

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beiträge zur Kenntnis der optischen Aktivität und der  
Entstehung der Naphtene des Erdöls**

**Halmai, Béla**

**1909**

[urn:nbn:de:bsz:31-278815](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-278815)

III, 170

Halmai, Béla

(TH 2254)



Beiträge zur Kenntnis  
der optischen Aktivität und der  
Entstehung der Naphtene des Erdöls.

Von der

Großherzoglich Technischen Hochschule »Fridericana«  
zu Karlsruhe

genehmigte Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Dipl.-Ing. BÉLA HALMAI  
aus Budapest.

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. *C. Engler.*

Korreferent: Geh. Hofrat Prof. Dr. *H. Bunte.*

Die mündliche Prüfung fand am 26. Juli 1909 statt.

Karlsruhe

Druck der G. Braunschen Hofbuchdruckerei

1909

III 170



Beiträge zur Kenntnis  
der optischen Aktivität und der  
Entstehung der Naphtene des Erdöls.

Von der

Großherzoglich Technischen Hochschule »Fridericana«  
zu Karlsruhe

genehmigte Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Dipl.-Ing. BÉLA HALMAI  
aus Budapest.

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler.

Korreferent: Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.

Die mündliche Prüfung fand am 26. Juli 1909 statt.

1947. S. 159

Karlsruhe

Druck der G. Braunschen Hofbuchdruckerei

1909

Bibl. Techn. Hochschule  
Archiv der Hochschulschriften



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geh. Rat Professor Dr. C. Engler im chemischen Institute der Technischen Hochschule Karlsruhe angefertigt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem wertvollen hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die erhellenden Bemerkungen meinen warmsten Dank auszusprechen.

Meiner lieben Mutter!

Es sei mir das große Interesse, welches Herr Dr. W. Steinkopf an dieser Arbeit entgegenbringt, nur als ein dankbarer Erinnerungsbildnis.



Meiner lieben Mutter

1861. Tsch. Hochschule  
Landesbibliothek



## Inhaltsverzeichnis

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geh. Rat Professor Dr. C. Engler im chemischen Institut der Technischen Hochschule »Fridericiana« zu Karlsruhe ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso wird das große Interesse, welches sein Assistent, Herr Dr. W. Steinkopf meiner Arbeit schenkte, mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Sorgfalt und unter  
Leitung von Herrn Geh. Rat Professor Dr. C. Engel in  
chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe  
zu Karlsruhe angefertigt.  
Es sei mir nach an dieser Stelle gestattet diesem verehrten  
hochzuverehrten Leiter für die Anfertigung dieser Arbeit  
sowie für die ertheilten Ratschläge meinen warmen Dank  
auszusprechen.  
Es seien wird das große Interesse, welches sein  
Herr Dr. W. Steinkopf meiner Arbeit schenkte, mir noch  
in dankbarer Erinnerung bleiben.

## Inhaltsverzeichnis.

Die Entstehung der optischen Aktivität und der Naphtene . . . . .	Seite 9
---	------------

### I.

#### Experimenteller Teil.

Die Untersuchung eines Erdöls von Mendoza . . . . .	23
Allgemeine Eigenschaften des Mendozaöls . . . . .	24
A. Normaldestillation . . . . .	24
B. Untersuchung auf optische Aktivität . . . . .	25
Vakuumdestillationen . . . . .	26
Elementaranalysen . . . . .	30
C. Versuche zur Isolierung der optisch aktiven Körper . . . . .	32
1. Kalte Fraktionierung . . . . .	32
2. Versuche zur Isolierung auf chemischem Wege . . . . .	35
3. Weitere Versuche der Isolierung durch fraktionierte Destillation . . . . .	36
Untersuchung der höchstaktiven Fraktion IV . . . . .	37
D. Untersuchung der leichtsiedenden Teile des Mendozaöls auf deren Zusammensetzung . . . . .	39
1. Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe . . . . .	39
2. Nachweise der aromatischen Kohlenwasserstoffe . . . . .	40
3. Nachweis der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Naphtene) . . . . .	41
E. Erhitzung einer Schwerölfraction unter Druck . . . . .	44

### II.

#### Zersetzung eines Zylinderöls aus Baku unter Druck.

A. Darstellung der Rohprodukte der Zersetzung . . . . .	47
1. Art der Erhitzung . . . . .	47
2. Zwei quantitativ durchgeführte Versuche, um die Mengen der dabei entstandenen Kohlenwasserstoffe festzustellen . . . . .	48
3. Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Bestimmung derselben . . . . .	50
4. Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe . . . . .	51

	Seite
B. Fraktionierte Destillation der gesättigten Anteile des Rohproduktes .	54
1. Nachweis der Naphtene durch Bestimmung der physikalischen Konstanten sämtlicher Fraktionen und Elementaranalysen der Hauptfraktionen . . . . .	54
Beschreibung der Fraktionen I—XI . . . . .	54
Nachweis von reinen Paraffinkohlenwasserstoffen in der Fraktion 103—110° . . . . .	58
Beschreibung der Fraktionen XII—XXXI . . . . .	59
2. Chemischer Nachweis der Anwesenheit von Naphtenen . . . . .	68
Darstellung des Nitrononaphtens . . . . .	68
Darstellung des $\alpha$ -Nitrodekanaphtens . . . . .	69
C. Prüfung der Einzelfractionen auf optische Aktivität . . . . .	71
Schlußfolgerung . . . . .	72

## Verzeichnis der Druckfehler.

Seite 11, Zeile 26	lies	daß dies die	statt	»daß die«.
» 17, » 16	»	Gustavson	statt	»Gustawsohn«.
» 55, » 29	»	Methylpentamethylen	statt	»Methylpentanmethylen«.
» 56, » 2	»	n	statt	»H«.
» 61, » 21	»	XVII	statt	»XVIII«.
» 63, » 31	»	Dekan	statt	»Dekanaaphten«.
» 64, » 22	»	183—189°	statt	»183—180°«.
» 65, » 11	»	Hendekan	statt	»Hendekanaaphten«.
» 65, » 30	»	Dodekan	statt	»Dodekanaaphten«.
» 66, » 26	ist das Wort	normalen	wegzulassen.	
» 67, » 16	lies	246—248°	statt	»246—238°«.
» 67, » 17	»	Tetradekan	statt	»Tetradekanaaphten«.

## Die Entstehung der optischen Aktivität und der Naphtene.

Nach den neueren Ansichten der meisten Forscher, welche den organischen Ursprung des Erdöls annehmen, ist dieses aus pflanzlichen und tierischen Überresten entstanden. Diese waren in großen Schichten massenhaft abgelagert und haben im Laufe der Jahrtausende Veränderungen durchgemacht, die den geologischen Ursachen entsprechen, bis sie allmählich in das heute vorkommende Erdöl umgewandelt worden sind.

Nach der Meinung Englers<sup>1</sup> verläuft der Bituminierungsprozeß folgendermaßen:

Ein natürlicher Verwesungsprozeß, wie er durch Gärungs- und Fäulnisreger verursacht wird, zerstörte die tierischen und pflanzlichen Überreste mit Ausnahme der Fette und ähnlicher Stoffe, wie Wachse, Harze usw., die dann durch Verseifung, sowohl durch Wasser, wie auch durch Fermentwirkung in freie Fettsäuren und dann in weitere Zersetzungsprodukte übergangen.

Über den Abbau der Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe herrscht eine Meinungsverschiedenheit zwischen den betreffenden Forschern.

Manche nehmen eine gleichzeitige Kohlensäure- und Wasserabspaltung, sowie Umwandlung in Erdöl durch Druck und Wärme an. Andere lassen die Fettsäuren zunächst in Erdwachs oder erdwachsähnliche Kohlenwasserstoffe über-

<sup>1</sup> Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, Karlsruhe 1907.

gehen, die dann erst in späteren Epochen durch die Wirkung von Wärme und Druck in das eigentliche Erdöl umgewandelt werden.

Dieser organischen Hypothese steht die anorganische von Mendelejeff und Berthelot gegenüber, die in der letzteren Zeit durch die Metallkarbide Moissans und die Kohlenwasserstoffsynthesen Sabatiers und Senderens, wesentlich gestärkt wurde.

Eines der wichtigsten Argumente für den organischen Ursprung ist die »optische Aktivität« des Erdöls geworden, für deren Entstehung auf anorganischem Wege bis jetzt keine einzige durch Experimente unterstützte annehmbare Erklärung entwickelt werden konnte.

Die Forschungen von Biot<sup>1</sup>, Walden<sup>2</sup>, Rakusin<sup>3</sup>, Engler<sup>4</sup> und Markusson<sup>5</sup> erwiesen, daß die optische Aktivität fast allen Erdölen eigen ist, und es wurden mit ihrer Hilfe viele wichtige Schlüsse auf Ursprung, Alter und Entstehungsweise der Erdöle gezogen.

Wie die optische Aktivität des Erdöls entstanden ist, bleibt vorerst noch eine offene Frage. Es wurde zwar in den letzten Jahren durch die Arbeiten der oben genannten Forscher und auch anderer sehr vieles klar gestellt: eine ganze Menge Erdöle aus allen Weltteilen wurden auf ihre optische Aktivität hin untersucht und im Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten viele Theorien aufgestellt, ohne daß aber für eine von ihnen der Beweis der Richtigkeit definitiv hätte erbracht werden können.

---

<sup>1</sup> Biot, Mémoires de l'académie des sciences 13, S. 139—149.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. S. 574 (1904), S. 391, 1155, 1167 (1906).

<sup>3</sup> Rakusin, »Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte«, Chem.-Ztg. S. 173 u. f. 1040 (1906).

<sup>4</sup> Chem.-Ztg. S. 761 (1906): Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, 1907.

<sup>5</sup> Chem.-Ztg. S. 788 (1906).

Unter anderem haben diese Versuche gezeigt, daß fast alle Erdöle rechtsdrehend sind; nur bei einigen Erdölen aus Java und Borneo wurde in einzelnen Fraktionen eine Linksdrehung gefunden. Außerdem fand Biot<sup>1</sup> im Jahre 1835 bei einem angeblichen Erdöl eine starke Gesamtlinksdrehung.

Engler<sup>2</sup> gibt, indem er dieses merkwürdige, einseitige Verhalten des Erdöls in Betracht zieht, folgende drei Möglichkeiten über den Ursprung der optischen Aktivität:

1. Die Autoaktivierung, wobei nach der Zertrümmerung der tierischen und pflanzlichen Fette bei dem unendlich langsam verlaufenden Wiederaufbau der Spaltstücke zu den Additions- und Polymerisationsprodukten der Schmieröle durch asymmetrische, also einseitige Einwirkungen kosmischer oder terrestrischer Art, eine Bildung vorwiegend rechtsdrehender Öle stattgefunden habe.

2. Durch fermentative Wirkung, wobei entweder durch Vernichtung der linksdrehenden Antipoden aus organischen Resten stammende Racemate rechtsdrehende Restteile hinterlassen oder durch biologische Tätigkeit von Bakterien usw. aus inaktiven oder aktiven tierischen und pflanzlichen Rohmaterial vorwiegend rechtsdrehende Produkte gebildet sein konnten.

3. Aus aktiven, organischen Rohmaterialien.

Walden<sup>3</sup> sucht auf Grund der letzteren dieser Annahmen die Abstammung des Erdöls aus Pflanzenmaterial abzuleiten. Neuberg<sup>4</sup> vertritt die Ansicht, daß die optisch aktiven Eiweißstoffe tierischer und pflanzlicher Reste seien. Beiden Ansichten steht das Bedenken gegenüber, warum dann nicht auch linksdrehende Erdöle in großer Zahl vorhanden sind, da doch sowohl die Harze und Balsame wie

---

<sup>1</sup> Mem. de l'Acad. 1835 S. 140.

<sup>2</sup> Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, Karlsruhe 1907, S. 53—55.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. S. 391, 1155, 1267 (1909).

<sup>4</sup> Biochem. Ztschr. S. 368 (1907), Sitz.Ber. d. preuß. Akad.

auch die Eiweißstoffe viele linksdrehende Stoffe pflanzlicher Abstammung aufweisen.

Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse sprechen die meisten Gründe dafür, daß in der Hauptsache das Cholesterin und das ihm nahestehende Phytosterin, d. h. tierische und pflanzliche Cholesterinkörper, die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls sind.

Windaus<sup>1</sup> stellte aus Cholesterin ein petroleumähnliches Produkt dar. Markusson<sup>2</sup> erhielt bei der Destillation unverseifter Wollfette rechtsdrehende Öle, deren Verhalten mit dem von Engler und Kintzi<sup>3</sup> untersuchten optisch aktiven Teil des galizischen Erdöls große Ähnlichkeit besaß.

Engler<sup>4</sup> und seine Schüler bewiesen durch eine Reihe von Versuchen, daß das Cholesterin und die durch Cholesterinzusatz aktivierten künstlichen Schmieröle beim Destillieren und Erhitzen ein mit den optisch aktiven Fraktionen des natürlichen Erdöls in vielem übereinstimmendes Verhalten zeigen. Es wurde sogar an linksdrehenden Fraktionen javanischer Erdöle gezeigt, daß sie, geradeso wie das linksdrehende Cholesterin, durch Erhitzen rechtsdrehend werden.

Es gelang aber trotzdem nicht, Cholesterin oder Cholesterinderivate einwandfrei im Erdöl nachzuweisen.

Da mir ein stark aktives Erdöl, das Erdöl von Mendoza zur Verfügung stand, wollte ich versuchen, die optische Aktivität nach Möglichkeit anzureichern, und aus den außergewöhnlich optisch aktiven Fraktionen Cholesterin oder ein bekanntes Derivat desselben zu gewinnen suchen.

Das Erdöl von Mendoza (Argentinien) wurde schon früher durch Otten untersucht, er ließ aber die optischen Eigenschaften außer acht.

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, S. 2027.

<sup>2</sup> Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Industrie 12, S. 1. Chem.-Ztg. S. 788 (1906).

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. S. 711 (1907) und »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls« S. 55—60.

<sup>4</sup> Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls« Karlsruhe 1907, S. 61.

