

## 72. W. Marckwald: Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. I.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin, vorgetragen in der Sitzung am 28. Januar von W. Marckwald.]

Dass der Amylalkohol aus Fuselöl ein Gemenge zweier Isomeren ist, hat Pasteur<sup>1)</sup> bereits vor fast einem halben Jahrhundert nachgewiesen. Trotzdem ist die Aufgabe bisher nur unvollkommen gelöst worden, diese beiden Alkohole zu trennen, deren Gemisch zu Tausenden von Tonnen jährlich producirt wird. Den Hauptbestandtheil bildet der sogenannte Isoamylalkohol (2-Methylbutanol-4)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ . Dessen ständiger Begleiter ist das optisch-active 2-Methylbutanol-1  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CH}_2.\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$ . Der Gehalt des käflichen Amylalkohols an dem optisch-activen Bestandtheil ist sehr wechselnd. Das Drehungsvermögen der Proben, welche ich in Händen hatte, schwankte zwischen  $\alpha_D = -0.8^\circ$  bis  $-1.3^\circ$  ( $l = 1$ ). Dem entspricht, wie sich aus der nachfolgenden Abhandlung ergeben wird, ein Gehalt von 16.5–27 pCt. activen Alkohols<sup>2)</sup>. Die Angaben in der älteren Litteratur stellen es ausser Zweifel, dass der Amylalkohol früher sehr viel reicher an activem Alkohol gewesen ist. So hat, um nur ein Beispiel anzuführen, Ley<sup>3)</sup> Amylalkohol aus Rohfuselöl herausfractionirt, dessen Drehungsvermögen, auf  $\alpha_D$  umgerechnet,  $-2.8^\circ$  betrug, entsprechend einem Gehalt von 58.5 pCt. activen Alkohols. In neuerer Zeit wurde allerdings ein etwa 75-procentiger activer Amylalkohol vorübergehend von der Firma Claudon in den Handel gebracht, der das Ausgangsmaterial für eine grosse Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen bildete. Dieses Präparat war indessen aus gewöhnlichem Amylalkohol durch Anreicherung des activen Alkohols nach einem der alsbald zu besprechenden Verfahren künstlich hergestellt.

Die Aenderung, die sich in der Zusammensetzung des Fuselöles von heute gegen früher vollzogen hat, kann mannigfache Ursachen haben. Als solche kommen zunächst Aenderungen im Gährverfahren und in der Natur der Gährungserreger in Betracht. Ferner aber wäre noch zu untersuchen, ob vielleicht der Amylalkohol des Kartoffelfuselöles eine wesentlich andere Zusammensetzung besitzt als derjenige des Getreide- und Melasse-Fuselöles. Aus der Litteratur ergeben sich für die Entscheidung dieser Frage keine Anhaltspunkte.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 41, 296 [1855]; Ann. de Chem. 96, 255 [1855].

<sup>2)</sup> Die Firma C. A. F. Kahlbaum bemühte sich vergebens, für meine Versuche stärker activen Alkohol aus den Handelsproducten herauszusuchen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 6, 1362 [1873].

Die Trennung der beiden Amylalkohole ist von Pasteur<sup>1)</sup> dadurch angestrebt worden, dass er das Gemenge in die Amylschwefelsäuren umwandelte und das Gemenge der Baryumsalze dieser Säuren fractionirt krystallisiren liess. Es gelang ihm auf diesem Wege, zwei Salze zu gewinnen, von denen das eine  $2\frac{1}{2}$ -mal löslicher war als das andere. Sonst unterschieden sich die beiden Salze nicht merklich, insbesondere auch nicht in der Krystallform.

Das schwerer lösliche Salz gab beim Verseifen den reinen, inactiven Amylalkohol, das leichter lösliche einen activen Amylalkohol vom Drehungsvermögen  $\alpha_D = -20^\circ$  ( $l = 5$ ) oder umgerechnet  $\alpha_D = -3.55^\circ$  ( $l = 1$ ). Pasteur weist auf die grossen Schwierigkeiten hin, denen er beim Umkrystallisiren seiner Salze begegnete. Erst nach 15–20-maliger Krystallisation war das inactive Salz völlig rein.

Ähnlichen Schwierigkeiten sind auch andere Autoren<sup>2)</sup> begegnet, die später nach Pasteur's Methode die beiden Amylalkohole zu trennen versuchten. Soweit dies überhaupt gelang, war das Ergebniss durchweg ungünstiger als dasjenige des Entdeckers der Methode. Denn in vielen Fällen gelang die Reindarstellung des inactiven Alkohols nicht, in allen Fällen aber blieb das Drehungsvermögen des activen Alkohols hinter demjenigen zurück, welches Pasteur beobachtet hatte.

