33.65 (26.2), 41.52 (21.5)	35.81**, 35.84**)	33.70 (23.8), 40.20 (19.1)	33.69 (23.8), 40.20 (19.1)	38.2 (21.8)	
CH-4	45.46 (12.6), 48.55 (16.6)	44.38 (10.8), 48.06 (16.9)	44.79 (12.2), 45.97 (dd, 18.9, 1.7)	40.11 (vt, 9.8)***, 44.84 (vt, 11.2)	45.30 (11.9), 46.84 (18.8)	47.45 (1.5), 48.05	44.76 (9.4), 45.82 (19.2)	44.76 (9.4), 45.82 (19.2)	45.7 (13.1)	

*) $\text{E}' = \text{H}$: keine Angabe; **) Kopplung wegen Überlagerung nicht auszuwerten ($^3J_{\text{PC}} \approx 1 - 2 \text{ Hz}$); ***) Zuordnung/Auswertung vermutlich nicht korrekt.

A-2. Tabellarische Übersicht zum Einfluß benachbarter Schweratome auf die ^{13}C -NMR-spektroskopische Verschiebung der verbrückenden CH_2 -Einheit in peralkylierten Chelatliganden des allgemeinen Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{ER}'_2$

Die nachfolgende Tabelle 8 veranschaulicht in einer Gegenüberstellung von peralkylierten Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{ER}'_2$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Cycloalkyl}$) den Einfluß des Heteroatoms E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) auf die Lage des ^{13}C -NMR-Signals des Brückenkohlenstoffatoms. Der sogenannte Schweratomeffekt^[137] wird besonders beim Übergang von $\text{E} = \text{P}$ nach $\text{E} = \text{Sb}$ verdeutlicht.

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung der verbrückenden CH_2 -Einheit und entsprechende Kopplungskonstanten (in Klammer; in Hz) von ausgewählten Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{ER}'_2$ mit sterisch anspruchsvollen Resten R und R' ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Cycloalkyl}$)^[139a]

$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}'_2$				$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{AsR}'_2$			
R	R'	δ (J)	Lit	R	R'	δ (J)	Lit
ⁱ Pr	ⁱ Pr	13.5 (27.9)	[139a]	ⁱ Pr	Cy	10.7 (31.0)	[139a]
Cy	Cy	13.5 (28.0)	[180b, 663]	Cy	Cy	10.3 (30.8)	[139a]
^t Bu	^t Bu	12.7 (36.2)	[664]				
men	men	11.8 (28.5)	[123]				
men	ⁱ Pr	12.4 (30.6, 27.0)	-	$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{SbR}'_2$			
men	Cy	11.7 (30.2, 26.4)	[139a]	R	R'	δ (J)	Lit
ⁱ Pr	Cy	13.1 (27.3, 27.0)	[139a]	ⁱ Pr	ⁱ Pr	2.5 (36.5)	[139a]
^t Bu	Cy	12.7 (31.8, 26.7)	[139a]	ⁱ Pr	^t Bu	4.7 (37.5)	[139a]
^t Bu	ⁱ Pr	13.4 (33.1, 27.3)	[139a]	Cy	^t Bu	4.5 (36.5)	[139a]
				men	men	1.9 (39.1)	-

A-3. Bemerkungen zu Spektrensimulationen und Parametersätze

Allgemeine Bemerkungen zur Simulation von ¹H-NMR-Spektren

Zur Simulation der Signale der Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum von **9**, **10** oder **12** mit Hilfe des Demo-Programms "g-NMR"^[151] wurde von folgenden Vereinfachungen ausgegangen:

- Ein vt wird so erzeugt, als lägen zwei äquivalente P-Kerne ($n = 2$) mit gleicher Kopplungskonstante vor. Die Kopplungskonstante wird dabei zu $J = N/2$ angenommen.
- Die Lage der Signale der Phosphorkerne wird für die Verbindungen **9** und **10** gemittelt angegeben (**9**: 13.00, **10**: 26.70 ppm), diejenige der Signale der Methin-H-Atome gemittelt zu 2.50 (**9**), 2.25 ppm (**10**) bzw. 2.60 ppm (**12**).
- Kopplungen mit weiteren NMR-aktiven Kernen werden vernachlässigt.
- Wegen der eingeschränkten Rechenleistung des Programms mußten die Signalgruppen von **10** in zwei Teilen (Parametersatz **A** und **B**) unabhängig voneinander simuliert werden.
- Weiterhin läßt die Rechenkapazität des Programms es nicht zu, mit einem realen Wert von sechs Methylprotonen pro Isopropylgruppe zu rechnen. Der maximal zulässige Wert für n ist in diesen Fällen 2 (**9**, **10**) oder 3 (**12**). Daraus können sich Unstimmigkeiten vor allem in den Halbwertsbreiten der Signale ergeben, die durch Erhöhung des LB-Wertes geringfügig angepaßt werden konnten.

Trotz dieser Vereinfachungen und Änderungen werden Signale erhalten, deren chemische Verschiebungen bei den beobachteten Werten liegen. Auch die Signalformen der berechneten Spektren entsprechen denjenigen der vermessenen Verbindungen.

Die simulierten Spektren wurden abschließend in CorelDraw^[665] nachbearbeitet und angepaßt.

Parametersatz zur Simulation des ^{31}P -NMR-Spektrums von **9** (vgl. Abb. 4)

Nucleus	Group	Shift	$J_{i-i'}$ (Hz)
Name	i n	(ppm)	$i' = 1$
^{31}P	1 1	8.014	-
	2 1	13.758	35.6
	3 2	45.260	89.0

Concentration = 1.0; 200.1 MHz (^1H); LB = 2.0.

Parametersatz zur Simulation des Methylprotonenbereichs von **9** (Abb. 6)

Nucleus	Group	Shift	$J_{i-i'}$ (Hz)	
Name	i n	(ppm)	$i' = 1$	2
^{31}P	1 1	13.000	-	-
	^1H	2.500	-	-
	3 1	0.884	11.6	6.8
	4 1	0.900	13.6	7.0
	5 2	1.037	16.8	7.0
	6 2	1.080	15.6	7.0
	7 1	1.115	14.8	7.0
	8 1	1.119	15.6	7.0

Concentration = 1.0; 400.135 MHz (^1H); LB = 1.0.

