

dass bei dieser Säure, die doch als δ -Oxysäure angesehen werden muss, die Lactonbildung erst beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke erfolgt, ist wohl zu schliessen, dass sich bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf das Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ die *trans*-Modification VI bildet. Dass es des ausserordentlichen Mittels der trocknen Destillation bedarf, um die zum Lacton führende Wasserabspaltung zu bewirken, ist nicht so sehr auffallend, denn Beispiele einer ähnlichen Beständigkeit hydrirter Oxysäuren sind schon wiederholt beschrieben worden, und erst kürzlich theilten Lees und Perkin¹⁾ einen dem unsrigen gleichenden Fall schwer zu bewirkender Lactonbildung bei zwei Oxyhexahydroxylylsäuren mit, in denen die Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen ebenfalls in δ -Stellung zu einander stehen.

Ausgeführt im Laboratorium von Schimmel & Co.

Berlin und Leipzig, im Mai 1902.

348. Emil Fischer und Carl Harries: Ueber Vacuumdestillation.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Mai 1902.)

Während die Destillation bei einem Druck von 8—20 mm Quecksilber, den man je nach der Temperatur mit der Wasserstrahlpumpe leicht erreichen kann, zu den gebräuchlichsten Operationen des Chemikers gehört, wird stärkeres Vacuum für diesen Zweck sehr selten in den Laboratorien angewandt, und doch ist gerade der Vortheil der Siedepunktserniedrigung dort am grössten; denn durch die verdienstlichen Versuche von F. Krafft und seinen Schülern²⁾ wissen wir, dass der Siedepunkt für eine ganze Reihe von Substanzen bei der Verminderung des Druckes von 15 mm auf sogenanntes Kathoden-Vacuum um 70—105⁰ fällt. Krafft hat auch einen einfachen Apparat für solche Destillationen bei Drucken unter 0.5 mm angegeben, wobei das Vacuum durch die Babo'sche Wasser-Quecksilber-Luftpumpe erzeugt wird. Für den gleichen Zweck sind natürlich auch die anderen Constructionen der Quecksilberluftpumpe, z. B. von Kahlbaum, geeignet.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 79, 335; Chem. Centralblatt 1901, I 782. Siehe auch Perkin und Yates, ebenda 1375; Chem. Centralblatt 1902, I 196.

²⁾ Krafft und Dyes, diese Berichte 28, 2583 [1895]; Krafft und Weiland, diese Berichte 29, 1316, 2240 [1896].

Dieses Verfahren ist recht brauchbar, wenn es sich um die Destillation von reinen Substanzen handelt, deren Tension bei der Temperatur der gewöhnlichen Kühlvorrichtungen genügend klein ist. Es lässt aber im Stich, wenn Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Kohlenwasserstoffe, zugegen sind oder während der Operation entstehen. Es wird auch schon unbequem, wenn grössere Mengen unzersetzt siedender Substanzen fractionirt werden sollen, weil die hierbei gebräuchlichen Vorlagen nicht absolut luftdicht schliessbar sind oder weil ihre Auswechslung das Eindringen von Luft mit sich bringt. In derartigen Fällen wirkt die Quecksilberluftpumpe viel zu langsam. Das ist wohl der Grund, weshalb Destillationen, zumal mit grösseren Quantitäten von Substanz, bei einem Druck unter 1 mm in der Praxis kaum ausgeführt werden.

Diese Schwierigkeiten haben wir beseitigt:

1. durch die Anwendung einer sehr stark wirkenden mechanischen Luftpumpe, die einen grösseren Apparat von mehreren Litern Inhalt im Laufe von 10 Minuten bis auf etwa 0.15 mm Druck entleert;