Die bei den Vakuumdestillationen des Öles von mir gewonnenen Fraktionen wiesen eine so hohe Aktivität auf, wie sie keines der bis jetzt untersuchten Erdöle besitzt. Es gelang mir, durch fraktionierte Destillation Einzelfraktionen darzustellen, deren optische Aktivität bei einer Fraktion Sdpkt.  $216^{\circ}$  (bei 0,5 mm Druck) bis  $+48^{\circ}$  (20 cm Sacch.) stieg.

Zum Vergleich mit anderen Erdölen sei hier eine Zusammenstellung<sup>1</sup> der Maxima des Drehungsvermögens für verschiedene Sorten angeführt.

		Druck mm	Sacch. <sup>o</sup> 200 mm
Baku-Erdöl	Frakt. 230,5—278 <sup>o</sup>	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> —13	+17
Galizisches Erdöl	» 260 —285	12	+22,8
Wietzer leichtes Erdöl	» 230 —276	12	+ 4,8
« schweres «	» 235 —275	12	+10,4
Java-Erdöl (Koeti IV)	» 280 —286	17	+14,3
Rumänisches Erdöl	» 250 —270	12	+22,0
Pennsylvanisches Erdöl	» 255 —297	14	+ 1,0

Es ist ersichtlich, daß das Mendozaöl die doppelte Aktivität der bis jetzt für höchstdrehend angesehenen Erdöle besitzt, und es schien deshalb sehr geeignet, als Material zur Isolierung des Substrats der Aktivität zu dienen.

Die bei den Vakuumdestillationen erhaltenen Fraktionen drehten bis  $+40^{\circ}$  (20 cm Sacch.). Ihre Elementaranalysen zeigten, daß sie fast aus reinen Kohlenwasserstoffen, im Durchschnitt mit 86,70% Kohlenstoff und 13,20% Wasserstoffgehalt und höchstens 0,1% Sauerstoffgehalt bestehen.

Um die optische Aktivität der hohen Fraktionen zu konzentrieren, wurden Versuche durch verschiedene Löslichkeit, durch chemische Reaktionen und durch Trennung nach den Siedepunkten ausgeführt.

Die kalte Fraktionierung von einigen stark aktiven Fraktionen durch verschiedene Löslichkeit in Äther-Alkohol

<sup>1</sup> Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, Karlsruhe 1907 S. 31.

Gemisch erzielte bei mancher eine Erhöhung der optischen Aktivität von  $32^\circ$  bis auf  $40^\circ$  bei völliger Reinheit der erhaltenen Produkte; es ließ sich aber keine stärkere Aktivität als  $40^\circ$  oder gar schon ein einheitlicher Körper erreichen.

Bei den chemischen Reaktionen — Einwirkung von Brom, Jod, Salpetersäure und Schwefelsäure, um eine Verbindung derselben mit den optisch aktiven Substanzen darzustellen — ist es nicht gelungen, irgend ein faßbares Reaktionsprodukt zu erhalten.

Die fraktionierte Destillation erwies sich als das beste Mittel zur Konzentrierung der Aktivität. Es gelang mir, aus einer  $40^\circ$  drehenden Fraktion im Vakuum von Bruchteilen eines Millimeters verschieden aktive Teile herauszufractionieren, von denen der höchste bis  $48^\circ$  rechts drehte. Diese so hoch aktive Fraktion wurde analysiert und, um die ungefähre Größe des Moleküls zu bestimmen, wurden einige Molekulargewichtsbestimmungen damit ausgeführt.

Die Elementaranalysen stimmten annähernd für Cholesterylen und die Molekulargewichtsbestimmungen annähernd für ein aus dem Cholesterylen beim Erhitzen desselben entstehenden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{28}$ ; dagegen konnte keine Reaktion erhalten werden, die auf die Anwesenheit von Cholesterinderivaten hätte schließen lassen. Nach dem chemischen Verhalten muß deshalb angenommen werden, daß Cholesterin wenigstens als solches nicht mehr vorhanden ist, wobei es aber dahingestellt bleiben muß, ob doch nicht aus dem Cholesterin entstandene Produkte die Ursache der optischen Aktivität sind; Analyse und Molekulargewicht lassen wenigstens diese letztere Frage offen.

Um zu ermitteln, ob durch Erhitzen der optisch aktiven Teile des Öls faßbare Spaltprodukte zu erhalten sind, die möglicherweise einen Rückschluß auf ihre Konstitution zuließen, wurde eine optisch aktive Fraktion in Druckröhren erhitzt. Das dabei erhaltene Produkt war viel dünnflüssiger als das Ausgangsmaterial; schon bei  $30^\circ$  fing es an zu sieden (die betreffende Fraktion kochte vorher insgesamt

bei 230--265° bei 18 mm Druck), doch weder im ganzen noch auch in einzelnen Teilen war ein Drehungsvermögen zu konstatieren.

Bei dem Versuch einer näheren Untersuchung auf die Beschaffenheit der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe ergab sich jedoch, daß man, um einzelne Teile isolieren zu können, mit sehr großen Mengen arbeiten müsse. Da aber von dem Erdöl aus Mendoza nur noch geringe Mengen zur Verfügung standen und dasselbe wegen seiner hohen Aktivität im übrigen ein sehr kostbares Material ist, die optische Aktivität aber durch das Erhitzen ohnedies verschwindet, nahm ich zu den weiteren Zersetzungsversuchen ein mir von der Firma Dr. M. Albrecht & Co. in Hamburg zur Verfügung gestelltes Zylinderöl aus Baku, welches ebenfalls stark optisch aktiv war, als Ausgangsmaterial für meine weiteren Versuche.

Ein Vorversuch, mit 2 Litern des Zylinderöls ausgeführt, zeigte, daß, neben Olefinen und Paraffinen auch eine große Menge Naphtene in den Zersetzungsölen sich vorfinden, charakterisiert durch das hohe spezifische Gewicht.

Diese Wahrnehmung ist keineswegs ganz neu, da schon wiederholt die Produkte der Druckdestillation des Erdöls und insbesondere auch vieler Fette, sowie auch viele technische Crackingöle untersucht und in einigen Fällen naphtenhaltig befunden worden sind.

Thorpe und Young<sup>1</sup> destillierten Paraffin unter Druck, wobei sie jedoch nur Kohlenwasserstoffe der Methanreihe erhielten.

Engler und Grünning<sup>2</sup> konnten nachweisen, daß die beim Crackingprozeß aus den hochsiedenden Teilen durch Zersetzung gewonnenen Kohlenwasserstoffe ein Gemisch von Naphtenen und Paraffinen sind.

<sup>1</sup> Ann. chem. Pharm. 165 S. 1.

<sup>2</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30 S. 2915, auch Originalabhandlung, Diss. von Grünning, Freiburg 1898.

Engler und Schneider<sup>1</sup> wiesen in den Druckdestillaten von schweren sächsischen Braunkohlenteerölen Naphtene nach.

Krämer und Spilker<sup>2</sup> fanden bei der Druckdestillation eines russischen Schmieröles, des Bakunins, neben Paraffinen auch Naphtene.

Dieser Befund ist von großer Wichtigkeit für die Frage nach der Bildung der Erdöle, denn von gegnerischer Seite wurde gegen die organische Bildung der Einwand erhoben, daß sie für die Bildung der Naphtene keine Erklärung gebe.

Besonders Sabatier und Senderens<sup>3</sup> legen die Anwesenheit von Naphtenen im Erdöl zugunsten der anorganischen Hypothese aus, da es ihnen gelang, das aus Metallkarbiden entstandene Acetylen, im verschiedenen Verhältnis mit Wasserstoff gemischt, beim Überleiten über fein verteilte Metalle in Produkte umzuwandeln, unter denen auch gesättigte hydrocyklische Verbindungen, also Naphtene, vorhanden waren. Darin war also die anorganische Hypothese gegenüber der organischen bis dahin im Vorteil.

Es war deshalb von großer Bedeutung, auch für die Richtigkeit der Annahme von organischen Resten als Rohmaterial der Erdöle eine Erklärung für die Bildung der Naphtene zu finden. Denn wenn auch, wie oben erwähnt, das Vorhandensein von Naphtenen in einigen Zersetzungsölen wahrscheinlich gemacht wurde, so war dadurch, abgesehen davon, daß in den meisten Fällen nur eine Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit von Naphtenen dargetan werden konnte, noch keinerlei plausible Erklärung für die Gesamtbildungsmetamorphose derselben gegeben. Ich habe aus diesem Grunde den Prozeß der Bildung von Naphtenen aus den ungesättigten Teilen der Erdöle, also als sekundäres oder gar tertiäres Produkt, einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30 S. 2919 (1897).

<sup>2</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33 S. 2265 (1900).

<sup>3</sup> Compt. rend. 132, S. 566 (1904); 134, S. 1185 (1902) Revue de mois S. 9 (1906).

Von der Voraussetzung ausgehend, daß bei der Bildung des Protopetroleums, also des direkten Zersetzungsproduktes der Fettreste, neben gesättigten Kohlenwasserstoffen auch erhebliche Mengen von ungesättigten gebildet wurden, und daß diese letzteren, wie im hiesigen Laboratorium und auch schon von anderer Seite nachgewiesen wurde, durch Polymerisation in Schmieröle übergehen, lag der Gedanke nicht fern, daß durch weitere Umsetzung der Schmieröle die Naphtene entstehen könnten.

Schon Le Bel<sup>1</sup> ist vor Jahren auf den Gedanken gekommen, daß die schweren Teile des Erdöls erst aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, entsprechend des Übergangs von Olefinen in polymere Produkte bei Anwesenheit von Schwefelsäure, durch Polymerisation unter Mitwirkung irgend einen Agens, z. B. schon von Wasser, entstanden sind.

Gustawsohn<sup>2</sup> und Heusler<sup>3</sup> führten Versuche aus, bei denen sie aus Olefinen mit Hilfe von Katalysatoren (Brom- oder Chloraluminium) schwere Kohlenwasserstoffe erhielten.

Ob bei der Bildung des natürlichen Erdöls auch besondere katalytische Agentien mitgewirkt haben, ist nicht entschieden; manche Forscher, wie z. B. Engler, sind für eine Selbstpolymerisation, wie sie im Laufe der Jahrhunderte ohne fremden Einfluß vor sich gegangen ist, wofür auch spricht, daß jeder katalytische Vorgang auch ohne Katalysator in unendlich langer Zeit von selbst zu Ende verläuft; Millionen von Jahren dürfen aber bei dem natürlichen Bildungsprozeß der Erdöle sehr wohl mit in Rechnung gebracht werden.

---

<sup>1</sup> Compt. rend. 73, S. 499 (1871); 81 S. 967 (1875); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 9 S. 60 (1876).

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Chemie 34 S. 161 und 86 S. 209.

<sup>3</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30 S. 2750 und Zeitschrift f. angew. Chemie 288 S. 318 (1896).

Halmaj, Beiträge zur Kenntnis usw.

Um eine Erklärung des Übergangs von Olefinen in Naphtene zu finden, unterwarf Aschan<sup>1</sup> Amylen der Einwirkung von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, wobei es ihm in der Tat gelang, neben gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe auch solche der Naphtenreihe, darunter reines Methyltetrametylen, aufzufinden. Dies veranlaßte ihn, die Entstehung der Naphtene aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen anzunehmen, wie dies früher von Engler<sup>2</sup> sowie auch von Krämer<sup>3</sup> als wahrscheinlich bezeichnet worden war.

An die Arbeiten von Aschan knüpften sich die Versuche von Routala<sup>4</sup> im hiesigen Laboratorium an, wobei dieser bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen in den Reaktionsprodukten nur Paraffine, wenig Olefine und ein seinem ganzen Verhalten nach den Schmierölen am nächsten stehendes Produkt erhielt. Dieses letztere (ca. 60 % des Ganzen) kann seinen Eigenschaften nach als künstliches Schmieröl betrachtet werden.

Dieses Schmieröl erhitze Routala unter Druck und untersuchte die Zersetzungsprodukte. Er fand in den unteren Fraktionen neben Paraffinen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen wenig, in den oberen zunehmende Mengen bis fast ganz reine Naphtene.

Um diese Ergebnisse weiter aufzuklären, erhitze er Amylen unter Druck und fand in den entstandenen Produkten bei den niedrig siedenden Fraktionen in den gesättigten Anteilen Paraffine; bei steigendem Siedepunkt waren ebenfalls schon Naphtene vorhanden, und von 150—250° bestanden die Fraktionen aus fast reinen Naphtenen. Das Identifizieren der Naphtene hat er sehr peinlich durchgeführt; durch Bestimmung der physikalischen Konstanten, Elementar-

<sup>1</sup> Liebigs Annales 324 S. 1.

<sup>2</sup> Dingl. Polyt. Journ. 271 S. 530 (1889).

<sup>3</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24 S. 2786 (1891).

<sup>4</sup> Routala, Diss., Karlsruhe 1909.

analysen und Darstellung des tertiären  $\alpha$ -Mononitrodekanaphtens aus der  $\alpha$ -Dekanaphtenfraktion.

Routala erklärt den Vorgang bei der Erhitzung des Amylens unter Druck so, daß die dabei durch Polymerisation gebildeten Schmieröle durch Erhitzen unter dem hohen Druck sich zersetzen unter Bildung erheblicher Mengen von Naphtenen.

Bei dem oben (S. 15) angeführten Versuch (Erhitzung von 2 Litern Zylinderöl aus Baku unter Druck) fand auch ich unter den Zersetzungsprodukten dieses natürlichen Schweröles Naphtene. Nachdem mir schon der Vorversuch in kleinerem Maßstabe die Bildung naphtenhaltiger Öle durch Erhitzen eines Zylinderöles von Baku ergeben hatte, wurden zur Identifizierung der Einzelfractionen Versuche in größerem Maßstabe durchgeführt.