Parametersatz A zur Simulation von ¹H-NMR-Bereichen von [Ir(I)(κ²-dippe)₂] (**10**); vgl. Abbildung 8

Nucleus Name	Group <i>i</i> <i>n</i>	Shift (ppm)	$J_{i-i'}$ (Hz)		
			$i' = 1$	2	3 ^{*)}
¹ H	1 1	2.250	-	-	-
³¹ P	2 1	26.700	-	-	-
	3 2	26.700	-	-	-
¹ H	4 2	1.109	7.4	-	7.2
	5 2	1.168	7.4	18.1	-
	6 2	1.225	6.8	12.0	-
	7 2	1.547	7.2	-	7.4

Concentration = 1.0; 400.135 MHz (¹H); LB = 2.0; ^{*)} $J = N/2$.**Parametersatz B** zur Simulation von ¹H-NMR-Bereichen von [Ir(I)(κ²-dippe)₂] (**10**); vgl. Abbildung 8

Nucleus Name	Group <i>i</i> <i>n</i>	Shift (ppm)	$J_{i-i'}$ (Hz)		
			$i' = 1$	2	3 ^{*)}
¹ H	1 1	2.250	-	-	-
³¹ P	2 1	26.700	-	-	-
	3 2	26.700	-	-	-
¹ H	4 2	1.311	7.6	13.4	-
	5 2	1.374	6.8	-	6.9
	6 2	1.379	7.2	10.4	-
	7 2	1.391	6.8	-	6.8

Concentration = 1.0; 400.135 MHz (¹H); LB = 1.5; ^{*)} $J = N/2$.

Parametersatz zur Simulation des Methylprotonenbereichs von $[\text{IrCl}(\text{H})(\kappa^2\text{-dippe})_2]^+[\text{H}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^-$ (**12**); vgl. Abb. 9

Nucleus Name	Group		Shift (ppm)	$J_{i-i'}$ (Hz)	
	<i>i</i>	<i>n</i>		$i' = 1$	2*)
^1H	1	1	2.600	-	-
^{31}P	2	2	36.260	-	-
^1H	3	3	1.074	7.0	6.7
	4	3	1.274	7.0	6.8
	5	6	1.308	6.8	6.2

Concentration = 1.0; 400.135 MHz (^1H); LB = 2.37; *) $J = N/2$.

Parametersatz zur Simulation eines dt und eines td gemäß Abb. 37 (vgl. Abschnitt "Spektroskopische Untersuchungen" im Experimentalteil)

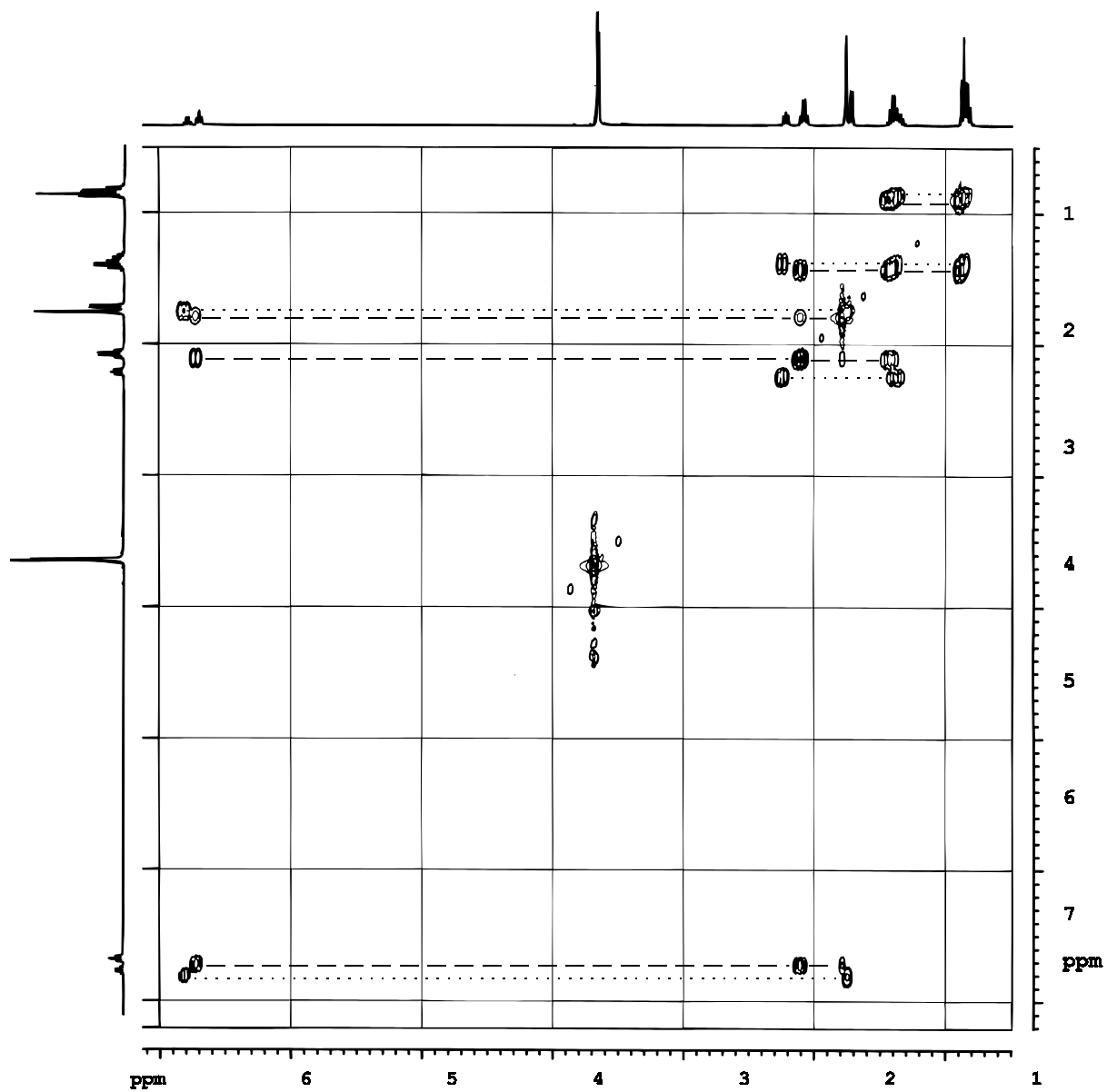
Nucleus Name	Group		Shift (ppm)	$J_{i-i'}$ (Hz)		
	<i>i</i>	<i>n</i>		1	2	3
^1H	1	1	1.30			
	2	1	3.00	10.0		
	3	2	3.00	3.0	-	
	4	1	1.00	-	3.0	10.0