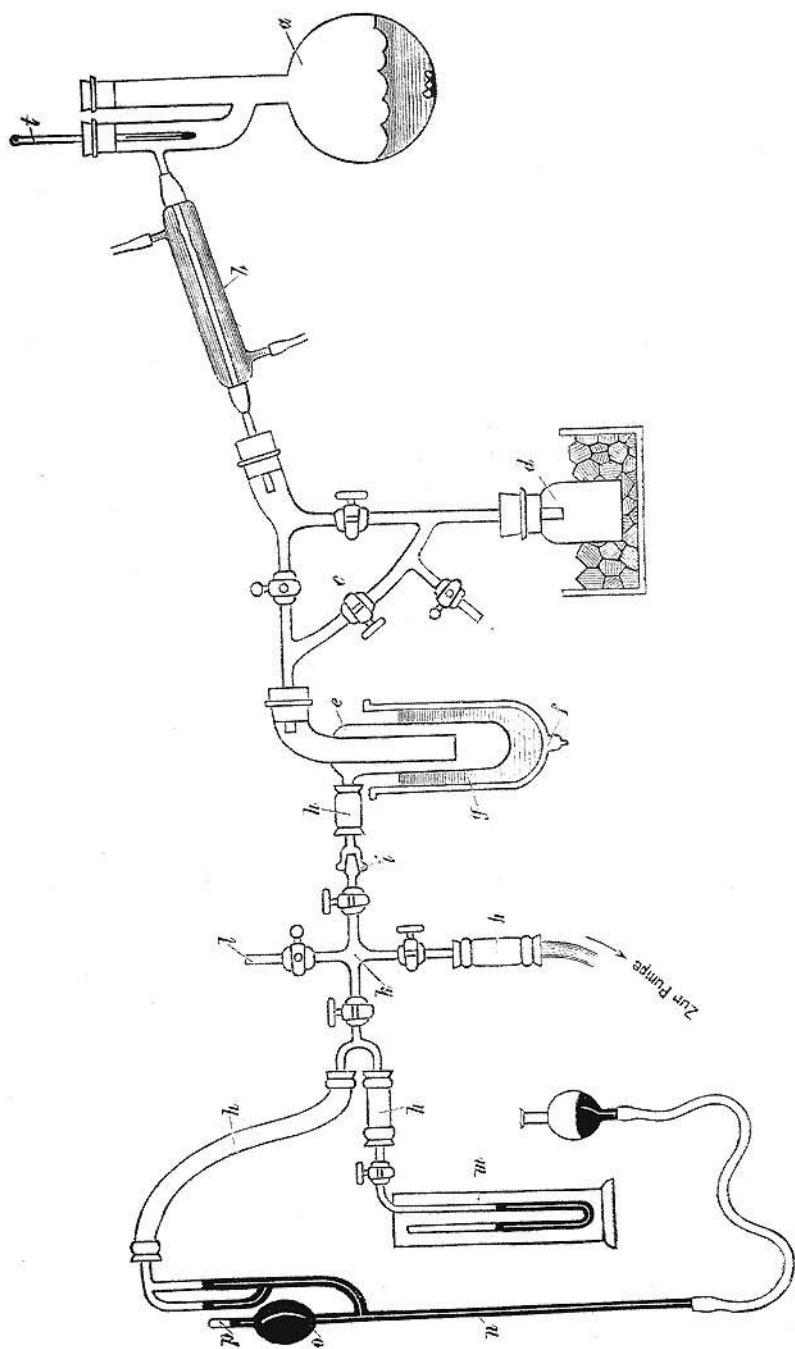
2. durch Kühlung einer Vorlage mittelst flüssiger Luft, wodurch alle Dämpfe und auch die meisten Gase, wie Ammoniak, Kohlensäure, Aethylen, condensirt werden.

So ist es uns gelungen, grössere Mengen von Flüssigkeiten oder auch festen Substanzen bei Drucken unter 1 mm ohne Schwierigkeiten der fractionirten Destillation zu unterwerfen, obschon während der Operation Dämpfe und Gase in reichlicher Menge entstanden.

Als Luftpumpe verwenden wir die englische »Geryk«-Vacuum-pumpe (Fleuss' Patent), welche jetzt vielfach zum Evacuiren der elektrischen Glühbirnen dient. Sie ist zweistufig, und die Kolben gehen in Oel, welches eine sehr geringe Tension hat. Sie wird in drei Typen *A*, *B*, *C* geliefert, von denen wir den grössten (*C*) benutzen. Derselbe braucht ungefähr $\frac{1}{2}$ P.S. zum Antrieb. Für die allermeisten Zwecke wird aber auch der Typ *B* ausreichend sein. Unsere Pumpe wird durch einen Elektromotor getrieben, der bei dem häufig unterbrochenen Gebrauche am bequemsten und billigsten ist. Die Verbindung mit den Apparaten geschieht durch ein Bleirohr, das in eine Schlauchspitze mündet.

In der umstehenden Figur, deren Zeichnung wir Hrn. Dr. O. Diels verdanken, ist der Apparat dargestellt, wie wir ihn für die fractionirte Destillation von Flüssigkeiten verwendet haben.