14 Liter des Zylinderöles wurden zu je 2 Liter in einem Autoklav von 3500 ccm Inhalt so lange erhitzt, bis der Druck auf ca. 100—150 Atm. gestiegen war; nach langsamem Abkühlen wurde der Druck abgelassen. Nach zweimaliger Vornahme dieses Prozesses, wobei jedesmal 5—6 Stunden lang erhitzt wurde, war das Öl in genügender Weise zersetzt. Die dabei angewandte Temperatur betrug 400—460°; natürlich war es bei so hoher Temperatur von vornherein aussichtslos, die Natur der Destillate für die Bestimmung der Konstitution des Moleküls verwerten zu wollen, es wurde aber dennoch erreicht, daß keine Benzolkohlenwasserstoffe entstanden, die sich erst bei 500—600° bilden, wie dies Haber<sup>1</sup> beim Erhitzen des Hexans, allerdings ohne Druck, nachgewiesen hat.

Insgesamt wurde ein Rohprodukt in einer Menge von etwa 5 Litern erhalten. Bei dessen Untersuchung stellte sich heraus, daß es etwa 20—25% ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, die mittels Schwefelsäure auf das sorg-

<sup>1</sup> Haber, Habilitationsschrift, München 1896.

fältigste beseitigt wurden. Benzolkohlenwasserstoffe waren nicht vorhanden. Trotzdem wurde das Rohprodukt bei  $0^{\circ}$  auch mit Nitriersäure behandelt, so daß nur noch Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Naphtenreihe vorliegen konnten.

Bei der fraktionierten Destillation der so vorbereiteten Zersetzungsole fand ich, daß es nicht möglich ist, besondere Einzelglieder der Naphtenreihe herauszufractionieren, da sie stets noch mit nicht trennbaren Paraffinkohlenwasserstoffen vermischt waren. Doch konnte aus den spezifischen Gewichten, den Brechungsexponenten und den Elementaranalysen mit Sicherheit auf starken Naphtengehalt geschlossen werden. Die niedrig siedenden Fraktionen, z. B. die Pentanfraktion, waren noch völlig frei von Naphtenen, ebenso die folgende; doch schon bei der Hexanfraktion zeigten zu hohes spezifisches Gewicht, Brechungsexponent und auch der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff einen deutlichen Gehalt an Naphtenen.

Die höher siedenden Fraktionen enthielten immer mehr und mehr Naphtene. In den über  $130^{\circ}$  siedenden Fraktionen waren schon bis zu 55—60% in der Pentadekanaphtenfraktion annähernd 70% Naphtene enthalten. Da aber ein noch sicherer Beweis für die Anwesenheit der Naphtene erwünscht war, wurde versucht, das Nono- und Dekanaphten durch Darstellung ihrer Nitroderivate zu identifizieren.

Konowaloff<sup>1</sup> stellte in einer Reihe von Untersuchungen die Bedingungen fest, unter denen die Naphtene für diesen Zweck nitriert werden. Ebenso hat dieser Forscher eine Reihe von Paraffinen nitriert und die Versuchsbedingungen dafür angegeben.

Beim Einhalten der von ihm angegebenen Bedingungen gelang es mir in einem Gemisch von Paraffinen und Naphtenen, nur die Naphtene zu nitrieren.

Nach Konowaloffs Angaben wurde die ganze Nononaphtenfraktion in Mengen von 5 ccm bei  $115^{\circ}$  nitriert,

<sup>1</sup> Konowaloff, Journ. russ. phys. Chemie, S. 392, 1893.

während die Paraffine erst über  $130^{\circ}$  von der Salpetersäure angegriffen werden. Auf solche Weise konnte ich ein tertiäres Nitrononaphten isolieren, welches durch Analyse identifiziert werden konnte, und das mit dem von Konowaloff dargestellten genügend übereinstimmende Eigenschaften besitzt.

Auf gleiche Weise wurde nach den Angaben Konowaloffs und Routalas<sup>1</sup> das tertiäre  $\alpha$ -Mononitrodekanaphten aus der  $\alpha$ -Dekanaphtenfraktion (Siedepunkt  $158-165^{\circ}$ ) dargestellt. Dieser Nitrokörper, mit dem von Routala dargestellten verglichen, weist dieselben physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung auf, so daß damit auch der Beweis des Vorhandenseins des  $\alpha$ -Dekanaphtens, wie schon vorher aus spezifischem Gewicht, Brechungs-exponent und Elementaranalysen geschlossen worden war, in der Fraktion  $158-165^{\circ}$  erbracht ist.

Somit ist mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln das Entstehen der Naphtene bei der Zersetzung einer schweren Erdölfraktion unter Druck nachgewiesen.

Darnach erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Naphtene Produkte einer bei erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur vor sich gehenden Zersetzung von Schmierölen sind, und es kann als wahrscheinlich gelten, daß die in den natürlichen Erdölen vorkommenden Naphtene aus den durch primäre Polymerisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gebildeten Schwerölen sekundär entstanden sind.

Nimmt man dazu den von Routala geführten Nachweis, daß die durch Polymerisation von verschiedenen Amylenen und von Hexylen gebildeten Schmieröle bei gleicher Behandlung ebenfalls naphtenreiche Produkte geben und daß die entstandenen Öle nach eingetretener Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu Schmierölen den Charakter der natürlichen Rohöle von Baku besitzen, so kann man den Vorgang der Gesamtbildung dahin zusammen-

<sup>1</sup> Routala, Diss., Karlsruhe 1909, S. 76.

fassen, daß das aus organischen Resten zunächst entstandene Protopetroleum, in welchem sich nach den Englerschen Versuchen reichlich Paraffinkohlenwasserstoffe und Olefine befinden, mit der Zeit aus reinen Olefinen durch Polymerisation Schmieröle entstehen ließ, welche dann unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur — welche letztere jedoch, kompensiert durch die lange Zeit, nicht die Höhe zu erreichen brauchte, wie beim Laboratoriumsexperiment — im Lauf der Jahrtausende Naphtenöle bildeten.

## I.

### Experimenteller Teil.

#### Die Untersuchung eines Erdöls von Mendoza (Argentinien).

Das Erdöl von Mendoza wurde im hiesigen Institut schon einmal untersucht durch Otten<sup>1</sup>, dem ich auch die Angaben über seine Herkunft verdanke. Es stammt aus einem durch Herrn Carlos Fader erschlossenen Ölfelde in Argentinien, das bei Mendoza in der Provinz Selta gelegen ist.

Otten hat natürlich das Erdöl nur nach den, für den damaligen Stand der Erdölchemie (vor etwa 20 Jahren) wichtigen Richtungen hin untersucht. Er richtete sein Augenmerk hauptsächlich auf die technische Verwendbarkeit des Erdöls: er bestimmte die Menge der Essenzen, der Brennöl und des Rückstandes, untersuchte das Brennöl auf seine technische Verwertbarkeit und versuchte die Rückstände auf Paraffin zu verarbeiten. Dagegen interessierte ihn die chemische Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe des Erdöls weniger, obwohl er auch in dieser Richtung manches unternahm, z. B. Trinitromesitylen isolierte. Gänzlich unberührt ließ er das Gebiet der optischen Aktivität, welches den Gegenstand meiner Untersuchung bilden sollte. Daneben wandte ich auch noch dem Studium der bei der Destillation dieses Petroleums entstehenden Produkte meine Aufmerksamkeit zu, welches in der Hauptmenge aus schweren Ölen besteht.

<sup>1</sup> Gerhard Otten, Inauguraldissertation 1888. Über ein Erdöl aus Argentinien.

### Allgemeine Eigenschaften des Mendoza-Öls.

Das Öl stellt eine ziemlich dickflüssige, schwarzbraune, schwach fluoreszierende Flüssigkeit dar. Sein Geruch ist nicht unangenehm, eine Tatsache, die etwas merkwürdig erscheint gegenüber der Behauptung Schaedlers, daß die südamerikanischen Öle stets unangenehmeren Geruch haben sollen, als die der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Otten glaubt den unangenehmen Geruch auf Gehalt an Thioverbindungen zurückführen zu sollen, wobei aber anzunehmen ist, daß er einen unangenehmen Geruch erst nach der Destillation beobachtete, er es also nur mit sekundären Produkten zu tun hatte, eine Erscheinung, die sehr häufig bei relativ geruchlosen Erdölen hervortritt.

Das spezifische Gewicht des Rohöls beträgt 0,9255, wir haben es also mit einem sehr schweren natürlichen Erdöl zu tun.

Zur Ermittlung der Mengenverhältnisse der Kohlenwasserstofffraktionen des Erdöls wurde eine Normaldestillation unternommen.

#### A. Normaldestillation.

Temperatur	Siedebeginn 105°.		Bei 15° beträgt d. spez. Gewicht	Charakter
	I Menge cm	II cm		
I 105—125°	2,0	2,0	0,7781	farblos
II 125—150	2,5	2,3	0,7932	grünlich
III 150—175	2,6	2,7	0,8069	stärker grünlich
IV 175—200	3,2	3,1	0,8264	grün mit Stich ins gelbe
V 200—225	3,05	3,2	0,8472	hell gelbbraun
VI 225—250	4,2	4,1	0,8694	rotbraun
VII 250—275	4,8	4,9	0,8841	dunkel rotbraun
VIII 275—300	7,8	8,0	0,8900	ganz dunkel
	30,15%		30,3%	

Normaldestillation, von Otten<sup>1</sup> ausgeführt.

Siedebeginn 45°

	Dest. I		Dest. II	
	cc	g	cc	g
45—125°	3,6	1,88	3,6	2,27
125—150	2,8	1,80	2,8	1,45
150—175	3,8	2,30	4,0	2,42
175—200	3,8	2,55	3,8	2,87
200—225	3,2	2,07	3,3	2,52
225—250	3,8	2,67	4,4	3,10
250—275	5,0	3,92	5,0	3,32
275—300	3,6	2,70	3,6	2,70
300—310	4,4	3,65	4,6	3,55

Es ist so erklärlich, daß die leichtsiedenden Anteile, die beim Mendoza-Öl von vornherein schon nur in geringen Mengen vorhanden waren, im Laufe von zwei Dezennien bei nicht absolut dichtem Verschuß noch mehr abgenommen haben.

Da ich die chemische Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe erst in zweiter Linie untersuchen wollte, richtete ich mein Augenmerk zunächst auf die optische Aktivität.

## B. Untersuchung auf optische Aktivität (Vakuumdestillation).

Die Fraktionen der auf S. 24 angegebenen Normaldestillation wurden zunächst auf optische Aktivität untersucht. Bei den ersten fünf Fraktionen war keine Drehung zu konstatieren, die Fraktionen VI und VII zeigten eine ganz geringe Rechtsdrehung, etwa 0,05° im 10 cm Rohr. Die Fraktion VIII war an und für sich undurchsichtig,

<sup>1</sup> Otten, Diss., Karlsruhe 1888, S. 10 und 11.

durch Rektifizieren wurde sie aber polarisierbar und ergab eine Rechtsdrehung von  $0,3^\circ$  im 5 cm Rohr. Somit war erwiesen, daß überhaupt eine optische Aktivität vorhanden war; zur näheren Untersuchung wurde das Öl im Vakuum destilliert.

#### Erste Vakuumdestillation.

Die erste Vakuumdestillation wurde mit 500 ccm Öl ausgeführt, indem die Erhitzung in einem Baboschen Trichter vorgenommen wurde. Sie verlief von  $41^\circ$  bei 24 mm Druck bis  $279^\circ$  bei 11,5 mm Druck ganz regelmäßig, beim weiteren Destillieren entwichen weiße, unkondensierte Dämpfe; die Temperatur sank, das Öl zersetzte sich in starkem Maße.

Über sämtliche in Betracht kommenden Faktoren zur Charakterisierung der Destillate, insbesondere auch über die optische Aktivität derselben, gibt die folgende Tabelle auf S. 27 Auskunft:

Die Drehungen sind mit dem Apparate von Soleil-Ventzke bestimmt worden. Die Resultate sind daher in Saccharimeter-Graden ausgedrückt, zur Umrechnung derselben in Kreisgrade wurde die bekannte Formel benützt:

$$100^\circ \text{ Ventzke} = 34,68^\circ \text{ Kreisteilungen.}$$

Da die Zersetzung gerade bei den Siedepunkten der optisch aktivsten Fraktionen einsetzte, schien es zweckmäßig, eine weitere Vakuumdestillation zu unternehmen, bei welcher der Anfang der Zersetzung möglichst hinausgeschoben wird. Dies mußte unter geringerem Druck erreichbar sein, und deshalb nahm ich die Gaedesche Quecksilberpumpe zu Hilfe, mit der luftverdünnte Räume bis zu dem Bruchteil eines Millimeters erreicht werden können.

Bei dieser Art der Vakuumdestillation wurde außerdem eine andere, zweckmäßigere Erhitzungsart gewählt: ein Luftbad, bestehend aus einem Blechzylinder mit Asbest umwickelt; unten und oben sind einige Löcher für den nötigen Zug angebracht. Über dem Brenner befinden sich einige

Erste Vakuumdestillation  
Mendoza

	Temperatur	Druck mm	Menge ccm	Spez. Gew. bei 15 Grad	Charakter	Rohr cm	Drehung	20 cm Sacch.	Benzol 1 : 1	Rohr 20 ccm	Kreis
I	41—81°	24—19	20,5	0,7943	hellgelb						
II	81—99	14,5	25,0	0,8202	»						
III	99—115	14,5	23,0	0,8573	gelb						
IV	115—140	12,5	19,5	0,8831	»						
V	140—154	12,5	21,5	0,8980	gelbbrot						
VI	154—169	12,5	28,0	0,9126	»	10	+1,8°	3,6°			1,24°
VII	169—222	12,5	27,5	0,9262	rot	5	+3,2	12,8			4,43
VIII	222—243	12,5	26,7	0,9344	»	5	+5,25	21,0	5,3°	10	7,28
IX	243—263	13,5	18,0	0,9374	»	5	+7,1	28,4	7,1	10	9,84
X	263—279	11,5	46,5	0,9401	»	2 <sup>1/2</sup>	+4,6	36,8	4,5	5	12,77
XI	230—253	47,5	72,0	Zersetzung	dunkelrot*			25,6	3,2	5	8,60
XII	250—255	57,0	56,0	»	fest. Körp. enthaltend						
XIII	245—250	58,0	13,0	»							

Drahtnetze oder durchlochte Asbestplatten und darüber ein Claissen-Kolben in einem Baboschen Trichter. Der Hauptvorteil ist die langsame, gleichmäßige Erhitzung; man kann den Brenner gleich unter den Kolben stellen, was bei einer Erhitzung ohne Heizmantel unmöglich ist, weil dabei das Öl wegen seiner schlechten Wärmeleitung stets von oben erhitzt werden muß, und kommt mit einem Brenner aus, den man zweckmäßig mit einem darunter gelegten Spiegel kontrollieren kann.