Concentration = 1.00; 400.135 MHz; LB = 1.5 Hz; Scale: 20 Hz/cm; Plot-Width: 0.7 ppm (0.8 - 1.5 ppm)

A-4. ^1H -COSY-90-Spektrum des Produktgemisches aus 2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester und 2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester

2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester (**A**): gestrichelte Linien;

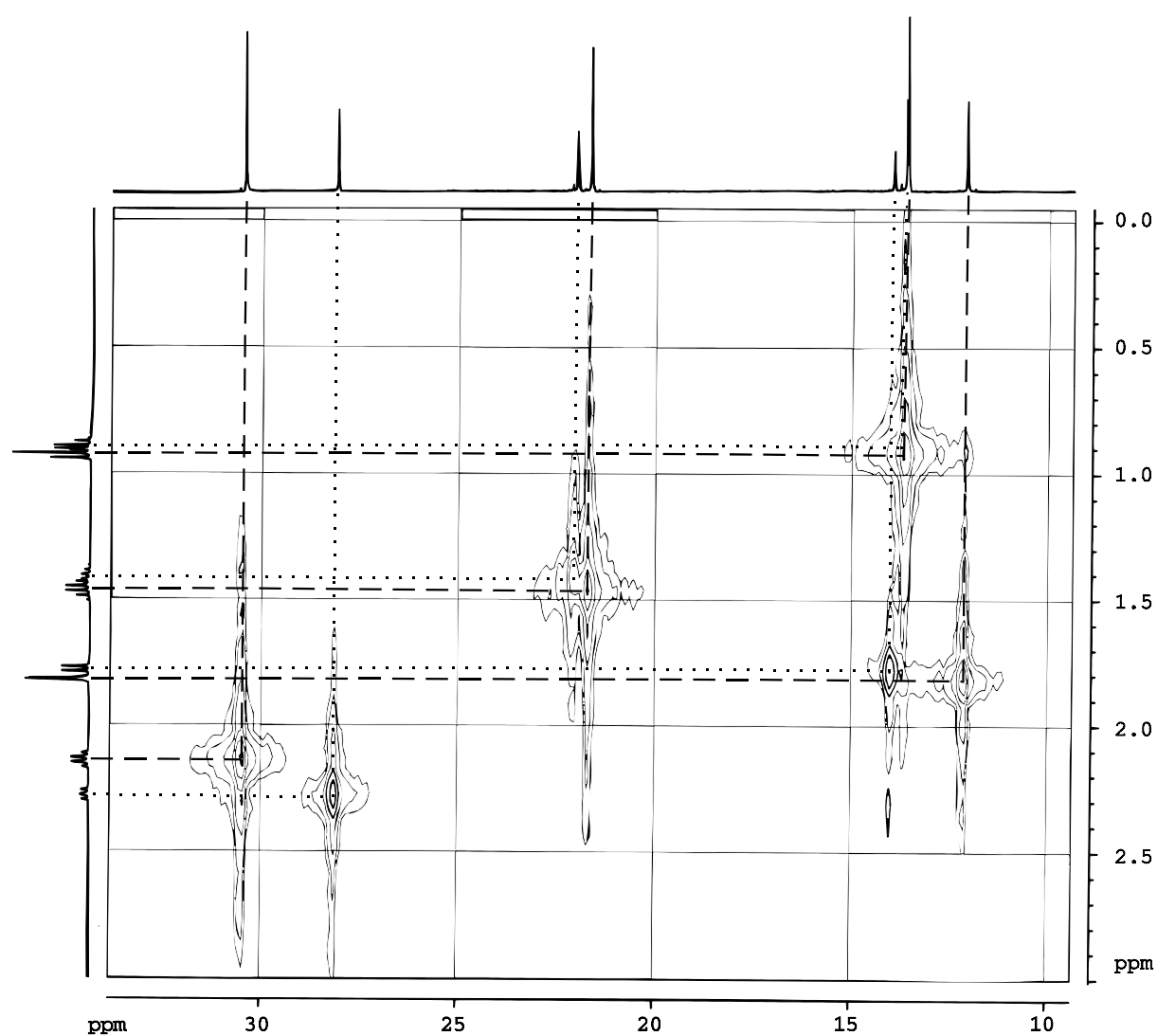
2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester (**B**): gepunktete Linien.