Pasteur glaubte mittels seines Verfahrens auch den reinen activen Amylalkohol gewonnen zu haben. Das Gegentheil stellte sich heraus, als es Le Bel<sup>3)</sup> gelang, nach einer neuen Methode einen Amylalkohol von stärkerem Drehungsvermögen darzustellen als ihn Pasteur in Händen gehabt hatte. Le Bel machte die Beobachtung, dass Chlorwasserstoff den Isoamylalkohol schneller in das Chlorid verwandelt als den activen Alkohol. Durch Einleiten von Chlorwasserwasserstoffgas in siedenden Amylalkohol ( $\alpha_D = -1.94^\circ$ ,  $l = 1$ ) erhielt er nach Umwandlung von  $\frac{9}{10}$  des Alkohols in Amylchlorid als Rückstand einen Alkohol, dessen Drehungsvermögen  $\alpha_D = -4.53^\circ$  ( $l = 1$ ) betrug. Bei einem späteren Versuche gelangte er zu einem Alkohol von noch etwas grösserem Drehungsvermögen, nämlich  $\alpha_D = -4.63^\circ$  ( $l = 1$ ).

Bezüglich der Angaben über das Drehungsvermögen seiner Alkohole herrscht in den Publicationen Le Bel's eine gewisse Unsicherheit. In der an erster Stelle citirten Abhandlung sagt der Autor zwar

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Vergl. u. A. Pedler, Ann. d. Chem. 147, 243 [1868]; Ley, a. a. O., Balbiano, diese Berichte 9, 1437 [1876]; Guye, Gantier, Bull. d. l. soc. chim. [3] 11, 1170 [1894]; Just, Ann. d. Chem. 220, 146 [1883].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 77, 1021 [1873]. Bull. d. l. soc. chim. [2] 21, 542 [1874], 25, 545 [1876].

ausdrücklich, dass die Angaben des Drehungswinkels sich auf Natriumlicht bezögen, andererseits aber stellt er seine Beobachtungen ohne Weiteres in Parallele zu Pasteur's Angaben, welche sich auf mittleres gelbes Licht beziehen. Auch finden sich in den drei Abhandlungen Angaben über das Drehungsvermögen von Derivaten des activen Amylalkohols, die untereinander unvereinbar sind, aber wohl vereinbar werden, wenn man annimmt, dass manche der von Le Bel angegebenen Drehungswinkel sich auf mittleres gelbes Licht, andere auf Natriumlicht beziehen.

Le Bel hat den Werth seines Verfahrens weit unterschätzt, indem er irrthümlich annahm, dass die Anreicherung des activen Amylalkohols auf dem von ihm eingeschlagenen Wege dann eine Grenze fände, wenn die Mengen der beiden Amylalkohole in der Mischung im umgekehrten Verhältniss zur Geschwindigkeit ihrer Veresterung, durch Salzsäure ständen. Viele Autoren, welche sich später mit dem Le Bel'schen Verfahren befasst haben, haben die gleiche Ansicht ausgesprochen.

Gleichwohl ergibt das Massenwirkungsgesetz als einfache Consequenz, dass die in unendlich kleiner Zeit veresterten Mengen der beiden Alkohole dem Product aus den Esterbildungsgeschwindigkeiten und den noch vorhandenen Massen proportional sein müssen, in Formeln:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{c}{c'} \cdot \frac{a-x}{b-y},$$

wenn  $c$  und  $c'$  die Reactionsgeschwindigkeiten,  $a$  und  $b$  die anfänglich vorhandenen Mengen — welche bei Isomeren den Molekularconcentrationen proportional sind — und  $x$  und  $y$  die bereits veresterten Mengen bezeichnen. Die Le Bel'sche Annahme würde durch die Formel:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{c}{c'} \cdot \frac{b-y}{a-x}$$

ausgedrückt werden, deren Unrichtigkeit keines weiteren Beweises bedarf.

Das Le Bel'sche Verfahren gestattet es also auf Grund dieser Ueberlegung den optisch-activen Amylalkohol im Gemenge beliebig anzureichern, demnach praktisch reinen, activen Amylalkohol darzustellen. Ja, wenn die von Le Bel angegebenen Daten für das Drehungsvermögen seines Alkohols sich thatsächlich auf Natriumlicht beziehen, so hat dieser Autor bereits einen etwa 95-procentigen activen Amylalkohol in Händen gehabt.