Der Verlauf der Destillation war befriedigend. Es wurde ein Vakuum bis zu 0,5 mm erzielt, die Zersetzung begann bei 270°; es wurden optisch aktive Fraktionen mit wesentlich höherer Drehung wie bei der ersten Destillation gewonnen.

Folgende Tabelle gibt ein Bild von dem Verlauf der Destillation.

Zweite Vakuumdestillation.

	Temperatur	Druck mm	Menge ccm	Spez. Gew. bei 15°	Charakter	Rohr ccm	Dreh.	20 ccm Sacch.
I	40—81°	3,5	12,5	0,7921	dunkelgelb			
II	81—97	2,8	27,5	0,8302	öfters übergespritzt deshalb dunkel			
III	97—105	4,0	20,0	0,8493				
IV	105—144	14,5	20,0	0,8621	hellgelb			
V	144—158	14,5	17,0	0,8884	„			
VI	158—185	14,5	18,0	0,8920	gelb	10	+0,7°	1,4°
VII	185—230	14,5	26,7	0,9078	orange	10	+2,5	5,0
VIII	230—253	14,5	23,0	0,9160	„	5	+3,4	13,6
IX	180—210	0,6—0,7	54,0	0,9237	orangerot	5	+8,1	32,4
X	210—230	0,7—1,0	16,0	0,9381	rot	2 1/2	+4,9	39,6
						(1 : 1 Benzol)		
XI	230—265	1,0—2,5	20,5	0,9410	dunkelrot	5	+5,1	40,8
XII	265—285	1,0—2,5	11,0		Zersetzung	5	+3,2	25,6
XIII	285—290	2,5—4,0			rasche Zersetzung			

Um noch mehr Ausgangsmaterial zu gewinnen, wurden noch zwei Vakuumdestillationen mit je einem Liter Öl aus-

geführt, eine mit der Wasserstrahl- und die andere mit der Gaede-Pumpe, wodurch mir ziemliche Mengen der optisch aktiven Anteile zur Verfügung standen.

### Dritte Vakuumdestillation

(von 1,1 l Öl).

	Temperatur	Druck mm	Menge ungefähr	Charakter	Rohr cm	Drehung	20 ccm Sacch.
I	70—115°	15	100	hellgelb			
II	115—150	15	100	»			
III	150—180	15	100	gelb			
IV	180—230	15	100	rotgelb	25	2,0°	8,0°
V	230—265	18	100	gelbrot	5	5,5	22,0
IV	265—291	18	100	rot über- gespritzt darum dunkel	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4,0	32,0
VII	291—313	18—28	100		2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4,4	35,2
VIII	313—340	28—50	85	dunkel	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	3,1	24,8
IX	340—350	50—80	30	rotbraun	5	2,1	16,8

(1 : 1 B.)

### Vierte Vakuumdestillation

(von 1,1 l Öl).

	Temperatur	Druck mm	Menge ungefähr	Charakter	Rohr cm	Drehung	20 ccm Sacch.
I	40—120°	15	90	hellgelb			
II	120—135	15	85	»			
III	135—148	15	80	gelb			
IV	148—180	15	95	rötl. gelb			
V	180—225	16	100	gelbrot	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+1,5°	12,0°
Übergefüllt in 1 Literkolben und mit der Gaede-Pumpe weiter destilliert.							
VI	180—220	2	80	rot	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+4,3	34,40
VII	220—270	2	110	»	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+5,0	40,00
VIII	270—280	2	10	dunkel	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+4,5	36,00
IX	280—300	2—4	10	»	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+4,2	33,60

Ein Vergleich der Resultate obiger Destillationsversuche läßt erkennen, in wie hohem Grad die optische Aktivität von der Art der Destillation beeinflusst wird. Schon

einige Grade Celsius mehr oder weniger ergeben bei ein und derselben Fraktion starke Abweichungen des Drehungsvermögens. Es ist deshalb zu vermuten, daß sehr oft schon infolge nicht genügend sorgfältiger Destillation viel zu niedrige Drehungswerte erhalten worden sind, und wenn deshalb Rakusin die hohen Drehungswerte, die Engler und seine Mitarbeiter für eine Anzahl von Ölen konstatiert haben, als Ausnahmen betrachtet, so glaube ich demgegenüber vielmehr, daß viel häufiger infolge nicht genügend sorgfältiger Destillation zu niedrige Werte gefunden wurden. Auch wenn der Minderdruck ein genügender ist, muß eine Überhitzung der Gefäßwandungen vermieden werden, da an der überhitzten Stelle sehr leicht eine Zersetzung eintreten kann.

#### Elementaranalysen.

Da es vor allem von Interesse war, die Zusammensetzung der optisch aktiven Fraktionen kennen zu lernen, wurden zuerst deren Elementaranalysen ausgeführt, um daraus eventuell auf die chemische Konstitution Schlüsse ziehen zu können.

Als erste wurde Fraktion IV, Siedepunkt  $115-140^{\circ}$  bei 12,5 mm Druck, der ersten Vakuumdestillation analysiert, obwohl sie nicht optisch aktiv war, um auch die Zusammensetzung einer niedrig siedenden Fraktion kennen zu lernen.

a) 0,1041 g Substanz ergaben 0,1229 g  $H_2O$   
und 0,3309 »  $CO_2$

entsprechend 86,70 % C

13,24 % H

---

99,94 %

b) 0,1204 g Substanz ergaben 0,1448 g  $H_2O$   
und 0,3815 »  $CO_2$

entsprechend 86,42 % C

13,48 % H

---

99,90 %

Dann wurden die drei höchstaktiven Fraktionen der ersten Vakuumdestillation S. 27 analysiert.

Fraktion IX. Siedepunkt 243—263° bei 15 mm Druck.  
Drehung 28,4, 20 cm Sacch.

a) 0,2900 g Substanz ergaben 0,1880 g H<sub>2</sub>O  
und 0,5044 » CO<sub>2</sub>  
entsprechend 86,78 % C  
13,23 % H  

---

100,01 %

b) 0,1537 g Substanz ergaben 0,1786 g H<sub>2</sub>O  
und 0,4896 » CO<sub>2</sub>  
entsprechend 86,86 % C  
13,02 % H  

---

99,88 %

Fraktion X. Siedepunkt 263—279° bei 11,5 mm Druck.  
Drehung 36,8, 20 cm Sacch.

a) 0,1726 g Substanz ergaben 0,1924 g H<sub>2</sub>O  
und 0,5460 » CO<sub>2</sub>  
entsprechend 86,28 % C  
12,49 % H  

---

98,77 %

b) 0,1390 g Substanz ergaben 0,1294 g H<sub>2</sub>O  
und 0,4166 » CO<sub>2</sub>  
entsprechend 86,82 % C  
13,02 % H  

---

99,84 %

Fraktion XI. Siedepunkt 230—253° bei 47,5 mm Druck.  
Drehung 25,6, 20 cm Sacch.

a) 0,1557 g Substanz ergaben 0,1846 g H<sub>2</sub>O  
und 0,4908 » CO<sub>2</sub>  
entsprechend 85,92 % C  
13,28 % H  

---

99,20 %

b) 0,0925 g Substanz ergaben 0,1110 g H<sub>2</sub>O  
und 0,2926 » CO<sub>2</sub>  
entsprechend 86,08 % C  
13,45 % H  

---

99,53 %

Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß in den untersuchten Fraktionen Kohlenwasserstoffe vorliegen, deren mittlerer Wasserstoffgehalt noch unter dem der Kohlenwasserstoffreihe von der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> gelegen ist.

Ber. für C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> 85,71 % C  
14,29 % H  
Gefunden im Mittel 86,70 % C  
13,20 % H

### C. Versuche zur Isolierung der optisch aktiven Körper.

Die Isolierung derjenigen Substanz, die der Träger der optischen Aktivität ist, wird wesentlich erschwert durch die ganz ähnliche physikalische und chemische Beschaffenheit dieser hochmolekularen Kohlenwasserstoffe.

Ich benützte dazu die drei folgenden Methoden:

1. die verschiedene Löslichkeit (kalte Fraktionierung),
2. die Anwendung chemischer Reaktionen,
3. die fraktionierte Destillation.

#### 1. Kalte Fraktionierung.

Dieses Verfahren, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Äther-Alkohol oder auch Amylalkohol-Alkohol beruht, hat schon seit langer Zeit großes Interesse erregt. Die Idee ist schon in den siebziger Jahren von Buttlerow<sup>1</sup> ausgesprochen, dann von Mar-

<sup>1</sup> Rakusin, Die Untersuchung des Erdöls, S. 65.

kownikoff und Konowaloff<sup>1</sup> und besonders von Aisinnann<sup>2</sup> vertreten worden. Derjenige, der aber das Verfahren speziell ausgebildet hat, war Charitschhoff. Er hatte sogar vorgeschlagen, die kalte Fraktionierung in der Technik anstatt der Destillation zu benutzen, da die erhaltenen Produkte viel reiner als bei dieser sind.

Meine Versuche gründeten sich auf die Tatsache, daß aus einem Öl, welches in Äther-Alkohol gelöst ist, mit Alkohol zuerst die hochsiedenden Anteile ausfallen. Es wurde eine Fraktion der zweiten Vakuumdestillation (S. 28) verwendet: Fraktion IX, Siedepunkt 180—210° bei 0,6 bis 0,7 mm Druck, Drehung 32,4° 20 cm Sacch.

10 ccm Öl wurden in 13 ccm Äther gelöst und mit 7 ccm Alkohol versetzt. Es entstand eine klare Lösung; nach Zusatz von weiteren 5 ccm Alkohol fiel ein Teil, ungefähr 4 ccm, aus.

Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und die ätherische Lösung mit Wasser gefällt, wodurch die Fraktion I erhalten wurde.

Durch Wiederauflösen der mit Alkohol gefällten 4 ccm in Äther und Fällen mit Alkohol entstanden wiederum zwei Schichten, deren ätherische mit Wasser Fraktion II lieferte. Der im Alkohol gebliebene Rückstand gab nach Lösen in Äther und Ausfällen mit Wasser Fraktion III.

	Menge	Drehung (1:1) in Benzol gelöst	Rohr	20 cm Sacch.
Fraktion I.	6 ccm	+1,6°	2,5 cm	25,6°
» II.	1,5 »	+1,8	2,5 »	28,8
» III.	2,0 »	+2,4	2,5 »	38,4

Bei einem weiteren Versuch wurde die Fällung mit Wasser vermieden, um jeden Einfluß des Wassers auszu-

<sup>1</sup> Z. Z. Kijew.

<sup>2</sup> Dingl. Polyt. Journal 2, S. 297.

Halmai, Beiträge zur Kenntnis usw.

schließen. Es wurde in der Art verfahren, daß die ätherische Lösung des Öles mit Alkohol gefällt und der Alkohol durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt wurde. So erhielt man in der Tat höhere Werte der optischen Aktivität.

22 ccm Öl wurden in 55 ccm Äther und 50 ccm Alkohol gelöst. Durch Fällen mit weiteren 5 ccm Alkohol wurde Fraktion I erhalten. Nach dem Trennen ergab die ätherisch-alkoholische Lösung beim Versetzen mit weiteren 20 ccm Alkohol Fraktion II, und die davon getrennte Ätherlösung beim Abdampfen Fraktion III.

	Menge	Drehung (1:1) in Benzol gelöst	Rohr	20 cm Sacch.
Fraktion I.	4,5 ccm	+4,7°	5 cm	37,6°
» II.	5,5 »	+9,9 unverdünnt	5 »	39,6
» III.	11 »	+4,2	5 »	29,2

Wie die obenstehenden Versuche zeigten, schien die kalte Fraktionierung äußerst zweckmäßig zu sein für die Konzentrierung der Aktivität; leider gelang es mir aber bei Versuchen mit anderen Fraktionen nicht, eine Trennung von verschiedenen aktiven Körpern herbeizuführen.

Es sei hier ein Versuch angeführt, wobei keine Trennung erzielt werden konnte.

Kalte Fraktionierung der Fraktion VII der dritten Vakuumdestillation, Siedepunkt 291—313° bei 18 mm Druck, Drehung 35,2° 20 cm Sacch.

85 ccm Öl	} mit 5 ccm Alkohol gefällt
85 » Alkohol	
135 » Äther	

Fraktion I Menge 5 ccm, Drehung 35,2°, mit weiteren 5 ccm Alkohol gefällt.

Fraktion II Menge 20,5 cm, Drehung 35,2° mit weiteren 5 ccm Alkohol gefällt.

Fraktion III Menge 24 ccm, Drehung  $35,2^\circ$  mit weiteren 15 ccm Alkohol gefällt.

Fraktion IV Menge 5 ccm, Drehung  $35,2^\circ$ .

## 2. Versuche der Isolierung auf chemischem Wege.

### Bromierungsversuch.

Nachdem die kalte Fraktionierung keine brauchbaren Resultate ergeben hatte, wurde versucht, durch Behandlung mit Brom faßbare Derivate herzustellen. Dabei wurde nach der Methode, wie sie Mauthner und Suida<sup>1</sup> beim Bromieren des Cholestens verwandten, verfahren, da in erster Linie Cholesterinderivate als die Ursache der optischen Aktivität anzunehmen waren.

Es wurden etwa 25 ccm der Fraktion VI der vierten Vakuumdestillation, Siedepunkt  $180-220^\circ$  bei 2 mm Druck, Drehung ungefähr  $36-40^\circ$  (20 cm Sacch.), in Chloroform gelöst, mit einigen ccm Brom versetzt und das Chloroform auf dem Wasserbade abgedampft.

