

Ferner kann auf die komplizierten Bandenverschiebungen im 900-700/cm-Gebiet hingewiesen werden, welche die Zuordnung der dortigen starken Absorptionsbanden zu CH bzw. CD-out-of-plane-Schwingungen stützen.

4.2. Die leichte Austauschbarkeit  $d \rightleftharpoons h$  des Wasserstoffs in den Stellungen 1 und 3 stützt die spektroskopische Identifikation des  $d_6$ -Derivates als Azulene- $d_6$ -(2,4,5,6,7,8).

4.3. Die Elektronenspektren der Isotop-Isomeren in Cyclohexan zeigen eine systematische Verschiebung der Banden-Enveloppen um max. ca. 50 Å zu höheren Frequenzen mit zunehmender Deuterierung. Besonders stark tritt dieser hypsochrome Effekt des Deuteriums bei der Bande 3400 Å auf, welche bekanntlich durch Substitution in Stellung 1 und 3 besonders stark beeinflusst wird.

Wir danken der Direktion der Gesellschaft KONINKLIJKE OLIE/SHELL für ein Stipendium sowie der Firma HOFFMANN-LA ROCHE und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1984 und 1948) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY

Azulene was totally deuterated by treatment with bariumoxide in heavy water at high temperature. The exchange reaction of azulene- $d_8$  in methanol with picric acid is shown to produce an azulene- $d_6$  of definite structure, which is very likely to be azulene- $d_6$ -(2,4,5,6,7,8). Infrared spectra of the two hitherto unknown compounds in carbontetrachloride solution are given, together with those of azulene- $d_2$ -(1,3) and undeuterated azulene. The electronic absorption spectra of the deuterated compounds in cyclohexane show a systematic hypsochromic shift of frequencies.

Laboratorium für physikalische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---

## 54. Über die Trennung der isomeren gesättigten aliphatischen Alkohole bis zu 5 C-Atomen mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie

von H. Pfenninger

(21. XII. 61)

In einer früheren Veröffentlichung wurde auf die gute Eignung von Diäthyl-D-tartrat als stationäre Phase zur gas-chromatographischen Trennung von isomeren aliphatischen Alkoholen bis zu 5 C-Atomen hingewiesen<sup>1)</sup>. Unter den dort angegebenen Bedingungen liessen sich die geprüften isomeren Alkohole einwandfrei trennen mit Ausnahme von 2,2-Dimethyl-1-propanol und 3-Methyl-2-butanol. In einer weiteren Publikation<sup>2)</sup> wurde gezeigt, dass es mit der genannten Trennflüssigkeit mög-

<sup>1)</sup> A. L. PRABUCKI & H. PFENNINGER, *Helv.* 44, 12, 84 (1961).

<sup>2)</sup> A. L. PRABUCKI & H. PFENNINGER, *Schweiz. Brauerei Rdsch.* 72, 283 (1961).

lich ist, die bei der alkoholischen Gärung gebildeten und als «Fuselöl» bezeichneten aliphatischen Alkohole weitgehend gas-chromatographisch zu bestimmen. Ein wesentlicher Vorzug der beschriebenen Trennsäule besteht darin, dass die im Fuselöl als Hauptkomponenten vorkommenden Gärungsamylalkohole wie Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) und *d*-Amylalkohol (2-Methyl-1-butanol) befriedigend aufgetrennt werden. Der Diäthyl-D-tartrat-Säule haftet jedoch der Nachteil an, weder Äthanol von 2-Propanol, noch 1-Propanol von 2-Butanol zu trennen. Von einer Reihe weiterer für derartige Trennungen als stationäre Phase in Frage kommender Substanzen erwies sich Dioctylsebacat (Sebacinsäure-bis-(2-äthylhexyl)-ester) als sehr geeignet, über dessen Trennvermögen in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

**Experimentelles.** – Für die Untersuchungen diente ein Gas-Chromatograph Modell GASO-FRACT der Firma Dr. VIRUS KG., Bonn, mit einer Wärmeleitfähigkeitmesszelle als Detektor. Die gewählte Brückenspannung betrug 150 mA. Es wurde eine Säule aus rostfreiem Stahl von 8 mm Innendurchmesser und 160 cm Länge verwendet. Trägermaterial: Celite (30 bis 80 mesh, BDH), imprägniert mit 20% Dioctylsebacat (FLUKA). Trennstufenzahl der Säule: 750. Schleppegas: Helium bei einem Durchfluss von 1,5 ml/min je mm<sup>2</sup> Säulenfläche. Günstigste Trenntemperatur: 75°. Registrierung: vermittels eines 1-mV-Kompensographen (PHILIPS) mit einer Schreiberbreite von 25 cm. Paperschub: 0,5 cm/min.

Alle sechzehn gesättigten Alkohole von C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> gelangten zur Untersuchung, wobei jeweils die Alkohole gleicher C-Anzahl nebeneinander geprüft wurden.