Nach Le Bel's Vorschrift ist die Darstellung stark activen Amylalkohols wiederholt durchgeführt worden, allerdings meistens mit viel geringerem Erfolge, als es die Angaben Le Bel's hätten erwarten lassen. Eine sehr eingehende Untersuchung über diesen Gegen-

stand hat vor einigen Jahren Rogers<sup>1)</sup> veröffentlicht. Er hat das Verfahren insofern modificirt, als er den Amylalkohol mit concentrirter, wässriger Salzsäure in geschlossenen Gefässen drei Stunden auf 100° erhitzte, dann durch fractionirte Destillation das entstandene Amylchlorid vom unveränderten Alkohol trennte und diesen immer von Neuem der gleichen Behandlung unterwarf. Anfangs brachte Rogers zwei Volume Salzsäure auf ein Volum Amylalkohol, später gleiche Volume von beiden zur Reaction.

Die quantitativen Ergebnisse, welche Rogers mittheilt, gestatten es, das Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten der beiden Amylalkohole gegenüber der Salzsäure unter den Versuchsbedingungen zu berechnen. Wir bedienen uns hier wiederum der in der vorstehenden Mittheilung erörterten Formel von Hecht, Conrad und Brückner:

$$c = \frac{\log \frac{a-x}{a}}{\log \frac{b-y}{b}}.$$

Diese Formel hat allerdings zur Voraussetzung, dass die Reaction bei constanter Temperatur und constantem Druck vor sich geht, welches letzteres im vorliegenden Falle nicht zutrifft. Der hieraus resultirende Fehler scheint aber hier die Resultate nur unerheblich zu beeinflussen.

Rogers ging von 16.2 L Amylalkohol ( $\alpha_{\text{L}} = -2^\circ$ ,  $l = 2$ ) aus. Dieser Alkohol enthielt 20.8 pCt. activen Amylalkohol. Als Endproduct erhielt er 250 ccm Alkohol vom Drehungsvermögen  $\alpha_{\text{D}} = -8.5^\circ$  ( $l = 2$ ), entsprechend 88.5 pCt. activen Alkohols. Da die specifischen Gewichte der beiden Alkohole für unsere Rechnung nur unerheblich verschieden sind, da ferner bei Isomeren Gewichts- und Molekularrefractionen übereinstimmen, so wird in der Formel:  $a = 3370$ ,  $b = 12838$ ,  $a - x = 221.3$ ,  $b - y = 28.7$ . Daraus berechnet sich  $c = 0.446$ .

Setzen wir den so berechneten Werth von  $c$  ein, um die von Rogers für die Zwischenproducte erhaltenen Werthe den theoretisch berechneten gegenüber zu stellen, so gelangen wir zu folgender Tabelle:

Nummer der Operation	Unverestert gebliebener Alkohol ccm	Drehungsvermögen $\alpha_{\text{D}}$ für $l = 2$	
		Ber.	Gef.
1	4500	3.35°	3.5°
2	1800	5.25°	5.25°
3	900	6.55°	6.5°
4	450	7.8°	8.1°
5	250	8.5°	8.5°

<sup>1)</sup> Trans. chem. soc. 63, 1130 [1893].

Wie man sieht, stimmen die berechneten Werthe mit den von Rogers beobachteten im Allgemeinen ganz vorzüglich überein. Nur bei der vierten Operation ist die Abweichung etwas grösser als zu erwarten war.

Diese Betrachtung gestattet nun ein Urtheil darüber, was die Le Bel'sche Methode in Rogers' Modification überhaupt zu leisten im Stande ist. Hätte Rogers seinen Alkohol weiter verarbeitet, so würde er, um 99-procentigen activen Alkohol zu erzielen, von den 250 ccm seines Endproductes noch 220 in Chlorid haben verwandeln müssen, sodass er dann aus 16.2 Litern des Ausgangsmaterials 30 ccm annähernd reinen activen Alkohols erhalten hätte. Dem scheint das Ergebniss eines von Rogers ausgeführten Versuches entgegenzustehen. Der Autor behandelte einen Theil seines stärkst-activen Alkohols nochmals mit Salzsäure, beobachtete aber keine weitere Zunahme des Drehungsvermögens am zurückgewonnenen Alkohol. Diese Angabe ist nur dadurch zu erklären, dass das Drehungsvermögen eines so hochprocentigen activen Alkohols, wie sich aus der Formel ergibt, so langsam bei Fortführung der Salzsäurebehandlung steigt, dass Rogers die geringe Zunahme übersehen hat.