A-5. Ausschnitt aus dem $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum des Produktgemisches aus 2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester und 2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester

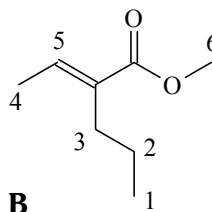
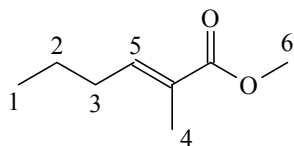
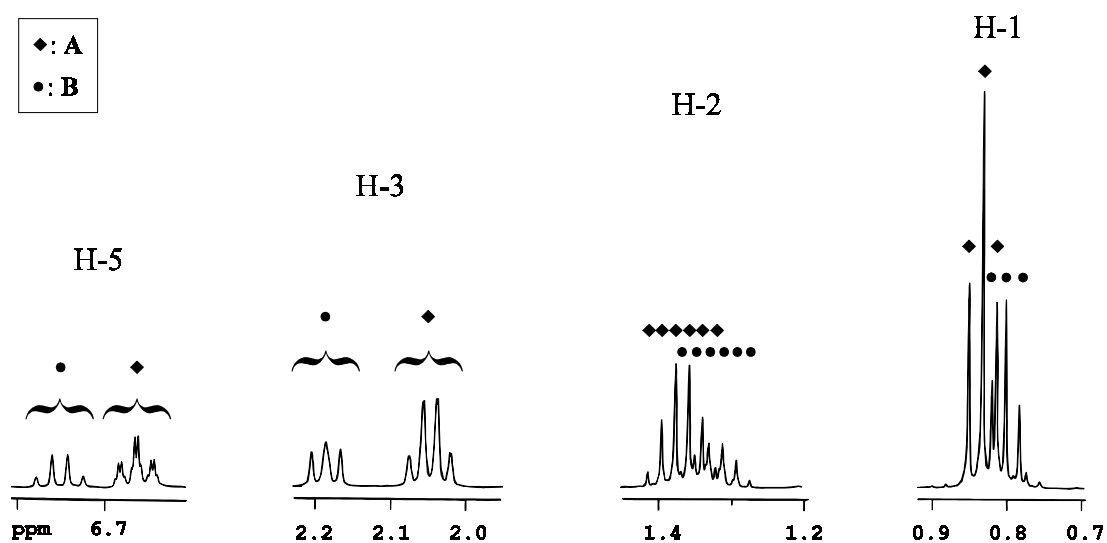
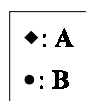
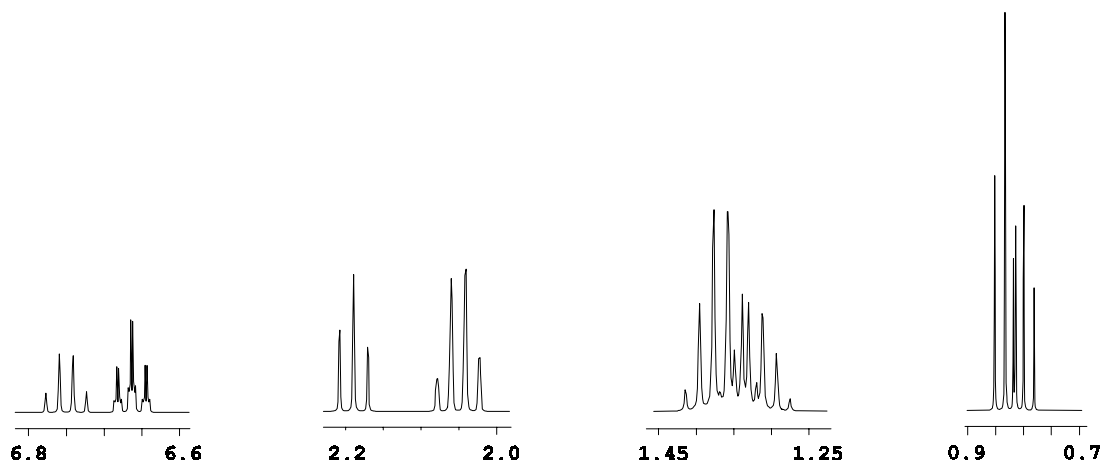
2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester (**A**): gestrichelte Linien;

2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester (**B**): gepunktete Linien.



A-6. Ausgewählte simulierte und gemessene Spektrenbereiche aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches aus 2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester (A**) und 2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester (**B**)**

oben: simulierte Spektrenbereiche; unten: gemessene Spektrenbereiche (400 MHz, CDCl_3); Verhältnis **A** : **B** \approx 2 : 1.



Parametersatz zur Simulation der olefinischen Protonensignale H-5 des Produktgemisches 2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester (**A**) und 2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester (**B**) (Verhältnis **A** : **B** \approx 2 : 1)

Nucleus Name	Group <i>i n</i>	Shift (ppm)	Comp., Group	$J_{i-i'}$ (Hz)					
				$i' = 1$	2	3	4	5	
1H	1 2	6.663	A , H-5						
	2 3	5.000	A , H-4	1.20					
	3 2	5.000	A , H-3	7.50	0.00				
	4 1	6.750	B , H-5	0.00	0.00	0.00			
	5 3	5.000	B , H-4	0.00	0.00	0.00	7.20		
	6 2	5.000	B , H-3	0.00	0.00	0.00	0.40 ¹⁾	0.00	

Concentration = 1.0; 400.135 MHz; LB = 0.3; Scale: 10 Hz/cm; Plot-Width: 2.0 ppm (5.9 - 7.9 ppm)

¹⁾ Um eine Linienverbreiterung entsprechend dem gemessenen Spektrum zu erzielen wurde hier mit einer Kopplungskonstante von 0.4 Hz gerechnet.

Parametersatz zur Simulation der Protonensignale H-3 des Produktgemisches 2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester (**A**) und 2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester (**B**) (Verhältnis **A** : **B** \approx 2 : 1)

Nucleus Name	Group <i>i n</i>	Shift (ppm)	Comp., Group	$J_{i-i'}$ (Hz)						
				$i' = 1$	2	3	4	5	6	
1H	1 2	2.050	A , H-3							
	2 1	1.800	A , H-5	7.50						
	3 2	1.800	A , H-2	7.50	0.00					
	4 3	1.800	A , H-4	0.40 ¹⁾	0.00	0.00				
	5 1	2.190	B , H-3	0.00	0.00	0.00	0.00			
	6 2	2.500	B , H-2	0.00	0.00	0.00	0.00	7.50		
	7 1	2.500	B , H-5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40 ¹⁾	0.00	

Concentration = 1.0; 400.135 MHz; LB = 0.3; Scale: 10 Hz/cm; Plot-Width: 1.0 ppm (1.5 - 2.5 ppm)

¹⁾ Um eine Linienverbreiterung entsprechend dem gemessenen Spektrum zu erzielen wurde hier mit einer Kopplungskonstante von 0.4 Hz gerechnet.