Das zurückgebliebene Produkt war harzig und ganz zähflüssig; durch Waschen mit Kalilauge wurde das überschüssige Brom entfernt. Durch Erwärmen mit Alkohol einen Teil des Öles in Lösung zu bringen, gelang nicht. Es wurde daher im Vakuum rektifiziert, wobei ich zwischen  $280-300^\circ$  bei 15 mm Druck, etwa 5 ccm eines  $36^\circ$  und zwischen  $250-300^\circ$  etwa 10 ccm eines  $42^\circ$  drehenden Öles bekam. Nach Siedepunkt und optischer Aktivität war das Ausgangsprodukt unverändert wiedergewonnen worden; ebensowenig sind Versuche gelungen, ein Jodderivat durch Einleitung von Jodwasserstoff darzustellen.

### Nitrierungsversuch.

Es wurde versucht, ein Nitroprodukt aus der oben angewandten Fraktion darzustellen. 10 ccm der Fraktion wurden mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, es trat

<sup>1</sup> Wiener Monatshefte 15 S. 85, (1894).

eine starke Reaktion ein, und als ich das Reaktionsprodukt in Wasser goß, fiel ein flockiger, brauner Körper, aus der beim Stehen sich unter Verharzung zersetzte und sich auf keine Weise durch Kristallisieren reinigen ließ.

Ebenso wirkte Schwefelsäure oxydierend ein; das ganze Öl wurde darin gelöst und beim Eingießen in Wasser fielen harzige, unfaßbare Oxydationsprodukte aus.

### 3. Weitere Versuche der Isolierung durch fraktionierte Destillation.

Da die vorstehenden Versuche das gewünschte Ergebnis nicht hatten, wurde versucht, durch weiter getriebene fraktionierte Destillation Teile zu erhalten, in denen das Maximum der optischen Aktivität erreicht war. In der Tat ergab denn auch die unten aufgeführte Destillation, welche mit der Fraktion VII, der vierten Vakuumdestillation, vom Siedepunkt 220—260° bei 2 mm Druck und einer Drehung von 40° (20 cm Sacch.), vorgenommen wurde, eine Anhäufung der optischen Aktivität bis zu 48° (20 cm Sacch.).

Leider war es mir infolge Mangels an genügender Menge an Ausgangsmaterial nicht möglich, in dieser Richtung noch weiter zu gehen; die höchstdrehende Fraktion betrug nämlich nur 10 ccm, außerdem schien diese Fraktion schon so einheitlich und rein, daß sie selbst untersucht werden konnte.

Die fraktionierte Destillation mit Zuhilfenahme der Gaede-Pumpe verlief nach folgender Tabelle:

#### Fraktionierung

von 110 ccm Öl der Fraktion VII der 4. Vakuumdestillation.

	Temperatur	Druck mm	Menge ungefähr	Rohr Länge	Drehung	20 cm Sacch.	20 cm Kreis
I	195—210°	0,6	13	2,5	4,6°	36,8°	12,77°
II	210—215	0,5	12	2,5	5,5	44,0	15,26
III	215—216	0,5	12	2,5	5,8	46,4	16,09
IV	216°	0,5	10	2,5	6,0	48,0	16,66

	Temperatur	Druck mm	Menge ungefähr	Rohr Länge	Drehung	20 cm Sacch.	20 cm Kreis
V	216 —217,5°	0,5	12	2,5	5,9°	47,2°	16,37
VI	217,5—225	0,72	11	2,5	5,6	44,8	15,53
VII	225 —228,5	0,72	10	2,5	5,0	40,0	13,89
VIII	228,5—239	1,0	10	2,5	3,4	27,2	9,43
IX	239 —251	1,0	10	2,5	2,5	20,0	6,94
X	251 —270	1,5	5	2,5	dunkel	—	—

Die Fraktionen sind sämtlich hellrot und sehr klar, Fluorescenz war nicht zu bemerken.

#### Untersuchung der höchstaktiven Fraktion IV.

Von der höchstaktiven Fraktion IV, Drehung 48° 20 cm Sacch., sind folgende Elementaranalysen ausgeführt worden:

a) 0,0886 g Substanz ergaben 0,0980 g H<sub>2</sub>O  
und 0,2847 » CO<sub>2</sub>

entsprechend 87,64 % C

12,52 % H

---

100,16 %

b) 0,0826 g Substanz ergaben 0,0910 g H<sub>2</sub>O  
und 0,2665 » CO<sub>2</sub>

entsprechend 87,98 % C

12,35 % H

---

100,33 %

Ber. für Cholesterylen C = 87,90 %

H = 12,10 %

Gefunden im Mittel C = 87,81 %

H = 12,43 %

#### Molekulargewichtsbestimmungen.

Um zur Beurteilung des ungefähren Molekulargewichtes der stärkst drehenden Fraktion einen Anhaltspunkt zu haben, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedemethode ausgeführt.

Da die Substanz doch nicht als ganz homogen anzunehmen war, und wie Normann<sup>1</sup> angibt, die Molekulargewichte uneinheitlicher Substanzen bei Anwendung verschiedener Mengen derselben ziemlich schwanken, sind die Ergebnisse nicht ganz einwandfrei; trotzdem erhielt ich ganz gut übereinstimmende Zahlen, wenn ich die höchsten Siedepunktserhöhungen in Betracht zog.

Als Lösungsmittel benutzte ich reines Benzol.

Das Molekulargewicht ergibt sich aus der Formel:

$$M = k \frac{s}{\Delta L}$$

$$k \text{ für Benzol} = 2610$$

a) 0,1071 g Substanz, in 21,206 g Benzol gelöst, verursachten eine Siedepunktserhöhung von  $\Delta = 0,06^\circ$ .

Daraus ergibt sich nach obiger Formel das Molekulargewicht  $M = 219,7$ .

b) 0,0966 g Substanz, in 23,68 g Benzol gelöst, verursachten eine Siedepunktserhöhung von  $0,05^\circ$ .

Also Molekulargewicht  $M = 213,0$ .

Das Molekulargewicht des beim Erhitzen des Cholesterylens (neben Oktan und Oktylen) sich bildenden Kohlenwasserstoffs  $C_{19}H_{28}$  ist nach Albrecht<sup>2</sup> 256.

Es wurde auch noch versucht, die Anwesenheit von Cholesterin oder Cholesterinderivaten mit den bekannten Reaktionen — speziell der Reaktion mit Trichloressigsäure — nachzuweisen.

Ich führte die Reaktion nach den Angaben von Rakusin<sup>3</sup> aus: In einem ganz kleinen Probierringläschen wurden einige Kristalle von Trichloressigsäure auf dem kleinen, abgedrehten Flämmchen des Bunsenbrenners geschmolzen. Zur entstandenen Flüssigkeit wurde ein Minimum einer ganz hellgelben, bei der kalten Fraktionierung erhaltenen

<sup>1</sup> Chem. Zeitung, S. 211 (1907).

<sup>2</sup> Albrecht, Diss., S. 80 (1907), Karlsruhe.

<sup>3</sup> Chem.-Zeitung, II. S. 1041 (1906).

Fraktion gegeben. (Drehung = +39,6° 20 cm Sacch.) Die oben analysierte Fraktion konnte dazu nicht verwendet werden, da sie stark rot gefärbt war. Bei der Anwesenheit von Cholesterin oder Derivaten desselben hätte jetzt eine intensive Rotfärbung auftreten sollen, was aber nicht erfolgte. Das Reaktionsgemisch färbte sich grün.

Es durfte demnach angenommen werden, daß Cholesterinderivate nicht vorhanden sind.

#### D. Untersuchung der leichtsiedenden Teile des Mendozaöles auf deren Zusammensetzung.

(Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzolkohlenwasserstoffe, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Naphtene.)

Um das Mendozaöl vollständig zu charakterisieren, wurde es auch auf die Zusammensetzung seiner Leichtöle untersucht.

Als Material verwendete ich die niedrig siedenden Fraktionen der dritten und vierten Vakuumdestillation, der Gesamtmenge nach etwa 500 ccm. Sie wurden in folgende Fraktionen getrennt:

1.	105—120°	6,6 ccm
2.	120—130	9,9 »
3.	130—140	13,5 »
4.	140—150	22,0 »
5.	150—180	79,5 »
6.	180—220	123,0 »
7.	220—250	175,0 »

Diese Fraktionen benutzte ich zum Nachweis der Olefine und Benzole.

##### 1. Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Dazu verwandte ich die Fraktionen 1 und 2, welche, da sie in geringen Mengen vorhanden waren, vereinigt wurden, und die Fraktionen 3 und 4.

Die Bestimmungen wurden in üblicher Weise, wie es im hiesigen Institut bei der Erdöluntersuchung ausgeführt wird, durch Schütteln mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure in Büretten mit eingeschliffenen Glasstopfen vorgenommen. Die Bürette wurde nach Zugabe von frischer Säure jedesmal fünf Minuten lang geschüttelt.

	Frakt. 1 u. 2 110—130°	Frakt. 3 130—140°	Frakt. 4 140—150°
Angewandte Menge 10 ccm			
	Abnahme	Abnahme	Abnahme
20 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,23	0,15	0,13
10 ccm Säure abgelassen			
+10 ccm frische Säure	0,12	0,05	0,03
10 ccm Säure abgelassen			
+10 ccm rauch. Säure	0,15	0,19	0,24
dazu weitere 5 ccm rauch. Säure und dann auf 40° erwärmt	0,61	0,26	0,28
Summa:	1,11	0,65	0,68
ungesättigte Verbindungen	11,1%	6,5%	6,8%

Im Vergleich mit den meisten anderen Erdölen enthält das Mendozaöl nur relativ wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

## 2. Nachweise der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Daß Benzolkohlenwasserstoffe in dem Erdöl vorhanden sind, ließ schon das hohe spezifische Gewicht vermuten. Von diesen ist am leichtesten das Trinitromesitylen nach der von Engler<sup>1</sup> angegebenen Methode nachzuweisen. Nachstehende Isolierung von Trinitromesitylen wurde schon von Otten<sup>2</sup> ausgeführt; ich unternahm sie nur zur Bestätigung.

<sup>1</sup> C. Engler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., S. 2234 (1885).

<sup>2</sup> Otten, Diss., S. 18, Karlsruhe 1888.

Etwa 60 ccm der zwischen 150—180° siedenden Fraktion wurden über 300 ccm Nitriersäure (zwei Teile konzentrierte Salpetersäure und ein Teil konzentrierte Salpetersäure) geschichtet und dann unter Kühlung mit Wasser zunächst nur mäßig geschüttelt. Nach Abnahme der Reaktionswärme wurde noch mehrere Stunden lang stark geschüttelt.

Das Gemisch ließ ich ein halbes Jahr lang stehen; es bildete sich zwischen der Säure- und der Ölschicht eine dunkle Zwischenschicht, welche die Nitrokörper enthielt. Es wurde filtriert, der Filtrerrückstand zur Entfernung der Säure mit Wasser und Natronlauge gewaschen und in heißem Alkohol gelöst, woraus sich das Trinitromesitylen in kleinen, weißen Kristallnadeln ausschied. Durch seinen Schmelzpunkt, der zu 230° gefunden wurde, wurde es identifiziert.

Pseudocumol scheint nicht vorhanden zu sein, da sonst die von Engler und Bock<sup>1</sup> in einer großen Anzahl von Mineralölen durch Einwirkung von Nitriersäure erhaltene Doppelverbindung von Trinitromesitylen und Trinitropseudocumol, welche bei 167° konstant schmilzt, entstanden wäre.

### 3. Nachweis der gesättigten Kohlenwasserstoffe. (Naphtene.)

Wie bei allen Erdölen, so wurde auch bei der Untersuchung des vorliegenden Öles auf die Anwesenheit von Paraffinkohlenwasserstoffen Rücksicht genommen. Indessen ergaben die Einzelfractionen nach Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe so hohe spezifische Gewichte, daß daraus zu schließen war, daß, wenn überhaupt, nur ganz geringe Mengen von Paraffinen vorhanden sein konnten, während die hohen spezifischen Gewichte möglicherweise durch die Anwesenheit von Naphtenen bedingt waren.

Die Vermutung, daß das Mendozaöl Naphtene enthält, ist schon von Otten<sup>2</sup> ausgesprochen worden, besonders

<sup>1</sup> J. Bock, Diss., Freiburg 1880.

<sup>2</sup> Otten, Diss., S. 13, Karlsruhe 1888.

gelegentlich des Vergleichs der Brechungsexponenten der mit Schwefelsäure behandelten Öle mit demjenigen der pennsylvanischen, russischen, galizischen und elsässischen Öle. Er stellt die Zahlen in einer Tabelle zusammen, die ich in folgendem wiedergebe:

Brechungsexponenten der mit Schwefelsäure behandelten Öle.  
(Otten.)

Fraktion	Mendoza	Baku	Galizien	Elsaß	Pennsylv.
100—120°	1,4230	1,4246	1,4143	—	1,4066
120—140	1,4360	1,4292	1,4194	—	1,4121
140—160	1,4400	1,4335	1,4244	—	1,4195
160—180	1,4500	1,4394	1,4306	1,4286	1,4246
180—200	1,4570	1,4448	1,4395	1,4317	1,4302
200—220	1,4660	1,4510	1,4451	1,4383	1,4363
220—240	1,4710	1,4556	1,4511	1,4439	1,4402
240—260	1,4730	1,4592	1,5581	1,4493	1,4450

Aus dieser Tabelle<sup>1</sup> ist ersichtlich, daß das Mendozaöl die höchsten Brechungsexponenten besitzt, sogar noch höhere

<sup>1</sup> Zur Ergänzung seien hier noch die Brechungsexponenten der niedrig siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe gegeben und zum Vergleich damit die der entsprechenden Naphtene.

	Siedepunkt	$n_D$
Hexan	71°	1,3734
Heptan	98	1,38538
Oktan	124	1,39433
Hexanaphten	81	1,42897
Heptanaphten	101	1,42527
Oktonaphten	119	1,43197

Obenstehende Werte sind für die Paraffine aus den neuesten Literaturangaben entnommen, diejenige für die Naphtene sind von Routala in seiner Dissertation Karlsruhe 1909, S. 35, bestimmt worden.

wie das Bakuöl, welches bekanntlich in seinem unteren Teilen aus fast reinen Naphtenen besteht.