Das Siedegefäss *a* steht bei Substanzen, die gegen Ueberhitzung empfindlich sind, in einem Oelbade, dessen Temperatur gemessen wird. Die Dämpfe entweichen durch das seitliche Ansatzrohr, welches in der üblichen Weise mit Glasperlen gefüllt ist und das Thermometer *t* trägt. Das Rohr wird während der Operation am besten



noch mit Watte oder Asbestwolle umgeben, um die Abkühlung durch die Luft zu verringern. Bei der ausserordentlichen Verdünnung der Dämpfe sind die Angaben des Thermometers nicht so zuverlässig als bei gewöhnlicher Destillation; wie leicht begreiflich, ist die Einstellung am schärfsten, wenn die Destillation verhältnismässig rasch von Statten geht. Es ist daher zweckmässig, auch die Temperatur des Bades durch ein Thermometer zu kontrolliren, wenn man allzu starke Ueberhitzung der destillirenden Substanz vermeiden will. Selbstverständlich liegt die Badtemperatur höher als die der Dämpfe, nach unseren Beobachtungen betrug bei flotter Destillation die Differenz 15–40°.

Der Kühler *b* wird bei hochsiedenden Substanzen mit gewöhnlichem Wasser und bei niedrig siedenden mit einer stark gekühlten Chlorcalciumlösung gefüllt. Der mit 4 Glashähnen versehene Vorstoss *c*, dessen Construction bekannt ist¹⁾, gestattet jeder Zeit die Auswechslung der Vorlage *d* ohne Aufhebung des Vacuums. Die Vorlage *e*, deren Zuführung wegen der Gefahr der Verstopfung sehr weit ist, dient zur Condensation aller leicht flüchtigen Dämpfe und Gase und steht in einem Dewar'schen Gefässe *f*, das mit flüssiger Luft *g* gefüllt ist. Bei starker Gasentwicklung empfiehlt es sich, noch eine zweite derartige Vorlage einzuschalten. Der Verbrauch an flüssiger Luft schwankt mit der Art der Destillationsproducte, ist aber in der Regel sehr gering. Der Glasapparat *k* hat 4 Hähne und bildet die Verbindung der Destillationsgefässe mit der Pumpe und mit den Druckmessapparaten *m* und *n*. Durch den vierten Hahn *l* kann man Luft in das System einlassen. *m* ist ein gewöhnliches Quecksilbermanometer. Für die Messung von Drucken unter 1 mm dient ein Volumometer nach MacLeod mit der von Kahlbaum angegebenen kleinen Modification. Die Kugel *o* fasst ungefähr 50 ccm und das Rohr *p* hat 8 mm im Lichten. Die Verbindungen *h* bestehen aus starken Gummischläuchen (4 mm Oeffnung, 10 mm Wandstärke), welche an die Glasröhren mit starkem Kupferdraht angepresst sind. Bei *i* befindet sich wegen der bequemen Loslösung ein Glasschliff. Alle anderen Verschlüsse sind mit Gummistopfen hergestellt. Um eine möglichst vollständige Dichtung zu erzielen, werden dieselben nach der Zusammenstellung des Apparates an der Berührungsstelle von Stopfen und Glas mit einer concentrirten Gummilösung, wie man sie zur Dichtung der Fahrradreifen benutzt, befeuchtet. Denselben Zweck erreicht man auch durch Einfetten der Stopfen mit der Mischung von Wollfett und Wachs, welche Krafft empfohlen hat. Durch diese Anordnung sind sämmtliche Theile des Apparates bis

¹⁾ Vergl. Thorne, diese Berichte 16, 1327 [1883].

zu dem Schliff *i* leicht zu lösen und die Dichtung ist doch genügend, um ein constantes Vacuum von 0.15 bis 0.2 mm Quecksilber zu erzielen.

Um den Siedeverzug aufzuheben, empfiehlt es sich, in das Siedegefass 2—3 linsengrosse Stückchen von Ziegelstein oder gebranntem Thon einzubringen. Uebrigens ist die Gefahr des Stossens bei dem gleichmässigen Druck, der im Apparat herrscht, gering.

Bei gut schliessenden Dichtungen erreicht man für ein Destillationsgefäss von 1 L Inhalt in ungefähr 10 Minuten ein Vacuum von ungefähr 0.2 mm Druck. Um den Verlauf der Destillation zu schildern, geben wir einige Beispiele:

1. Oelsäure. Destillationsgefäss 250 ccm, zur Hälfte gefüllt. Druck 0.25 mm. Temperatur des Oelbades 200°, Temperatur der Dämpfe 166°. In einer Minute gingen 30 Tropfen über. Durch Steigerung der Temperatur des Oelbades wird die Destillation sehr beschleunigt.

2. Glycerin. Destillationsgefäss 500 ccm, zur Hälfte gefüllt. Druck 0.2 mm. Badtemperatur 180°, Temperatur der Dämpfe 143°. In 2—3 Sekunden destillirt 1 Tropfen. Beim Wechseln der Vorlage ging die Destillation ruhig fort, im ausgeschalteten Theile des Apparates stieg der Druck zuerst auf 30 mm, fiel aber im Laufe von 3 Minuten wieder auf 0.5 mm, und jetzt konnte ohne Störung das Destillationsgefäss wieder eingeschaltet werden.