*Siedepunkte und relative Gesamtretentionszeiten der gesättigten Alkohole von C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> an einer Dioctylsebacat-Säule*

Alkohol	Siedepunkt °C <sup>3)</sup>	Relative Gesamtretentionszeit bezogen auf		
		1-Butanol	1-Butanol (Fig. 2)	1-Pentanol (Fig. 3)
Methanol . . . . .	64,7	0,138		
Äthanol . . . . .	78,4	0,154		
2-Propanol . . . . .	82,3	0,221		
2-Methyl-2-propanol . . .	82,8	0,279	0,279	
1-Propanol . . . . .	97,2	0,405		
2-Butanol . . . . .	99,5	0,552	0,552	
2-Methyl-1-propanol . . .	108,4	0,734	0,734	
2-Methyl-2-butanol . . .	101,8	0,754		0,312
1-Butanol . . . . .	117,7	1,000	1,000	
2,2-Dimethyl-1-propanol .	114	1,048		0,433
3-Methyl-2-butanol . . .	114	1,070		0,443
3-Pentanol . . . . .	115,6	1,269		0,525
2-Pentanol . . . . .	119,3	1,281		0,530
3-Methyl-1-butanol . . .	130,5	1,868		0,773
2-Methyl-1-butanol . . .	128	1,917		0,793
1-Pentanol . . . . .	138	2,418		1,000

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass die beiden Propanole gut aufgetrennt werden. Fig. 2 zeigt, dass auch die vier Butanole sauber getrennt werden (vgl. Tabelle, 4. Spalte). Aus Fig. 3 geht hervor, dass sich von den acht Amylalkoholen folgende Paare nicht trennen lassen: 2,2-Dimethyl-1-propanol und 3-Methyl-2-butanol; 3-Pentanol und 2-Pentanol; sowie 3-Methyl-1-butanol und 2-Methyl-1-butanol (vgl. Tabelle, 5. Spalte). In der Tabelle sind in Spalte 2 die Sdp. und in Spalte 3 die auf 1-Butanol bezogenen Retentionszeiten sämtlicher untersuchter Alkohole in der Reihenfolge ihrer Eluierung zusammengefasst. Zur Ermittlung dieser Retentionszeiten wurde

<sup>3)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 41st ed., Cleveland 1959–1960.

immer 1-Butanol zusammen mit dem entsprechenden Alkohol chromatographiert. Aus diesen Daten geht hervor, dass sich die im Hinblick auf die gas-chromatographische Analyse von Fuselölen besonders interessierenden Trennungen von Äthanol und 2-Propanol sowie von 1-Propanol und 2-Butanol auf dieser Säule durchführen lassen. Interessant ist ferner die Tatsache, dass die beiden Pentanole 3-Methyl-1-butanol und 2-Methyl-1-butanol gegenüber der Diäthyl-D-tartrat-Säule in umgekehrter Reihenfolge erscheinen. Dies erklärt auch die Beobachtung, dass mit einer Kombination von Diäthyl-D-tartrat- und Dioctylsebacat-Säulen in keinem Falle eine Trennung dieser beiden Alkohole zu erreichen war. Hingegen können alle sechzehn gesättigten Alkohole von C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>, mit Ausnahme von 2,2-Dimethyl-1-propanol und 3-Methyl-2-butanol, direkt oder indirekt auf diesen beiden Säulen nebeneinander bestimmt werden.



Fig. 1. Fractogramm der beiden Propanole

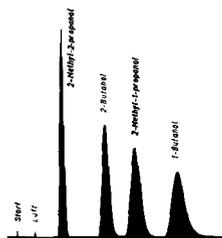


Fig. 2. Fractogramm der vier Butanole

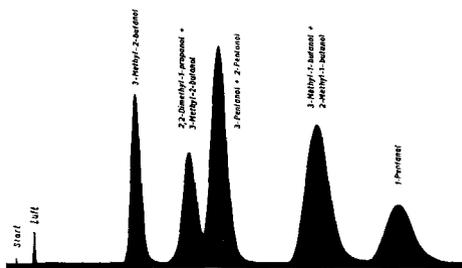


Fig. 3. Fractogramm der acht Amylalkohole

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Gas-Chromatograph wurde im Jahre 1961 von der Versuchsstation Schweiz. Brauereien, wo auch die Untersuchungen durchgeführt wurden, angeschafft. Der Leitung dieses Institutes wie auch Herrn A. L. PRABUCKI, Assistent am Institut für Tierernährung an der ETH, sei für ihre Unterstützung bestens gedankt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Mit Dioctylsebacat auf Celite als Säulenfüllung lassen sich alle gesättigten aliphatischen Alkohole bis zu 4 C-Atomen gas-chromatographisch trennen. Vor allem gelingt es mit dieser Phase, Äthanol und 2-Propanol sowie 1-Propanol und 2-Butanol aufzutrennen. Bei den Pentanolen dagegen werden die Paare 2,2-Dimethyl-1-propanol und 3-Methyl-2-butanol, 3-Pentanol und 2-Pentanol sowie 3-Methyl-1-butanol und 2-Methyl-1-butanol nicht aufgetrennt.

Institut für landw. Bakteriologie und Gärungsbiologie  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich  
Vorstand: Prof. Dr. L. ETTLINGER