Eine Elementaranalyse Ottens<sup>1</sup> der Fraktion 200—240°, welche vorher mittels Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser gereinigt und nochmals über Calciumchlorid destilliert worden war, ergab 86,28% und 86,39% Kohlenstoff und 13,88% und 13,71% Wasserstoff. Diese Resultate führten ihn zu der Ansicht, daß Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$  vorliegen müssen.

Da diejenigen Teile der Leichtöle, welche unter 200° sieden, größtenteils zur Bestimmung der ungesättigten und Benzolkohlenwasserstoffe verbraucht wurden, war es für mich sehr günstig, daß noch eine von Otten herausdestillierte Leichtölfraction vom Siedepunkt 150—350° in einer Menge von 260 ccm vorhanden war.

Dieses Öl wurde zwei Tage lang mit konzentrierter Schwefelsäure auf der Maschine geschüttelt, indem stets nach einigen Stunden die Schwefelsäure abgelassen und durch neue ersetzt wurde, dann noch bei 0° viermal mit zwei Teilen Schwefelsäure und einem Teil Salpetersäure behandelt; nach der Einwirkung der beiden Säuren war anzunehmen, daß nur noch gesättigte Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Naphtenreihe vorlagen. Diese wurden mit Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium mit Hilfe eines Vierkugelaufsatzes dreimal fraktioniert.

Dabei erhielt ich die auf Seite 44 folgenden Fraktionen.

Die spezifischen Gewichte und die Brechungsexponenten zeigen, daß fast reine Naphtene vorhanden sind, wodurch die Annahmen Ottens bestätigt sind.

Nach den ausgeführten Untersuchungen bestehen die Leichtöle des Mendozaöls aus nur wenig, 6,1—11,1%, un-

<sup>1</sup> Otten, Diss., S. 17, Karlsruhe 1888.

gesättigten Kohlenwasserstoffen, Benzolkohlenwasserstoffe sind in ziemlicher Menge vorhanden; nach deren Entfernung bestehen die gesättigten Anteile aus fast reinen Naphtenen.

Fraktionierung von 145 ccm gesättigten Kohlenwasserstoffen  
Siedepunkt 125—250°.

Siedepunkt	Menge ccm	D <sub>15</sub> <sup>15</sup>	bei n <sub>18</sub> <sup>18</sup>	D <sub>15</sub> der ent- sprechenden Naphtene	D <sub>15</sub> der ent- sprechenden Paraffine:
I. 125—155°	13,5	0,7690	1,42855	0,770	0,717
II. 155—170	11,0	0,7827	1,43657	0,7855	0,728
III. 170—185	12,5	0,7014	1,44059	0,795	0,7365
IV. 185—200	8,0	0,8023	1,44501	0,8065	0,744

### E. Erhitzung einer Schwerölfraction unter Druck.

Die Erhitzung einer Schwerölfraction unter Druck wurde vorgenommen, einerseits um zu sehen, ob die optische Aktivität erhalten bleibt, andererseits um die aus den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen dabei entstehenden Spaltstücke hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung näher zu untersuchen.

60 ccm der Fraction V der dritten Vakuumdestillation (S. 29), Siedepunkt 230—265° bei 18 mm Druck, Drehung +22° 20 cm Sacch., wurden in zwei Bombenröhren zu je 30 ccm erhitzt; um eine Explosion der Bomben zu verhüten, wurde sehr vorsichtig erwärmt und der Druck durch Öffnen der Röhren mehrmals abgelassen.

Dauer des Erhitzens	Temperatur	Entstandener Druck
1. 4 Stunden	300°	kein Druck
2. 2,5 »	335	wenig »
3. 3 »	335—340	» »
4. 3 »	330—350	viel »
5. 4 »	350—355	sehr viel Druck und Kohleausscheidung

Die geöffneten Röhren enthielten 55 ccm eines leichtflüssigen Öles von schwarzbrauner Farbe und dem typischen Geruch des Crackingöles. Fluorescenz wurde nicht wahrgenommen. Dieses wurde destilliert.

Siedebeginn 30°					
Temperatur	Menge	Drehung	Rohr	20 cm	Sacch.
I. 30—150°	9 ccm	0,0	—	—	—
II. 150—250°	10 »	+0,8	10 cm	—	+1.6°
Rest etwa 30 ccm.					

Bei den hochsiedenden Teilen war also noch eine Aktivität vorhanden; es war aber anzunehmen, daß sie bei genügend langer Erhitzung vernichtet würde.

Der über 250° siedende Rest des Crackingöles, etwa 30 ccm, wurde daher noch zweimal erhitzt.

1. 4 Stunden auf 350° wenig Druck
2. 6 » » 360 sehr viel Druck.

So wurden weitere 30 ccm Zersetzungsöl erhalten. Dieses wurde ebenfalls destilliert; bis 250° gingen 8—9 ccm über, die völlig optisch inaktiv waren.

Auf diese Weise war erwiesen, daß die optische Aktivität bei der Spaltung des Moleküls verschwindet. Es blieb nun aber noch immer die Frage offen, was für eine Art Kohlenwasserstoffe aus den optisch-aktiven Fraktionen bei der Zersetzung entsteht. Ich erhitzte zu diesem Zwecke 300 ccm des Mendozaöles, nachdem die unter 200° siedenden Teile entfernt waren, in einem Autoklaven zu je 100 ccm mehrere Stunden lang, bis der Druck auf 120—150 Atm. stieg.

Das so dargestellte Zersetzungsöl wurde bis 200° abdestilliert, wobei 30 ccm von 60—200° siedendes Leichtöl erhalten wurden. Diese wurden wiederholt mit Schwefelsäure und dann mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die so erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden fraktioniert.

Ich erhielt zwei Fraktionen:

Fraktion I.	Siedepunkt	70—120°	spez. Gewicht	0,6935
» II.	»	120—200	»	0,7586

Während die Fraktion I dem spezifischen Gewicht der Paraffine noch ziemlich entspricht, läßt das zu hohe spezifische Gewicht der Fraktion II schon auf die Anwesenheit von Naphtenen schließen.

Um dies aber mit Sicherheit festzustellen, hätte ich eben von größeren Mengen ausgehen müssen.

Das Mendozaöl ist aber wegen seiner so hohen Aktivität ein äußerst kostbares Material, wovon nur sehr wenig vorhanden war. Deshalb verwandte ich in der Folge ein mir zur Verfügung gestelltes Zylinderöl von Baku, das auch eine ziemlich hohe Aktivität besitzt und mit dem ich die Zersetzungen unter Druck ausführte, die im zweiten Teil dieser Arbeit beschrieben sind.

## II.

### Zersetzung eines Zylinderöles aus Baku unter Druck.

#### A. Darstellung der Rohprodukte der Zersetzung.

Als Material wurde ein Zylinderöl aus Baku verwandt, von der Firma Dr. M. Albrecht & Co., Hamburg. Es war ein gewöhnliches, dickflüssiges Öl, sein spezifisches Gewicht betrug 0,29 bei 15°. Die Viskosität beträgt bei 20° 213,7 E., bei 50° 47,75 E. (Englergrade).

##### 1. Art der Erhitzung.

Die Erhitzungen wurden in einem zu diesem Zweck hergerichteten Autoklaven aus Gußstahl vorgenommen. Dieser hatte einen Inhalt von 3,5 Litern, seine Form war die übliche Stahlbombenform, oben verjüngt mit einem durch 4 Schrauben befestigten Deckel, welcher mit Kupferringen gedichtet war. Durch den Deckel ging eine kleine, 3 mm weite Bohrung, mittels eines Stahlkegels gedichtet, sie führte zum Auslaßventil (ein Le Rossignolsches Ventil) und hatte eine Abzweigung zum Manometer.

Bei den Vorversuchen, die ich mit einem kleinen Autoklaven von 300 ccm Inhalt ausführte, benützte ich beim Erhitzen ein Salpeterbad, das aber den Nachteil hatte, daß der Salpeter das Hartlot des eisernen Gefäßes, in dem er erhitzt wurde, so stark angriff, daß von einer weiteren Verwendung abgesehen werden mußte. Das Luftbad, welches ich nachher

verwandte, war trotz mehrfacher Abänderung der Konstruktion doch nicht auf konstante Temperatur zu bringen; es verbrauchte auch zu viel Gas; ein großer Teil der Wärme ging verloren. Um diese Übelstände zu vermeiden, ließ ich den Autoklaven mit elektrischer Heizung anfertigen. Es wurde eine 2 mm dicke Eisendrahtwicklung um ihn gewunden, und das Ganze in einer Blechhülse mit eingestampfter Magnesia Usta isoliert. Diese Art der Heizung erwies sich als ganz vorzüglich und versagte bei keinem einzigen Versuch.

Die Vorversuche, welche ich, wie schon erwähnt, teils in dem kleinen Autoklaven, teils in Glasröhren ausgeführt habe, zeigten, daß das Öl am besten zweimal 4—5 Stunden lang auf 400—410° erhitzt wird, wobei der Druck nach dem Erkalten immer abgelassen werden muß.

Als Beispiel zu der Ausführung der Erhitzungen sei hier folgende Tabelle angeführt:

Erhitzung von zwei Liter Öl.

Zeit	Strom	Temperatur	Druck
Anfang 9 Uhr 45	18 Amp.	0°	0 Atm.
10 » 45	12 »	256	1 »
11 » 30	11 »	380	6 »
12 » 00	11 »	410	12 »
12 » 30	10 »	415	22 »
Strom abgestellt.			
1 » 45	» eingeschaltet.		
2 » 30	10 Amp.	360	22 »
2 » 45	10 »	400	24 »
3 » 00	9 »	420	32 »
3 » 20	6 »	425	52 »
3 » 25	der möglichst größte Widerstand eingeschaltet	425	60 »
3 » 50		425	73 »
4 » 10	5 Amp.	420	82 »
4 » 40	5 »	418	95 »
5 » 03	5 »	417	100 »

## 2. Zwei quantitativ durchgeführte Versuche,

um die Mengenverhältnisse der entstandenen Kohlenwasserstoffe festzustellen.

Um die Mengenverhältnisse der zersetzten Kohlenwasserstoffe bei der Erhitzung verfolgen zu können, wurden die zwei folgenden parallelen Versuche durchgeführt.

### Quantitativer Versuch I.

1900 ccm Öl (spez. Gewicht 0,929) wurden zweimal im Autoklaven erhitzt, das erstemal vier Stunden lang, bis die Temperatur auf  $430^{\circ}$ , der Druck auf 106 Atm. gestiegen war. Nach dem Erkalten wurde der noch vorhandene Druck von 15 Atm. abgelassen. Das zweitemal fünf Stunden lang. (Temperatur  $410^{\circ}$ , Druck 128 Atm. nach dem Erkalten abgelassener Restdruck 10 Atm.)

Es entstand ein Zersetzungsöl vom spez. Gewicht 0,8700 (Menge 1900 ccm).

Dieses wurde bis  $180^{\circ}$  abdestilliert. Es gingen 545 ccm über (I) (spez. Gewicht 0,745), Rest 1300 ccm (spez. Gewicht 0,940).

Letzterer wurde wiederum auf  $460^{\circ}$  sechs Stunden lang erhitzt (Druck 107 Atm.; nach dem Erkalten [20 Atm.] abgelassen).

Erhalten wurden 1010 ccm Zersetzungsöle (spez. Gewicht 0,883). Davon destillierten bis  $180^{\circ}$  460 ccm (Ia) (spez. Gewicht 0,760), Rest 500 ccm (spez. Gewicht 0,988).

### Quantitativer Versuch II.

1850 ccm desselben Öles wurden zuerst fünf Stunden lang bis  $420^{\circ}$  (128 Atm.) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der noch vorhandene Druck von 16 Atm. herausgelassen und das Öl wiederholt auf  $430^{\circ}$  (120 Atm.) fünf Stunden lang erhitzt. Nach dem Abkühlen blieben noch 9 Atm. Druck.

Es wurden 1830 ccm Zersetzungsöl gewonnen (spez. Gewicht 0,858). Dieses bis  $180^{\circ}$  abdestilliert, ergab 540 ccm Leichtöle (II) (spez. Gewicht 0,755), Rest 1250 ccm (spez. Gewicht 0,942).

Dieser Rest wurde wieder fünf Stunden lang bis  $463^{\circ}$  (138 Atm.) erhitzt und dann der nach dem Abkühlen zurückgebliebene Druck von 30 Atm. abgelassen. Es entstanden 985 ccm Zersetzungsöl. Bis  $180^{\circ}$  destillierten 430 ccm (IIa) (spez. Gewicht 0,765).

Die Reste von Ia und IIa, zusammen 1010 cm, wurden vier Stunden lang bis auf  $470^{\circ}$  (128 Atm.) erhitzt. Nach Abkühlen blieb ein Druck von 30 Atm.

Es sind dabei nur 250 ccm Zersetzungsöle gewonnen worden, da eine sehr große Kohlenausscheidung stattfand. Davon destillierten bis  $180^{\circ}$  150 ccm (III) (spez. Gewicht 0,810) und als Rest blieb eine ganz feste Masse zurück.

Zusammenfassung der zwei quantitativen Versuche. Dabei wurden die Volumina durch Multiplikation mit den betreffenden spezifischen Gewichten in Gewichtsmengen umgerechnet. Es wurden erhalten aus im ganzen 3750 ccm (spez. Gewicht 0,929) = 3483 g Zylinderöl:

Destillat	I	545 ccm	406,1 g
»	II	540 »	407,7 »
»	Ia	460 »	349,6 »
»	IIa	430 »	329,1 »
Zusammen		1975 ccm	1492,5 g

entsprechend 52,67 Vol. % oder 42,86 Gew. % leichte Öle.

### 3. Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Bestimmung derselben.

Nach der oben beschriebenen Art wurden 14 Liter Zylinderöl zu je zwei Litern erhitzt, das Zersetzungsöl bis  $180^{\circ}$  abdestilliert und die Reste (über  $180^{\circ}$ ) zu je zwei Litern wiederholt erhitzt, bis ein Rohprodukt von fünf Liter Zersetzungsöl erhalten wurde. Dieses siedete von  $25-250^{\circ}$ , da bei der Destillation bis  $180^{\circ}$  auch höher siedende Teile mitgerissen worden waren.