Parametersatz zur Simulation der Protonensignale H-2 des Produktgemisches 2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester (**A**) und 2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester (**B**) (Verhältnis **A** : **B** \approx 2 : 1)

Nucleus Name	Group <i>i n</i>	Shift (ppm)	Comp., Group	$J_{i-i'}$ (Hz)				
				$i' = 1$	2	3	4	5
1H	1 2	1.368	A , H-2					
	2 3	0.830	A , H-1	7.50				
	3 2	2.050	A , H-3	7.50	0.00			
	4 1	1.322	B , H-2	0.00	0.00	0.00		
	5 3	0.800	B , H-1	0.00	0.00	0.00	7.40	
	6 2	2.190	B , H-3	0.00	0.00	0.00	7.60	0.00

Concentration = 1.0; 400.135 MHz; LB = 1.0; Scale: 10 Hz/cm; Plot-Width: 3.1 ppm (-0.2 - 2.9 ppm)








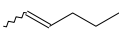
Parametersatz zur Simulation der Protonensignale H-1 des Produktgemisches 2-Methyl-2-(*E*)-hexensäuremethylester (**A**) und 2-Propyl-2-(*E*)-butensäuremethylester (**B**) (Verhältnis **A** : **B** \approx 2 : 1)

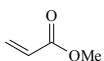

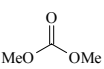
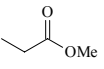









Nucleus Name	Group <i>i n</i>	Shift (ppm)	Comp., Group	$J_{i-i'}$ (Hz)		
				$i' = 1$	2	3
1H	1 2	0.834	A , H-1			
	2 2	1.400	A , H-2	7.50		
	3 1	0.801	B , H-1	0.00	0.00	
	4 2	1.300	B , H-2	0.00	0.00	7.40

Concentration = 1.0; 400.135 MHz; LB = 0.3; Scale: 10 Hz/cm; Plot-Width: 3.1 ppm (-0.2 - 2.9 ppm)

A-7. GC/MS-Retentionszeiten









GC/MS-Retentionszeiten von Gasen, Lösungsmitteln, Reagentien und niedrigsiedenden Verbindungen

Substanz	Formel	T = 30 °C konst. /min	40 °C konst. /min
Luft	N ₂ , O ₂	1.98	1.95
Kohlenmonoxid	CO	1.98	1.97
Ethen	CH ₂ =CH ₂	1.99	1.97
Kohlendioxid	CO ₂	2.0	
Wasser	H ₂ O	2.04	
Methanol	MeOH	2.08	
Butadien	C ₄ H ₆	2.11	2.07
Methylformiat	HCO ₂ Me	2.15	2.07
Isopentan		2.21	
1-Isopenten (2-Methyl-1-buten)		2.29	
Pentan	ⁿ C ₅ H ₁₂	2.32	
iso-Propanol		2.32	
Propanal		2.32	
2-Penten			2.26
Isopren		2.33	2.26
Diethylether	Et ₂ O	2.35	2.41
2-Isopenten (2-Methyl-2-buten)		2.37	
Essigsäuremethylester	MeCO ₂ Me	2.44	2.49
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	2.49	2.51
2-Hexen			2.6

Acrylsäuremethylester			2.74
2,3-Dimethylbutadien			2.76
Dimethylcarbonat		3.24	2.78
Hexan	C_6H_{14}		2.82
2,3-Dimethyl-2-buten	$Me_2C=CMe_2$		2.85
Propionsäuremethylester		3.36	2.88
Aceton			2.90
Essigsäureethylester	$MeCO_2Et$		2.95
Ethylenglykolmonomethylether ¹⁾	$MeOCH_2CH_2OH$		2.95
Chloroform	$CHCl_3$		2.98
2-Methylpentan			3.17
1,1,1-Trichlorethan	Cl_3CMe		3.23
3-Methylpentan			3.25
Benzol	C_6H_6		3.42
Tetrahydrofuran			3.55
Methylcyclopentan			3.59
Cyclohexan			3.93
Dioxan			4.06
Methylcyclohexan			4.51
Diethylketon		4.61	
Toluol	$PhMe$		5.46
Dimethylformamid (DMF)	$HC(O)NMe_2$		5.8
Ethylbenzol	$Ph-Et$	4.5	9.7

¹⁾ Spülmittel für GC/MS-Spritze.

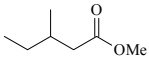
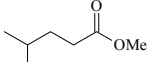
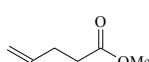
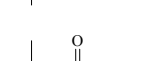

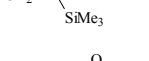
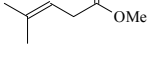
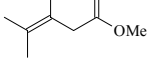
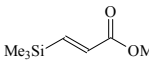
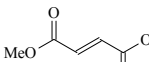
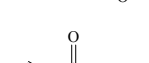
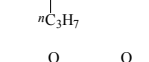
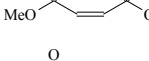
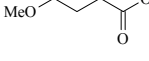
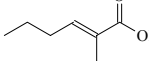
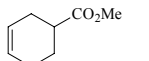
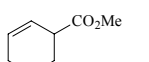

