

ZUM DESTILLATIONSVERHALTEN
FLÜSSIGER GEMISCHE OPTISCHER ANTIPODEN

F.Nerdel und W.Dispers

Aus dem Organisch-Chemischen Institut
der Technischen Universität Berlin

(Received 25 June 1962)

Eine Mitteilung von McGinn¹ über die Existenz des razemischen Octanol-(2) als azeotropes Gemisch beider optischer Antipoden mit Minimum-Siedepunkt veranlaßt uns, kurz über Versuche zu berichten, bei denen, unseres Wissens erstmalig, die destillative Trennung von Razemat und überschüssigem optischen Antipoden nachgewiesen wurde.² Wie diese Versuche in Übereinstimmung mit dem inzwischen veröffentlichten Befund McGinn's¹ zeigten, ist die von Mauser³ formulierte Feststellung, daß keine gesicherten experimentellen Tatsachen gegen, wohl aber zahlreiche Messungen für ideales Verhalten flüssiger Mischungen optischer Antipoden sprächen, nicht mehr zutreffend.

-
1. C.J.McGinn, J.phys.Chemistry 65, 1896 (Okt.1961).
 2. Der Inhalt der vorliegenden Mitteilung ist Gegenstand der deutschen Patentanmeldung R 30 053 IVb / 120 vom 7.4.1961.
 3. H.Mauser, Ber. dtsh. chem. Ges. 90, 299 (1957).

Durch Nitrierung von optisch reinem⁴ (+)-2-Phenylbutan [(+)-I] wurde nach destillativer Abtrennung der Nebenprodukte (+)-p-Nitro-sek.-butylbenzol [(+)-II] mit $\alpha_D^{25} +40,7^\circ$ (fl., $l = 1$) erhalten, dessen katalytische Hydrierung (+)-p-sek.-Butylanilin [(+)-III] mit $\alpha_D^{20} +33,1^\circ$ (fl., $l = 1$) lieferte, aus dem durch Desaminierung optisch reines (+)-I zurückerhalten wurde, wodurch die optische Reinheit von (+)-II und (+)-III gesichert ist.

Von einem analog aus zu 23,5 % optisch aktivem (-)-I erhaltenen, mit $\alpha_D^{25} -9,6^\circ$ (fl., $l = 1$) zu 23,5 % optisch aktiven (-)-II, das bei fraktionierter Destillation über eine Einstichkolonne geringer Trennwirkung mit einheitlichem Drehwert übergang, wurden 40 ml über eine Drehbandkolonne hoher Trennwirkung⁺ destilliert, wobei jeweils Fraktionen von 4 ml gesondert untersucht wurden. Sämtliche Fraktionen zeigten übereinstimmend mit optisch reinem (+)-II Kp_{12} 142-143°, $n_D^{25} 1,5307$, ihre Drehwerte stiegen jedoch im Laufe der Destillation stetig an von $\alpha_D^{25} -8,2^\circ$ der ersten, entspr. 20 % optischer Aktivität, bis $\alpha_D^{25} -12,2^\circ$ (fl., $l = 1$) der letzten Fraktion, entspr. 30 % optischer Aktivität. Da sämtliche Fraktionen sich im Gaschromatogramm als identische, einheitliche Substanzen erwiesen und optisch reines (+)-II unter gleichen Bedingungen mit konstantem Drehwert

4. vgl. D.J.Cram, J.Am.chem.Soc. 74, 2137 (1952).

+ Mikro-Vakuum-Drehbandkolonne nach Dr.Koch der Fa.Haage, Mühlheim/Ruhr, V2A-Drehband, wirksame Kolonnenhöhe 1000 mm, entspr. ca.50 theor. Böden. Es wurde unter N_2 beim Rücklaufverhältnis 1 : 20 destilliert.

destillierbar ist, scheiden Zersetzungs- oder Razemisierungsprodukte als Ursache der Drehwertverschiebungen aus.

Analoge Ergebnisse wurden an der gleichen Kolonne bei der Destillation von 24 ml eines mit $\alpha_D^{20} -8,2^\circ$ (fl., l = 1) zu 24,8 % optisch aktiven (-)-III unter gleichen Bedingungen erhalten : Sämtliche Fraktionen zeigten übereinstimmend $Kp_{12} 119-120^\circ$, $n_D^{25} 1,5352$, während ihre Drehwerte stetig anstiegen von $\alpha_D^{20} -6,1^\circ$ der ersten, entspr. 18,4 % optischer Aktivität, auf $\alpha_D^{20} -10,3^\circ$ (fl., l = 1) der letzten Fraktion, entspr. 31,4 % optischer Aktivität.

Eine eindeutige Verschiebung der Siedepunkte im Laufe der Destillationen oder eine Siedepunktsdifferenz zwischen nahezu razemischen und optisch reinen Substanzen war zwar bei unseren Destillationen, die im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe durchgeführt wurden, nicht erkennbar, jedoch dürften die beim partiell optisch aktiven II und III beobachteten eindeutigen Trenneffekte auf der Existenz eines Azeotropes mit Minimumsiedepunkt beruhen, das die Zusammensetzung des razemischen Gemisches haben muß.^{1,3}

Unsere bisherigen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei nur teilweise gespaltenen Verbindungen eine Anreicherung des im Überschuß vorhandenen optischen Antipoden durch Rektifikation möglich ist, die völlige destillative Trennung von Razemat und Antipoden ist dann nur eine Frage der Trennfähigkeit der Kolonne. Weitere Versuche hierzu sind in Vorbereitung.

Es erscheint ferner geboten, bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen unter Zuhilfenahme optisch aktiver Ver-

bindungen vor Folgerungen aus dem Grad der optischen Aktivität einer durch Destillation gereinigten partiell optisch aktiven Substanz zu prüfen, ob bei dem angewandten Destillationsverfahren das Mischungsverhältnis der optischen Antipoden konstant bleibt.