Zur Entfernung der ungesättigten Anteile wurde das Rohprodukt in Portionen von 500 ccm zuerst mit verdünnter,

dann mit konzentrierter Schwefelsäure wiederholt mehrere Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Säure auf Zusatz von neuen Mengen derselben sich nicht mehr braun färbte. Nachher wurde das im Scheidetrichter getrennte Öl drei- bis viermal mit Natronlauge oder Soda-lösung und schließlich einigemal mit Wasser gewaschen, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet.

Auf diese Weise wurden drei Liter gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten.

Der Prozentgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde mit den Rohprodukten, die bei den beiden quantita-tiven Versuchen resultierten, durch Behandlung mit Schwefel-säure festgestellt.

Angewandte Menge 10 ccm des bis 180° überdestillierten Zersetzungsöles, welches in Büretten mit eingeschliffenen Glasstopfen jedesmal fünf Minuten lang mit der Säure ge-schüttelt wurde.

	I	II	Ia	IIa	III
20 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorbierte ccm	0,9	1,1	1,0	1,0	1,4
10 ccm Säure abgelassen					
+10 ccm frische Säure	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6
10 ccm Säure abgelassen					
+10 ccm rauch. Säure	0,7	0,85	0,8	0,8	1,0
Summa	1,80	2,15	2,10	2,20	3,00

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

in Prozenten ausgedrückt 18,0 21,5 21,0 22,0 28,0

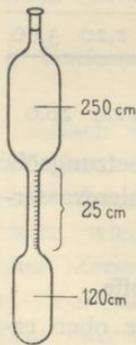
Hierdurch ist nachgewiesen, daß die Zersetzungsöle etwa zu einem Viertel aus ungesättigten Kohlenwasser-stoffen bestehen.

#### 4. Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe.

Es wurde eine fraktionierte Destillation der oben er-haltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Hilfe eines Le Bel Henninger-Dephlegmators ausgeführt.

Dabei erhielt ich folgende Fraktionen:

	Siedepunkt	Menge ccm	spez. Gewicht bei 20°
I	30— 65°	447	0,600
II	65— 75	136	0,675
III	75— 90	159	0,690
IV	90—106	162	0,707
V	106—115	119	0,727
VI	115—130	345	0,734
VII	130—138	115	0,740
VIII	138—145	104	0,744
IX	145—155	191	0,748
X	155—166	173	0,760
XI	166—172	117	0,766
XII	172—180	97	0,772
XIII	180—190	120	0,780
XIV	190—200	115	0,786
XV	200—220	200	0,795
XVI	220—250	250	0,803
Summa		2750 ccm	



Um die eventuell vorhandenen Benzolkohlenwasserstoffe zu entfernen, wurden die Fraktionen jede für sich mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt. Zu diesem Zwecke diente nebenstehender Schüttelzylinder, bestehend aus zwei mit einander durch eine in 0,2 Grade geteilte 25 cm lange Röhre verbundenen Gefäße, wie solche von Haber<sup>1</sup> zu demselben Zweck benützt worden sind.

<sup>1</sup> Haber, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1895, S. 19.

Der Schüttelzylinder wurde bis zum unteren Teil der Skala mit Nitriersäure (zwei Teile Schwefel- und ein Teil Salpetersäure) gefüllt, in Eiswasser auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und dann mit dem gleichen bis doppelten Volumen des zu nitrierenden Öles drei bis vier Minuten lang kräftig geschüttelt, wieder gekühlt und der Stand wiederholt abgelesen, um die eventuelle Volumenzunahme der Säureschicht zu bestimmen.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die Fraktionen, welche den Siedepunkten nach Benzolkohlenwasserstoffe enthalten können: die Benzol-, Toluol-, Xylol- und Mesytilenfraktionen nitriert, wobei sich jedoch ergab, daß Benzolhomologe nicht vorhanden sind.

Zur Bestätigung seien hier einige Versuche angeführt.

120 ccm Nitriersäure + 155 ccm der Fraktion III  $75-90^{\circ}$ , wurden wiederholt drei Minuten lang geschüttelt, wobei keine Zunahme des Säurevolumens zu beobachten war. Es ist also kein Benzol vorhanden.

120 ccm Nitriersäure + 113 ccm der Fraktion V  $106-115^{\circ}$  wurden wiederholt drei Minuten lang geschüttelt, wobei ebenfalls keine Zunahme des Säurevolumens, also kein Toluol nachgewiesen werden konnte.

120 ccm Nitriersäure + 104 ccm der Fraktion VIII  $138-145^{\circ}$  wurden zweimal drei Minuten lang geschüttelt. Stand der Säure vor dem Schütteln 24,6 auf der Teilung des Schüttelzylinders. Stand nach dem Schütteln 24,8. Es ist also eine Zunahme der Säure von 0,2 ccm konstatiert, es könnten somit Spuren von Xylol vorhanden sein.

Sämtliche verwandten Nitriersäuren wurden in Wasser gegossen, wobei sich keine Nitrokörper zeigten, es sind also bei der Zersetzung keine Benzolkohlenwasserstoffe in nachweisbarer Menge entstanden.

Die Fraktionen wurden nach Entfernung der Nitriersäure im Scheidetrichter wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen, um Spuren eventuell gelöster Salpetersäure zu entfernen, dann wurden sie mit Soda und Wasser gereinigt

und über Chlorcalcium getrocknet. Die so gereinigten Kohlenwasserstoffe konnten jetzt nur noch Paraffine und Naphtene enthalten.

## B. Fraktionierte Destillation der gesättigten Anteile des Rohproduktes.

Die von allen ungesättigten und Benzolkohlenwasserstoffen befreiten Fraktionen des Rohprodukts wurden einer gründlichen fraktionierten Destillation unterworfen. Die Fraktionierung erfolgte bis  $100^{\circ}$  mit Hilfe eines Dephlegmators nach Le Bel-Henninger; über  $100^{\circ}$  aus einem gewöhnlichen Vierkugelaufsatz, da der Aufsatz zu hoch war und mit Asbest umwickelt werden mußte.

Es wurde immer über Natrium destilliert. Die Temperatur wurde nach den in der Literatur angegebenen Tabellen korrigiert, von  $180^{\circ}$  an ein Thermometer, dessen Teilung bei  $180^{\circ}$  anfing, benützt.

Da ich zuerst direkt durch Fraktionierung möglichst reine Naphtene erhalten wollte, fraktionierte ich sehr vorsichtig jede Fraktion fünfmal durch, wobei sich aber herausstellte, daß die Naphtene nicht im Überschuß, sondern durchschnittlich nur etwa bis zur Hälfte vorhanden waren, so daß man mit einem weiteren Fraktionieren aufhören mußte.

### 1. Nachweis der Naphtene durch Bestimmung der physikalischen Konstanten sämtlicher Fraktionen und Elementaranalysen der Hauptfraktionen.

Sämtliche Fraktionen waren farblose Flüssigkeiten mit Ausnahme der beiden höchsten, sie hatten auch alle, von den ganz niedrigen abgesehen, denselben angenehmen, terpenartigen Geruch.

Fraktion I: Siedepunkt  $30-40^{\circ}$  (Pentanfraktion).

Das spezifische Gewicht dieser Fraktion betrug  $0,6277$  bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent  $1,36369$  bei  $18^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht des bei  $38^{\circ}$  siedenden normalen Pentans ist nach Markownikoff<sup>1</sup> 0,626 bei  $17^{\circ}$ ,  $n_D = 1,3570$ .

Bei der Verbrennung lieferten 0,0489 g Substanz 0,1493 g  $\text{CO}_2$  und 0,07333 gr  $\text{H}_2\text{O}$

entsprechend 83,28 % C

16,81 % H.

Berechnet für  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  83,33 % C

16,67 % H.

Fraktion II: Siedepunkt  $40-50^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht betrug 0,6398 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,36914 bei  $18^{\circ}$ .

Die Konstanten stimmen für reine Paraffine.

Fraktion III: Siedepunkt  $50-60^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht betrug 0,6561 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,37644 bei  $18^{\circ}$ .

Die gefundenen Werte sind für Paraffine etwas zu hoch, deren spezifisches Gewicht bei den angegebenen Siedegrenzen etwa 0,648 wäre.

Fraktion IV: Siedepunkt  $60-67^{\circ}$ .

Das spezifische Gewicht betrug 0,6736 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,38381 bei  $18^{\circ}$ .

Das bei  $70,5^{\circ}$  siedende normale Hexan hat ein spezifisches Gewicht  $D_{17} = 0,6630$ ,  $n_D = 1,3780$ , wonach in der Fraktion etwa 15–20% Naphtene enthalten sind.

Fraktion V: Siedepunkt  $67-73^{\circ}$  (Hexan und Methylpentamethylen).

Das spezifische Gewicht betrug 0,6816 bei  $15^{\circ}$ , der Brechungsexponent 1,38860 bei  $18^{\circ}$ .

Das Methylpentanmethylen, Siedepunkt  $70-71^{\circ}$  (Perkin<sup>2</sup>),  $71-73^{\circ}$  (Kishner<sup>3</sup>) hat ein spezifisches Gewicht 0,7648 bei

<sup>1</sup> Liebigs Annales 301, S. 179.

<sup>2</sup> Journal chem. soc. 53, S. 213 (1888).

<sup>3</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, S. 375 (1894) 29, S. 210, 531, 584 (1897). Chem.-Ztg. S. 491, 953 (1897).

$0^\circ$ , 0,7488 bei  $20^\circ$  (Kishner) 0,743 bei  $20^\circ$  (Markownikoff<sup>1</sup>) Brechungsvermögen  $H_D = 1,4101$  bei  $20^\circ$ .

Das normale Hexan (Siedepunkt  $70,5$ ) hat ein spezifisches Gewicht von 0,6630 bei  $17^\circ$  und  $n_D = 1,3780$ .

Nach diesen Angaben wäre das mittlere spezifische Gewicht der in Betracht kommenden Paraffine = 0,665 und das der Naphtene 0,746. Es sind also außer den Paraffinen noch ungefähr 32% Naphtene vorhanden.

Dies bestätigt auch die Elementaranalyse. 0,0931 g Substanz lieferten 0,2869 g  $CO_2$  und 0,1329 g  $H_2O$ .

Entsprechend C = 84,07%

H = 16,01%

für  $C_6H_{14}$  C = 83,72% für  $C_6H_{12}$  C = 85,71%  
H = 16,28% H = 14,29%

Fraktion VI: Siedepunkt  $73-78^\circ$

Menge = 18 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,6910 bei  $15^\circ$ , der Brechungsexponent 1,39294 bei  $18^\circ$ .

Danach sind in dieser Fraktion ungefähr 35–40% Naphtene enthalten.

Fraktion VII: Siedepunkt  $78-83^\circ$  (Hexanaphten)

Menge = 20 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7006 bei  $15^\circ$ , Brechungsexponent 1,39811 bei  $18^\circ$ .

Das aus dem Erdöl isolierte Hexanaphten siedet bei  $80-82^\circ$  (Markownikoff und Konowaloff)  $80,5-80,6$  (Fortey<sup>2</sup>), und besitzt das spezifische Gewicht 0,769 bei  $15^\circ$  (Markownikoffs), 0,7722 bei  $0^\circ$  (Fortey).

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. S. 179 (1895), Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28 S. 1234 (1895).

<sup>2</sup> Proc. of the chem. Soc. 1897, S. 161.

<sup>3</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28, S. 577, 1234 (1895), Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 156.

Der Mittelwert des spezifischen Gewichts für die entsprechenden Paraffine ist = 0,673 und für die Naphtene = 0,748, woraus sich ein Naphtengehalt von etwa 41% berechnen läßt.

Elementaranalyse: 0,0791 g Substanz ergaben 0,2453 g CO<sub>2</sub> und 0,1102 g H<sub>2</sub>O.

Dies entspricht 84,57% C  
15,59% H

berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 85,71% C und 14,29% H  
» » C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 83,72% C » 16,28% H  
» » C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00% C » 16,00% H

Fraktion VIII: Siedepunkt 83—90°  
Menge = 22 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7063 bei 15°, Brechungsexponent 1,40260 bei 18°.

Der Mittelwert des spezifischen Gewichtes der entsprechenden Paraffine mit demselben Siedepunkt ist = 0,676, derjenige der Naphtene 0,752.

Es sind also etwa 39% Naphtene vorhanden.

Fraktion IX: Siedepunkt 90—96°.  
Menge = 75 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7103 bei 15°, Brechungsexponent 1,40319.

Der Mittelwert des spezifischen Gewichtes der entsprechenden Paraffine ist 0,6835, derjenige der Naphtene 0,756.

Dies entspricht etwa 36% Naphtenen.

Fraktion X: Siedepunkt 96—103° (Heptan und Heptanaphten).

Menge = 50 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,7157 bei 15° und der Brechungsexponent 1,40400 bei 18°.

Das aus der Naphta, der Halbinsel Apsheron (Baku), isolierte Heptanaphten<sup>1</sup> siedet von 100—101°; spezifisches

<sup>1</sup> Milkowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges., S. 37 (1896).

Gewicht 0,7778, bei 0°; 0,7624 bei 17,5°. Das damit wohl identische aus Methylpimelinsäure dargestellte Methylhexamethylen<sup>1</sup> siedet bei 100,8—101° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,7694 bei 20°.

Das normale Heptan siedet bei 98° und hat ein spezifisches Gewicht 0,7019 bei 0° nach Francis und Young<sup>2</sup> und 0,6885 bei 15° nach Thorpe<sup>3</sup>.

Die Paraffine von demselben Siedepunkt haben 0,6835 als Mittelwert des spezifischen Gewichtes, die Naphtene 0,759.

Dies entspricht etwa 36% Naphtenen.

Elementaranalysen: 0,0768 g Substanz lieferten 0,2384 g CO<sub>2</sub> und 0,1042 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 84,65% C

15,17% H

berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00% C und 16,00% H

» » C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> 85,71% C » 14,29% H

Fraktion XI: Siedepunkt 103—110°.