Bei festen Substanzen ist die Anwendung eines Wasserkühlers unnöthig, man verwendet dann die bekannten Siedegefässe mit angeschmolzenen weitem Glasrohr, welches als Vorlage dient.

3. Stearinsäure. Siedegefass von 50 ccm Inhalt. Druck 0.25 mm. Temperatur des Bades 190°, Temperatur des Dampfes 158—160°.

4. α -Methylglucosid. Siedegefass wie zuvor. Bei 170° Badtemperatur begann die Sublimation, da dieselbe aber sehr langsam von Stattem ging, so wurde mit freier Flamme erhitzt.

Bei 0.2 mm ging das Glucosid ohne Rückstand und ohne Bräunung über, die Temperatur der Dämpfe betrug 200°. Das Destillat erstarrte sofort zu einer völlig farblosen, krystallinischen Masse.

Das Verfahren wurde ferner in zahlreichen Fällen benutzt zur Fractionirung von Estern der Aminosäuren behufs Trennung der complicirten Gemische, welche bei der Hydrolyse der Proteinstoffe entstehen. Hier trat der Vortheil der starken Siedepunktserniedrigung besonders zu Tage, weil die höher siedenden Ester bei längerer Dauer der Destillation unter einem Druck von 8—10 mm schon merkliche Zersetzung erleiden.

Um endlich zu zeigen, dass selbst starke Gasentwicklung die Operation nicht stört, wollen wir noch die trockne Destillation des rohen Para-Kautschuks beschreiben. Bei Anwendung von 150 g Kautschuk und einem Destillationsgefäss von 1000 ccm, das mit Asbestpapier umhüllt war, blieb bei freier Feuerung der Druck im Apparate constant bei 0.25 mm, weil durch die flüssige Luft die gasförmigen Producte so-

fort condensirt wurden. Nach Entfernung der stark gekühlten Vorlage, stieg dagegen der Druck im Apparat sofort auf 15–20 mm. Wie leicht begreiflich, ist der sehr geringe Druck und die dadurch bedingte rasche Entfernung der flüchtigen Producte aus dem erhitzten Gefässe von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der trocknen Destillation. Während Bouchardat unter gewöhnlichem Druck aus 5 kg Kautschuk 250 g Isopren C_5H_8 , 2000 g Dipenten $C_{10}H_{16}$ und 600 g Heveen $C_{15}H_{24}$ erhielt, entstand durch die Destillation bei 0.25 mm nur wenig Isopren und Dipenten, sondern als Hauptproduct ein von 180–300° siedendes Gemisch.

Die Operation, wie zuvor beschrieben, lässt sich bequem mit Mengen von $\frac{1}{2}$ L Flüssigkeit ausführen. Wir zweifeln aber nicht daran, dass sie ohne Schwierigkeiten auch in grösserem Maassstabe vorgenommen werden kann, und wir halten sogar die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass sie der industriellen Verwerthung fähig ist. Wo flüssige Luft nicht zur Verfügung steht, kann man sich auch mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zur Kühlung der Gefässe (e) behelfen, nur ist dann der Effect der Condensation selbstverständlich etwas geringer. Handelt es sich nur um die Entfernung vom Wasserdampf, so würde man selbstverständlich auch mit Trockenröhren, wie Krafft sie benutzt hat, auskommen. Die Anwendung der flüssigen Luft ist aber unter allen Umständen vorzuziehen, weil einerseits nichts von den leicht flüchtigen Producten der Destillation verloren geht, und andererseits die Oelpumpe vor dem Eindringen schädlicher Gase geschützt wird.

Was den Preis des Apparates anbetrifft, so kostet die Pumpe Typ C ohne Motor ungefähr 900 M. Sie kann nebst Elektromotor von der Firma Siemens & Halske, Glühlampenwerk, Charlottenburg, bezogen werden. Die Glastheile des Apparates sind leicht herzustellen und werden auf Wunsch nebst den Gummiverbindungen und Verschlüssen von dem Glasbläser R. Burger, Berlin N., Chaussee-str. 2e, geliefert.

Zum Schluss sagen wir Hrn. Dr. O. Feuerlein, Leiter des Glühlampenwerkes von Siemens & Halske, für seine freundliche Hilfe bei Auswahl der Pumpe nebst Betriebsvorrichtung und Hrn. Dr. O. Wolfes für die eifrige Unterstützung bei der Ausbildung der Destillationsmethode besten Dank.