

161. Über die gas-chromatographische Trennung der isomeren gesättigten aliphatischen Alkohole bis zu 5 C-Atomen

von A. L. Prabucki und H. Pfenninger

(31. V. 61)

Die Trennung von Komponenten einer Alkoholmischung mit Hilfe der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie wurde besonders in gärungschemischen Laboratorien verschiedentlich untersucht. Dabei stiess man bei der Trennung der Gärungsamylalkohole *1-Pentanol*, *3-Methyl-1-butanol* und *2-Methyl-1-butanol* immer wieder auf Schwierigkeiten. Erst die Einführung der *Kapillarsäulen* versprach bessere Ergebnisse¹⁾. Jedoch gelang KUFFNER & KALLINA²⁾ mit den zahlreichen, von ihnen eingesetzten stationären Phasen in *gefüllten* Säulen nur eine unvollständige Auftrennung der genannten Amylalkohole. Eine Trennung des 2-Methyl-1-butanols vom 3-Methyl-1-butanol konnte in keinem Fall erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die gas-chromatographische Trennung der gesättigten aliphatischen Alkohole von C₁ bis C₅ an einer gefüllten Säule beschrieben. Als *stationäre Phase* wurde der *Diäthylester der D-Weinsäure* eingesetzt, nachdem Versuche mit verschiedenen anderen Phasen nicht befriedigten. Wir setzten diese optisch aktive Form ein, um eine möglichst weitgehende Trennung des primären aktiven Amylalkohols vom Isoamylalkohol zu erreichen. Diese Trennung ist besonders wichtig bei der Prüfung handelsüblicher Amyl- bzw. Isoamylalkohole in Hinblick auf ihren Einsatz bei der Fest-Flüssig-Chromatographie und auch bei der Untersuchung von Sekundärprodukten der alkoholischen Gärung.

Experimenteller Teil

Wir verwendeten *Celite* (30 bis 50 mesh) als Trägermaterial und beluden dieses im Verfahren nach HORNIG *et al.*³⁾ mit 20% Trennflüssigkeit. Die verwendete Säule hatte eine *Trennstufenzahl von 820*. Gearbeitet wurde im Wasserstoffstrom von *1,25 ml/min je mm² Säulenfläche* und bei einer *Säulentemperatur von 75°*. Der Gas-Chromatograph (GASOFRACT der Fa. Dr. VIRUS KG, Bonn) ist mit einer *Wärmeleitfähigkeitmesszelle* als Detektor ausgerüstet. Die *Brückenspannung* betrug *150 mA*; als *Recorder* wurde ein *2 mV-Kompensator* mit einer Schreiberbreite von 25 cm (PHILIPS) eingesetzt.

Es gelangten *alle gesättigten Alkohole von C₁ bis C₅* zur Untersuchung, wobei jeweils die Isomeren gleicher Kohlenstoffzahl nebeneinander geprüft wurden.

Die am meisten interessierenden acht Amylalkohole wurden an der beschriebenen Kolonne in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte eluiert (s. Fig. 1 und Tab. 1).

Wie aus Fig. 1 und Tabelle 1 hervorgeht, liess sich 2,2-Dimethyl-1-propanol (Bande II) von 3-Methyl-2-butanol (Bande III) nicht trennen. Die Trennung der Banden II und III von Bande IV (3-Pentanol) erfolgte an der verwendeten Säule mit einer Auflösung von etwa $\phi = 0,4$. Um eine Auflösung von 99% zu erreichen, müssten Säulen mit 3900 Trennstufen verwendet werden; für eine Auflösung von 90%, Säulen mit 2200 Stufen. Die Auflösung der Komponenten 2-Methyl-1-butanol (Bande VI) und 3-Methyl-1-butanol (Bande VII) betrug in unseren Versuchen etwa 45%. Zur Auflösung von 99% wären etwa 3750 Trennstufen nötig.

Die vier *Butanole* wurden sauber getrennt (Fig. 2 und Tab. 2).

¹⁾ A. ZLATKIS & J. E. LOVELOCK, *Analyt. Chemistry* **31**, 620 (1959).

²⁾ F. KUFFNER & D. KALLINA, *Mh. Chem.* **90**, 463 (1959).

³⁾ C. E. HORNIG, E. A. MOSCATELLI & C. C. SWEEFLEY, *Chemistry & Ind.*, 1959, 751.