Wenn man aus den oben angeführten Zahlenangaben Le Bel's das Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten der beiden Amylalkohole berechnet, gelangt man zu einem wesentlich anderen Werth. Le Bel erhielt aus 10 Theilen Amylalkohol ( $\alpha_D = -1.94^\circ$ ,  $l = 1$ ) 1 Theil Amylalkohol vom Drehungsvermögen  $\alpha_D = -4.53^\circ$  ( $l = 1$ ). Daraus berechnet sich  $c = 0.3115$ . Vorausgesetzt, dass sich die Angaben Le Bel's wirklich auf Natriumlicht beziehen, so müsste man folgern, dass unter den von Le Bel beobachteten Versuchsbedingungen — Einleiten von Chlorwasserstoff in siedenden Alkohol bei gewöhnlichem Druck — das Verhältniss der Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich günstiger für die Anreicherung des activen Alkohols ist als unter den Rogers eingehaltenen Verhältnissen. Theoretische Bedenken würden dem nicht im Wege stehen.

Ob man nach dem Le Bel'schen Verfahren bisher activen Amylalkohol in einer Reinheit von 85 pCt. oder 95 pCt. hergestellt hat, ist eine Frage von untergeordneter Bedeutung. Jedenfalls würde man im Stande sein, auf diesem Wege den Alkohol in beliebiger Reinheit darzustellen, andererseits aber könnte die Ausbeute an reinem Alkohol nur sehr gering sein. Sehr wohl geeignet hingegen ist das Verfahren, um aus einem schwach-activen Amylalkohol des Handels ein stärker drehendes Product bis zu einem Gehalt von 60 oder 80 pCt. activen Alkohols zu gewinnen.

Wenn wir uns nun weiter fragen, weshalb die Pasteur'sche Methode zur Trennung der beiden Amylalkohole bisher kein völlig befriedigendes Ergebniss gehabt hat, so bietet auch zur Beantwortung

dieser Frage das bereits in der Literatur vorliegende Beobachtungsmaterial ausreichende Anhaltspunkte.

Zwei krystallisirte Verbindungen aus einem Gemisch durch Umkrystallisiren so zu trennen, dass der im Ueberschuss vorhandene Bestandtheil rein herauskommt, ist im Allgemeinen eine einfache Operation. Die einzige Bedingung ist, dass das Mischungsverhältniss nicht gerade demjenigen des eutektischen Punktes der Löslichkeitscurve entspricht. Wenn nun einem Experimentator wie Pasteur und vielen anderen Autoren, welche sich mit dem gleichen Problem befassten, die Trennung der Baryumsalze der beiden Amylschwefelsäuren nur sehr schwer und unvollkommen gelang, so muss ein besonderer Grund dafür vorgelegen haben. Die Löslichkeitscurve dieser beiden Salze hat nämlich offenbar gar keinen eutektischen Punkt. Die Salze krystallisiren in Mischkrystallen. Diese Vermuthung wird durch die Beobachtung Pasteur's bestärkt, dass die beiden von ihm als Endproducte 15–20-maligen Krystallisirens erhaltenen Salze gleiche Krystallformen zeigten. Sie wird zur Gewissheit, wenn man eine Untersuchung Balbiano's<sup>1)</sup> über die Trennung der beiden amylschwefelsauren Baryumsalze näher in's Auge fasst. Der Autor hat die Löslichkeit des nach jedesmaligem Umkrystallisiren abgeschiedenen Salzgemenges bestimmt und beobachtete eine beständige Abnahme der Löslichkeit, bis diese nach 20-maliger Krystallisation constant wurde. Dann erst lag ein einheitliches Salz, das inactive Isoamylsulfat vor. Die Eigenschaften des Salzgemisches ändern sich also beim Umkrystallisiren nicht sprunghaft, sondern allmählich, und das ist nur durch die Annahme von Mischkrystallen zu erklären.

Nun muss man, um Mischkrystalle durch Umkrystallisiren zu trennen, nach ganz anderen Principien verfahren wie bei der Trennung von anderen krystallisirten Körpern. Die Theorie dieses Gegenstandes ist besonders von Bakhuis Roozeboom<sup>2)</sup> an der Hand der Phasenlehre sehr eingehend behandelt worden. Es erübrigt sich daher an dieser Stelle darauf näher einzugehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass man bei einem dem Verfahren der fractionirten Destillation nachgebildeten Krystallisationsverfahren eine beliebig vollständige Trennung der Baryumsalze der beiden Amylschwefelsäuren erzielen kann. Diese Frage soll experimentell geprüft werden. Zuvor aber erschien es angezeigt, zu versuchen, ob man auf anderem Wege vielleicht bequemer die Trennung der beiden Amylalkohole bewirken könne. Die bisherigen Ergebnisse dieser Versuche, welche ich gemeinsam mit Hrn. Alex. McKenzie angestellt habe, sind in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben.

<sup>1)</sup> Gaz. chim. 6, 229 [1876]. <sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 8, 504 [1891].