GC/MS-Retentionszeiten von Dien-, Alken- und Alkin-Substraten

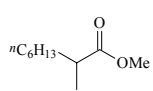
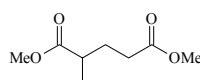
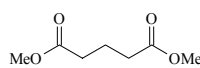
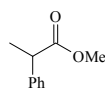
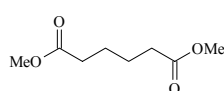
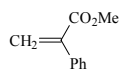
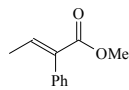
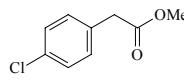
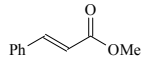
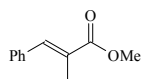
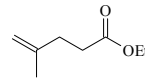
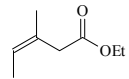
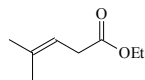
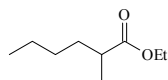
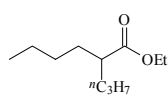
Substanz	Formel	T _{quick} /min	T _{Prog-40} /min
Butadien			2.07
Isopren			2.26
2,3-Dimethylbutadien			2.76
Norbornadien			3.8
Cyclooctadien			16.0
1-Isopenten (2-Methyl-1-buten)		2.29	
2-Penten			2.26
1-Hexen	CH ₂ =CH- ⁿ C ₄ H ₉	2.42	
2-Hexen			2.6
1-Octen	CH ₂ =CH- ⁿ C ₆ H ₁₃		6.93
Styrol	PhCH=CH ₂	4.89	11.9
Trimethylsilylacetylen	Me ₃ SiC≡CH		3.0
2-Hexin	MeC≡C ⁿ Pr		4.16
Phenylacetylen	PhC≡CH	4.69	10.9
1-Phenylpropin	PhC≡CMe		24.5
Tolan	PhC≡CPh	15.5	41.6

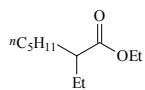
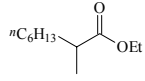
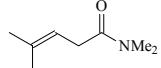
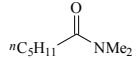
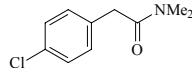
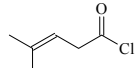
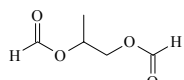
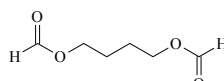
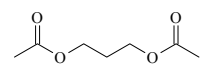
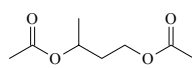
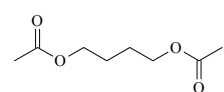
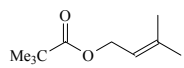
GC/MS-Retentionszeiten von Carbonsäurederivaten (Carbonsäuren, -methylester, -ethylester, -amide, -chloride, Formiate, Acetate)

Substanz	Formel	T _{quick} /min	T _{Prog-40} /min
Pivalinsäure	Me ₃ CCO ₂ H	4.4 ^{*)}	10 ^{*)}
3-Pentensäure	ⁿ C ₄ H ₉ CO ₂ H		21.7 ^{*)}

2-Methyl-2-butensäure			24 ^{*)}
4-Methyl-3-pentensäure			24.5 ^{*)}
Hexansäure	$n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$		25 ^{*)}
2-Methylhexansäure		7.4 ^{*)}	
Heptansäure	$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{H}$	8.2 ^{*)}	
2-Methyloctansäure			31.5
Nonansäure	$n\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO}_2\text{H}$		32.8
Essigsäuremethylester	MeCO_2Me		2.49
Propionsäuremethylester	EtCO_2Me	3.36	2.88
Acrylsäuremethylester	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$		3.6
3-Butensäuremethylester			4.0
Pivalinsäuremethylester	$\text{Me}_3\text{CO}_2\text{Me}$		4.1
2-Methyl-2-butensäuremethylester (<i>trans</i>)		10.7	5.2
2-Methyl-3-butensäuremethylester			5.4
2-Methylbuttersäuremethylester			5.7
3-Methyl-3-butensäuremethylester			6.3
4-Pentensäuremethylester			7.0
Oxalsäuredimethylester	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$		8.7
3-Pentensäuremethylester (<i>trans</i>)		4.3	8.85
3-Pentensäuremethylester (<i>cis</i>)			9.1
2,3-Dimethylbuttersäuremethylester			9.2
2-Pentensäuremethylester		4.6	10.6

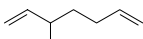
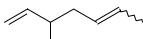

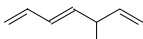
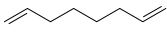
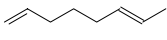
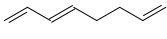

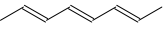
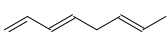

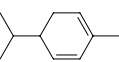
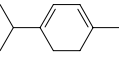
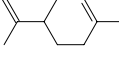
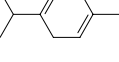
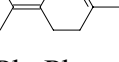
3-Methylpentansäuremethylester			11.9
4-Methylpentansäuremethylester			12.6
4-Methyl-4-pentensäuremethylester		5.1	14.4
3-Methyl-3-pentensäuremethylester, Z-Form		5.4	16.6
2-Trimethylsilylacrylsäuremethylester			17.6
4-Methyl-3-pentensäuremethylester		5.55	17.9
3,4-Dimethyl-3-pentensäuremethylester			20.1
3-Trimethylsilyl-acrylsäuremethylester (<i>trans</i>)			22.0
Fumarsäuredimethylester			22.7
2-Propyl-2-butensäuremethylester (<i>trans</i>)			22.8
Maleinsäuredimethylester			23.1
Dimethylsuccinat			23.5
2-Methyl-2-hexensäuremethylester (<i>trans</i>)			24.3
3-Cyclohexen-1-ylcarbonsäuremethylester			24.6
2-Cyclohexen-1-ylcarbonsäuremethylester			24.9
Benzoessäuremethylester	PhCO ₂ Me	8.0	25.9
2-Methylbernsteinsäuredimethylester			26.3
2-Propyl-hexansäuremethylester			27.3
2-Ethyl-heptansäuremethylester			27.7