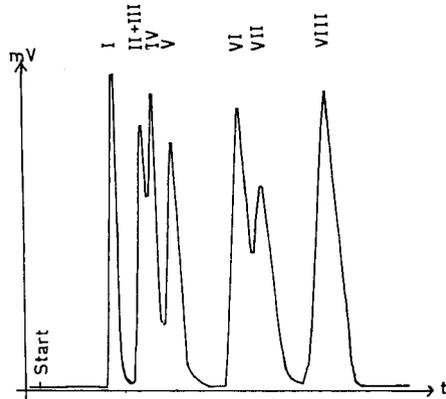


Fig. 1. *Fractogramm der acht Amylalkohole* (Bandenbezeichnung s. Tab. 1)

Tabelle 1. *Siedepunkte und relative Gesamtretentionszeiten der acht Amylalkohole*
(1-Pentanol: rel. Gesamtretentionszeit = 1,000)

Bandenbezeichnung	Alkohol	Siedepunkt °C ⁴⁾	relative Gesamtretentionszeit
I	2-Methyl-2-butanol	101,8	0,159
II	2,2-Dimethyl-1-propanol	114	0,359
III	3-Methyl-2-butanol	114	0,360
IV	3-Pentanol	115,6	0,399
V	2-Pentanol	119,3	0,472
VI	2-Methyl-1-butanol	128	0,705
VII	3-Methyl-1-butanol	130,5	0,786
VIII	1-Pentanol	138	1,000

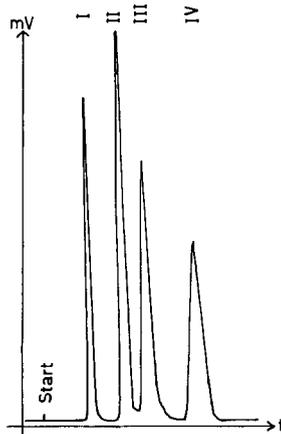


Fig. 2. *Fractogramm der vier Butanole* (Bandenbezeichnung s. Tab. 2)

Tabelle 2. *Siedepunkte und relative Gesamtretentionszeiten der vier Butanole* (1-Butanol: rel. Gesamtretentionszeit = 1,000)

Banden- bezeichnung	Alkohol	Siedepunkt °C ⁴⁾	relative Gesamt- retentionszeit
I	2-Methyl-2-propanol	82,8	0,313
II	2-Butanol	99,5	0,538
III	2-Methyl-1-propanol	108,4	0,675
IV	1-Butanol	117,7	1,000

In Tabelle 3 sind die Siedepunkte und relativen Retentionszeiten (1-Butanol = 1,000) sämtlicher von uns untersuchter Alkohole in der Reihenfolge ihrer Eluierung aufgeführt.

Tabelle 3. *Siedepunkte und relative Gesamtretentionszeiten der gesättigten Alkohole von C₁ bis C₅ an Diäthyl-D-tartrat-Säulen* (1-Butanol: rel. Gesamtretentionszeit = 1,000)

Alkohol	Siedepunkt °C ⁴⁾	relative Gesamt- retentionszeit
Methanol	64,5	0,228
Äthanol	78,4	0,288
2-Propanol	82,3	0,300
2-Methyl-2-butanol . .	101,8	0,300
2-Methyl-2-propanol . .	82,8	0,313
1-Propanol	97,2	0,506
2-Butanol	99,5	0,538
2-Methyl-1-propanol . .	108,4	0,675
2,2-Dimethyl-1-propanol	114	0,675
3-Methyl-2-butanol . .	114	0,675
3-Pentanol	115,6	0,750
2-Pentanol	119,3	0,888
1-Butanol	117,7	1,000
2-Methyl-1-butanol . .	128	1,321
3-Methyl-1-butanol . .	130,5	1,478
1-Pentanol	138	1,882

Die meisten der sechzehn gesättigten aliphatischen Alkohole von C₁ bis C₅ können demnach an der beschriebenen Säule getrennt werden. An einer Säule von 7500 Trennstufen sollte eine weitgehende Auflösung aller Komponenten zu mindestens 50% möglich sein (errechnet am Beispiel Äthanol/2-Propanol).

Der in diesen Untersuchungen verwendete Gas-Chromatograph wurde im Jahre 1959 aus Mitteln des ZENTENARFONDS der ETH angeschafft.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Diäthyl-D-tartrat auf Celite als Säulenfüllung lassen sich isomere aliphatische Alkohole bis zu C₅ gas-chromatographisch trennen. Nur bei den Amylalkoholen 2,2-Dimethyl-1-propanol und 3-Methyl-2-butanol gelang die Trennung nicht. Die Auflösung von 2-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-1-butanol war befriedigend. Isomere Butanole und Propanole wurden sauber getrennt.

Institut für Tierernährung der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich
Vorstand: Prof. Dr. E. CRASEMANN

⁴⁾ Entnommen aus Handbook of Chemistry and Physics, 35th ed., Cleveland 1953.