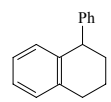
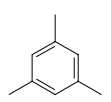
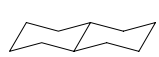
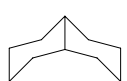
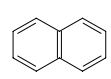
2-Methyl-octansäuremethylester			28.4
Phenyllessigsäuremethylester	PhCH₂CO₂Me	9.1	28.8
2-Methyl-glutarsäuredimethylester			28.9
Glutarsäuredimethylester			29.2
2-Phenylpropansäuremethylester (= Hydratropasäuremethylester)			30.1
Nonadiensäuremethylester	ⁿC₈H₁₃-CO₂Me		30.2
Nonansäuremethylester	ⁿC₈H₁₇-CO₂Me		30.4
Dimethyl-adipat			30.9
2-Phenylacrylsäuremethylester		10.5	31.8
Cyclooctenylcarbonsäuremethylester	^cC₈H₁₃-CO₂Me		32.2
2-Phenyl-2-butensäuremethylester (<i>trans</i>)			34.1
(4-Chlorphenyl)essigsäuremethylester		11.8	34.3
Zimtsäuremethylester (<i>trans</i>)		(12.1)	35.9
α -Methylzimtsäuremethylester (<i>trans</i>)			36.4
Essigsäureethylester	MeCO₂Et		2.95
4-Methyl-4-pentensäureethylester			20.2
3-Methyl-3-pentensäureethylester, Z-Form			21.4
4-Methyl-3-pentensäureethylester			22.25
2-Methylhexansäureethylester		6.9	23.2
Heptansäureethylester	ⁿC₆H₁₃CO₂Et	7.8	26.0
2-Propyl-hexansäureethylester			29.7

2-Ethyl-heptansäureethylester			30.1
2-Methyl-octansäureethylester			30.7
Nonansäureethylester	${}^n\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CO}_2\text{Et}$		32.7
Dimethylformamid (DMF)	HC(O)NMe_2		5.8 ^{*)}
Essigsäuredimethylamid	MeC(O)NMe_2	4.7	11.0
4-Methyl-3-pentensäuredimethylamid			31.0
Hexansäuredimethylamid			31.0
Dibutylformamid	HC(O)NBu_2	11.1	33.2
Benzoessäuredimethylamid	PhC(O)NMe_2	12.1	35.9
(4-Chlorphenyl)essigsäuredimethylamid		15.8	42.2
Oxalylchlorid	ClC(O)-C(O)Cl		2.63
Pivalinsäurechlorid	$\text{Me}_3\text{CC(O)Cl}$	2.22	3.9
4-Methyl-3-pentensäurechlorid		5.1	13.9
Benzoylchlorid	PhC(O)Cl		25.0
Methyl-ethandioldiformiat		6.85	23.3
2-Buten-1,4-dioldiformiat		7.3	24.5
Octylformiat	$\text{HCO}_2{}^n\text{C}_8\text{H}_{17}$		24.9
Benzylformiat	$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	7.7	25.2
Propan-1,3-dioldiacetat		8.1	26.6
1-Me-Propan-1,3-dioldiacetat (und Isomer)		8.5, 7.8	27.5, 25.8
1,4-Butandioldiacetat		9.6	30.2
Pivalinsäureprenylester			24.9

^{*)} stark konzentrationsabhängig

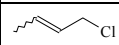
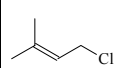
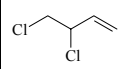
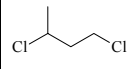
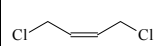
GC/MS-Retentionszeiten von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise isomere Alkene, Alken-Produkte, Butadien-/Isopren-Dimere

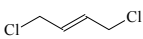
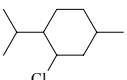
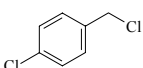
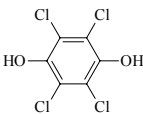
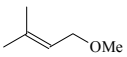



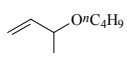
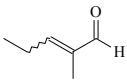

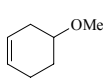
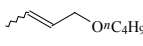
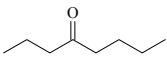
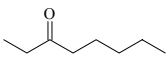
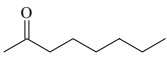
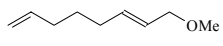
Substanz	Formel	T _{quick} /min	T _{Prog-40} /min
4-Octen, E-Form	4- ⁿ C ₈ H ₁₆		7.2
4-Octen, Z-Form	4- ⁿ C ₈ H ₁₆		7.3
3-Octen (E/Z)	3- ⁿ C ₈ H ₁₆		7.3
2-Octen, Z-Form	2- ⁿ C ₈ H ₁₆		7.6
2-Octen, E-Form	2- ⁿ C ₈ H ₁₆		7.9
3-Methyl-1,6-heptadien und Isomere		6.0	4.95
3-Methyl-1,5-heptadien		6.7	
1,2-Divinylcyclobutan		6.9	5.4
5-Methyl-1,3,6-heptatriene			5.3, 5.5
1,7-Octadien			5.9
E-1,6-Octadien und Isomere			6.5
1,3,7-Octatriene			7.2, 7.3
Vinylcyclohexen (VCH)			8.0
E,E,E-2,4,6-Octatrien und Isomere		5.18, 5.3, 5.35	8.4, 8.8
E,E-1,3,6-Octadien und Isomere		4.17, 4.28	8.94
Cyclooctadien			16.1
Phellandren (Hauptisomer)			21.4
α-Terpinen		6.7	22.1
Limonen		6.8	22.6
γ-Terpinen		6.9	24.2
α-Terpinolen		7.8	26.6
Biphenyl	Ph-Ph	12.1	35.0

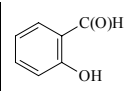
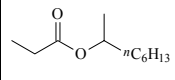
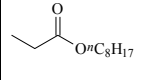
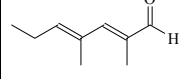
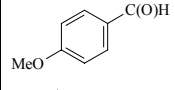
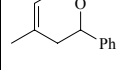
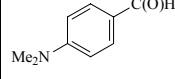
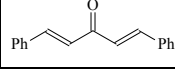

Diphenylethan	Ph_2CHCH_3	13.4	
1,1-Diphenylethen	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$	13.7	38.2
1,2-Diphenylethen (<i>cis</i>)	$\text{PhCH}=\text{CHPh}$	13.8	38.4
1,2-Diphenylethen (<i>trans</i>)	$\text{PhCH}=\text{CHPh}$	16.2	42.8
1-Phenyltetrahydronaphthalin ¹⁾		16.7	43.9
Mesitylen			19.3
Decan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		21.5
Dekalin (<i>trans</i>) ²⁾		7.3	23.6
Dekalin (<i>cis</i>) ²⁾		8.0	25.5
Undecan	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$		26.0
Naphthalin			28.7

¹⁾ Diels-Alder-Produkt aus Styrol; ²⁾ interner Standard.

GC/MS-Retentionszeiten von Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoff-haltigen Kohlenwasserstoffen (Halogenide, Ether, Amine)

Substanz	Formel	$T_{\text{quick}}/\text{min}$	$T_{\text{Prog-40}}/\text{min}$
Chlor-2-buten			3.4
1-Chlor-3-methyl-2-buten (und Isomere)		3.45, 2.83	5.4
1,2-Dichlor-3-buten			6.21
1,3-Dichlor-1-methylpropan		4.1	
Iodbuten, verschiedene Isomere	$\text{C}_4\text{H}_7\text{I}$		8.2, 8.1, 5.1
Chlorbenzol	$\text{Ph}-\text{Cl}$	4.4	8.7
Cyclohexylchlorid	${}^c\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{Cl}$		13.2
cis-1,4-Dichlor-2-buten			13.8
1,4-Dichlorbutan	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	5.2	14.2

trans-1,4-Dichlor-2-buten		5.4	16.5
Chlorooctan, verschiedene Isomere	$C_8H_{17}Cl$		19.5 - 22.2
1-Chlorooctan	$1-^nC_8H_{17}Cl$		22.2
Benzylchlorid	$PhCH_2Cl$		22.2
α -Chlorethylbenzol	$PhCH(Cl)Me$		24.8
Iodoctane, verschiedene Isomere	$C_8H_{17}I$		26 - 29
Menthylchlorid			28.8
4-Chlor-benzylchlorid		9.6	29.7
Tetrachlorhydrochinon			44.2
Methoxybutene	C_4H_7OMe		3.1, 3.2
1-Methoxy-3-methyl-2-buten		3.26	4.9
Acetylaceton			6.1
1-Methyl-4-oxa-cyclohexen ¹⁾			6.6
Cyclopentanon			6.8
3-Butoxy-1-buten			7.5
2-Methyl-2-pentenal ²⁾			8.7
3-Oxocyclopenten			8.5
Methoxycyclohexen			11.6
1-Butoxy-2-buten			15.1
Benzaldehyd	$PhC(O)H$		19.3
4-Octanon			19.9
3-Octanon			20.7
2-Octanon			21.0
α -Methoxyethylbenzol	$PhCH(OMe)Me$		22.0
1-Methoxy-2,7-octadien			23.5

Salicylaldehyd			23.6
Propionsäure-1-methylheptylester			24.2
Propionsäure-n-octylester			24.6
2,4-Dimethyl-2,4-heptadienal und Isomere ³⁾			22.9, 24.5, 26.8
Anisaldehyd (para-Methoxybenzaldehyd)			31.5
1-Methyl-5-phenyl-4-oxacyclohexen			36.2
para-Dimethylaminobenzaldehyd			39.4
Dibenzylidenaceton (dba) ⁴⁾		22.3	54.9
Pyridin			5.4
Benzonitril	PhCN	6.35	20.6
Tributylamin	NBu ₃	9.27	29.2

¹⁾ Hetero-Diels-Alder-Produkt bei Umsetzung von Isopren mit Paraformaldehyd; ²⁾ Aldol-kondensationsprodukte aus Propionaldehyd; ³⁾ Hetero-Diels-Alder-Produkt bei Umsetzung von Isopren mit Benzaldehyd; ⁴⁾ aus Pd(dba)₂.

GC/MS-Retentionszeiten von Phosphanen, Phosphanoxiden und sonstigen Verbindungen

Substanz	Formel	T _{quick} /min	T _{Prog-40} /min
Hexamethyldisiloxan	Me ₃ Si-O-SiMe ₃		4.15
Ferrocen	Fe(cp) ₂		33.2
Tributylphosphan	P ⁿ Bu ₃		34.3
Diphenylmethylphosphan	Ph ₂ PMe	15.3	41.3
Tributylphosphanoxid	ⁿ Bu ₃ P(O)		43.3
Diphenylmethylphosphanoxid	Ph ₂ P(O)Me	19.4	49.2

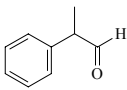
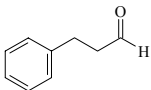
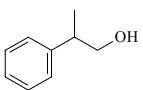
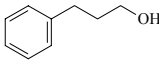
Triphenylphosphan	PPh_3	20.6	51.5
Tricyclohexylphosphan	PCy_3		51.7
Tris(<i>para</i> -tolyl)phosphan	$\text{P}(^p\text{Tol})_3$		57.1
Triphenylphosphanoxid	$\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$	24.6	57.6
Trimesitylphosphan	$\text{P}(\text{mes})_3$		62.8
Trimesitylphosphanoxid	$(\text{mes})_3\text{P}(\text{O})$		71.5

A-8. Optimierte Trennleistung einer GC-Säule für das Reaktionsgemisch bei Hydroformylierungen von Styrol

Die Messungen wurden an einem *HP GCD 1801A System* mit massenselektivem Detektor (GC-MS-Kopplung) durchgeführt.

Optimierte Trennleistung der GC-Säule für Produktgemische aus Hydroformylierungsreaktionen von Styrol: 40 - 110 °C mit 10 °C/min, 110 °C isotherm für 5 min, 110 - 140 °C mit 10 °C/min, 140 °C isotherm für 5 min, 140 - 250 °C mit 10 °C/min, 250 °C isotherm für 4 min.

Es ergeben sich folgende Retentionszeiten:

Substanz	Formel	Retentionszeit
Ethylbenzol	Ph-Et	10.1 min
Styrol	PhCH=CH_2	11.5 min
2-Phenylpropionaldehyd		17.6 min
3-Phenylpropionaldehyd		18.6 min
2-Phenylpropionalkohol		18.9 min
3-Phenylpropionalkohol		20.1 min