Menge = 150 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7211 bei 15°, der Brechungsexponent 1,40910 bei 18°.

Der Mittelwert der spezifischen Gewichte der in Betracht kommenden Paraffine = 0,6952, der Naphtene = 0,760, es sind also etwa 40% Naphtene in der Fraktion enthalten.

#### Nachweis von reinen Paraffinkohlenwasserstoffen in der Fraktion 103—110°.

Da von dieser Fraktion ziemlich viel vorhanden war, konnte ich damit einen Versuch unternehmen, um ein möglichst reines Paraffin zu isolieren.

<sup>1</sup> Zelinsky und Genorosoff, Journ. russ. phys. chem. Ges. S. 316, (1896), Ber. d. Deutsch. chem. Ges., S. 780 (1895); S. 729 (1896).

<sup>2</sup> Journ. of the chem. soc. 73, S. 921 (1898).

<sup>3</sup> Liebigs Annales 217, S. 150.

Zu diesem Zweck wurden 40 ccm der Fraktion zur Beseitigung der Naphtene zuerst dreimal mit demselben Volumen rauchender Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,917), dann mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich dreibis viermal mit 2 Volumen Schwefel- und 1 Volumen Salpetersäure behandelt.

Es wurde jedesmal 5—10 Minuten kräftig geschüttelt. Besonders die rauchende Schwefelsäure wirkte sehr intensiv ein, sie färbte sich ganz dunkel.

Der von den Säuren nicht angegriffene Teil wurde mit Natronlauge, Soda und Wasser gründlich gewaschen, schließlich zweimal über Natrium zwischen 103—110° rektifiziert.

Es sind etwa 20 ccm Kohlenwasserstoffe erhalten worden, deren spezifisches Gewicht 0,6988 bei 15° betrug, gegen 0,7211 vor der Behandlung mit den Säuren.

Die Paraffine von 103—110° haben ein spezifisches Gewicht 0,6952, die Naphtene 0,760.

Das so gereinigte Kohlenwasserstoffgemisch bestand also fast ausschließlich aus reinen Paraffinen, was auch die Elementaranalyse bestätigt.

0,0508 g Substanz ergaben 0,1569 g CO<sub>2</sub> und 0,0722 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 15,90% H

84,22% C

berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00% C 16,00% H

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84,21% C 15,79% H

Fraktion XII: Siedepunkt 110—115°

Menge = 40 ccm.

Das spezifische Gewicht wurde zu 0,7273 bei 15° gefunden, der Brechungsexponent = 1,41010 bei 18°.

Das spezifische Gewicht der entsprechenden Paraffine ist 0,6995 und das der Naphtene 0,7600, es waren also etwa 46% Naphtenkohlenwasserstoffe vorhanden.

Fraktion XIII: Siedepunkt 115—120° (Oktonaphten)

Menge = 50 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7321 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41059 bei 18°.

Das aus der kaukasischen Naphta isolierte Oktonaphten hat den Siedepunkt von 119°; spezifisches Gewicht 0,7649 bei 0° 0,7503 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine ist 0,7030 und das der Naphtene 0,760, woraus sich ein Naphtengehalt von etwa 48% berechnet.

Elementaranalyse: 0,0656 g Substanz ergaben 0,2044 g CO<sub>2</sub> und 0,0887 H<sub>2</sub>O

entsprechend 84,96 % C

15,11 % H

berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> 85,71 % C und 14,29 % H

» » C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 84,00 % C » 16,00 % H

» » C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84,21 % C » 15,79 % H

Fraktion XIV: Siedepunkt 120—126° (Oktan)

Menge = 90 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,725 bei 20° und 0,7355 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41188 bei 18°.

Das normale Oktan siedet bei 125° und hat ein spezifisches Gewicht 0,7083 bei 12°, Brechungsexponent 1,39433.

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine = 0,707, das für die Naphtene 0,7625.

Es sind also rund 50% Naphtene vorhanden.

Fraktion XV: Siedepunkt 126—132°

Menge = 109 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion war 0,733 bei 20° und 0,7374 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41486 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine 0,7105, das der Naphtene 0,7650.

Die Fraktion enthält ebenfalls etwa 50% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XVI: Siedepunkt 132—137° (Nononaphten)  
Menge = 65 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7418 bei 15°, der Brechungsexponent 1,41655.

Das aus der Apsheronischen Naphta (Baku) isolierte Nononaphten siedet von 135—136°. (Markownikoff und Oglobin<sup>1)</sup> spezifisches Gewicht 0,7808 bei 0°, 0,7652 bei 20° (Markownikoff und Oglobin); Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 20° = 0,00078.

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die Paraffine von demselben Siedepunkt ist 0,7135, für die Naphtene ist es 0,768.

Die Fraktion enthält also etwa 53% Naphtene.  
Elementaranalyse: 0,0602 g Substanz lieferten 0,1879 g CO<sub>2</sub> und 0,0839 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,11% C und  
15,06% H

berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> 85,71% C und 14,29% H  
» » C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84,21% C » 15,79% H  
» » C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 84,38% C » 15,62% H

Fraktion XVIII: Siedepunkt 137—142°  
Menge 42 ccm

Das spezifische Gewicht wurde zu 0,7468 bei 15° gefunden, der Brechungsexponent = 1,41855 bei 18°; das Mittel der spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine = 0,716, das der Naphtene 0,771.

Die Fraktion enthält ungefähr 56% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XVIII: Siedepunkt 142—147°  
Menge = 70 ccm

Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,7516 bei 15°, der Brechungsexponent 1,42031 bei 18°.

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15 (1883), S. 331. Bericht d. Deutsch. chem. Ges. 16, S. 1873 (1883).

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine = 0,7185 und das für die Naphtene 0,774. Die Fraktion enthält etwa 60% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XIX: Siedepunkt 147—152° (Nonan).  
Menge = 75 ccm.

Das spezifische Gewicht ist zu 0,7561 bei 15° gefunden worden, der Brechungsexponent ist 1,42135 bei 18°.

Das bei 149,5° siedende normale Nonan hat ein spezifisches Gewicht von 0,7190 bei 20°.

Das Iso-Dekanaaphten, aus dem Erdöl von Balachani und Bibi-Eybat durch N. Starodubsky<sup>1</sup> isoliert, siedet bei 150—152°; spezifisches Gewicht 0,8043 bei 0°.

Die Paraffine, welche in denselben Grenzen siedeln wie die Fraktion XIX, haben ein mittleres spezifisches Gewicht von 0,7215 bei 15°, die Naphtene 0,777 bei 15°.

Die Fraktion enthält darnach etwa 62% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Fraktion XX: Siedepunkt 152—158°.  
Menge = 82 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7565 bei 15°, der Brechungsexponent 1,42305 bei 18°.

Die spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine betragen im Mittel 0,724, die der Naphtene 0,780, wonach die Fraktion etwa 59% Naphtenkohlenwasserstoffe enthält.

Fraktion XXI: Siedepunkt 158—165° (*α*-Dekanaaphten).  
Menge = 70 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion war 0,7611 bei 15°, der Brechungsexponent 1,42855 bei 18°.

Markownikoff und Ogloblin<sup>2</sup> isolierten das *α*-Dekanaaphten aus der Apsheronischen Naphta, Siedepunkt 160 bis 162°; 162—164° (nach Zubkoff<sup>3</sup>); spez. Gewicht 0,795 bei 0°, 0,783 bei 15°; 0,7936 bei 0° (Zubkoff).

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. S. 64 (1890).

<sup>2</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, S. 255 (1887).

<sup>3</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, S. 255 (1887).

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine ist 0,7275, das für die Naphtene 0,7820, woraus sich ein Naphtengehalt von etwa 62% berechnet.

Elementaranalysen: a) 0,1095 g Substanz lieferten 0,3412 g CO<sub>2</sub> und 0,1475 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 84,98% C und  
15,07% H

b) 0,0908 g Substanz lieferten 0,2831 g CO<sub>2</sub> und 0,1210 g H<sub>2</sub>O.

Dies entspricht 85,04% C und  
14,94% H

berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 84,51% C » 15,49% H

» » C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 84,38% C » 15,62% H

Fraktion XXII: Siedepunkt 165–172° (β-Dekaphten).  
Menge = 70 ccm.

Für das spezifische Gewicht fand ich 0,7633 bei 15°, der Brechungsexponent ist 1,43075 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,732 und das der Naphtene 0,793.

Es sind also etwa 50% Naphtenkohlenwasserstoffe vorhanden.

Das aus dem Erdöl isolierte β-Dekaphten<sup>1</sup> hat den Siedepunkt 168,5–170° und das spezifische Gewicht 0,8076 bei 0° und 0,7929 bei 20°.

Fraktion XXIII: Siedepunkt 172–177° (Dekaphten).  
Menge = 50 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7701 bei 15°, der Brechungsexponent 1,43155 bei 18°.

Das normale Dekaphten siedet bei 173° und hat ein spezifisches Gewicht von 0,7304 bei 20°.

<sup>1</sup> Markownikoff und Rudewitsch ebenda (1893), S. 385; (1898) S. 586.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,735 und das der Naphtene 0,796, wonach ca. 57% Naphtene vorhanden sind.

Fraktion XXIV: Siedepunkt 177—184° (Hendekapentaphten).  
Menge = 60 ccm.

Das spezifische Gewicht war 0,7729 bei 15°, der Brechungsexponent ist 1,43195 bei 18°.

Das Hendekapentaphten, welches auch aus der Apsheronischen Naphta isoliert worden ist, siedet von 179—181°<sup>1</sup>; spezifisches Gewicht 0,8119 bei 0°. Der Mittelwert der in Betracht kommenden spezifischen Gewichte der Paraffine beträgt 0,738, derjenige der Naphtene 0,798.

Die Fraktion enthält etwa 58% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Elementaranalyse: 0,1300 g Substanz lieferten 0,4060 g CO<sub>2</sub> und 0,1743 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,17% C

15,02% H

berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 84,51% C » 15,49% H

» » C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> 84,61% C » 15,39% H

Fraktion XXV: Siedepunkt 183—180°.

Menge = 35 ccm.

Das spezifische Gewicht betrug 0,7780 bei 15°, der Brechungsexponent 1,43657 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,7405, das der Naphtene 0,8015, wonach etwa 62% Naphtene vorhanden sind.

Fraktion XXVI: Siedepunkt 189—194°.

Menge 30 ccm.

Das spezifische Gewicht der Fraktion war 0,7802 bei 15°, der Brechungsexponent 1,43757 bei 18°.

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 338 (1883).

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,743, der Naphtene 0,8045.

Es sind etwa 61% Naphtene in der Fraktion enthalten.

Fraktion XXVII: Siedepunkt 194—200° (Dodekanaphten).  
Menge = 50 ccm. [naphten).

Für das spezifische Gewicht fand ich 0,7816 bei 15°, der Brechungsexponent ist 1,43958 bei 18°.

Das aus der Apsheronischen Naphta<sup>1</sup> isolierte Dodekanaphten siedet von 196,9—197°; spezifisches Gewicht 0,8055 bei 14°.

Das Hendekanaphten siedet bei 194° und hat ein spezifisches Gewicht 0,743 bei 20°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine ist 0,7465, das der Naphtene ist 0,8065, es sind also etwa 60% Naphtenkohlenwasserstoffe in der Fraktion enthalten.

Elementaranalyse: 0,0801 g Substanz ergaben 0,2500 g CO<sub>2</sub> und 0,1071 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,11% C  
14,96% H

berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> 84,16% C » 15,39% H

Fraktion XXVIII: Siedepunkt 200—215° (Dodekanaphten).  
Menge = 103 ccm. [naphten).

Das spezifische Gewicht betrug 0,7857 bei 15°, der Brechungsexponent 1,44059 bei 18°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte der Paraffine ist 0,7505, das der Naphtene 0,8105, wonach etwa 60% Naphtene vorhanden sind.

Das normale Dodekanaphten siedet bei 214° und hat ein spezifisches Gewicht 0,7511 bei 20°.

Fraktion XXIX: Siedepunkt 215—230°.  
Menge = 90 ccm.

<sup>1</sup> Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 339 (1893).

Halmay, Beiträge zur Kenntnis usw.

Das spezifische Gewicht ist zu 0,7925 bei 15° gefunden worden, der Brechungsexponent ist 1,44411 bei 18°.

Das mittlere spezifische Gewicht der Paraffine ist 0,757, das der Naphtene 0,820.

Es sind also etwa 57% Naphtene in der Fraktion enthalten.

Fraktion XXX: Siedepunkt 230—243° (Tetradekane-  
Menge = 83 ccm. [naphten).

Das spezifische Gewicht = 0,8009 bei 15°, der Brechungsexponent = 1,44812 bei 18°.

Das Tetradekanaphten siedet von 240—241°; spezifisches Gewicht 0,8390 bei 0°<sup>1</sup>.

Das normale Tridekan hat den Siedepunkt 234°, spezifisches Gewicht 0,7571 bei 20°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte, für die entsprechenden Paraffine beträgt 0,7615, für die Naphtene 0,8250.

Die Fraktion enthält ca. 62% Naphtenkohlenwasserstoffe.

Elementaranalyse: 0,0793 g Substanz lieferten 0,2472 g CO<sub>2</sub> und 0,1039 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,02% C

14,65% H

berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> 85,71% C und 14,29% H

» » C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> 84,78% C » 15,22% H

#### Versuch einer weiteren Fraktionierung der Fraktion XXX.

Da die Siedepunkte des normalen Tridekans und des normalen Tetradekanaphtens ziemlich auseinanderliegen, wurde versucht, durch weitere Fraktionierung eine Trennung zu erreichen. Die Fraktion XXX Siedepunkt 230—243° wurde mit einem Dreikugelaufsatz durchfraktioniert und schließlich drei Fraktionen erhalten:

<sup>1</sup> Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 339 (1884).

Fraktion XXXa	227—233°	spez. Gewicht	0,7956
»	XXXb	233—238	» » 0,8001
»	XXXc	240—243	» » 0,8023

Die spezifischen Gewichte steigen also regelmäßig; es sind eben offenbar soviel Isomere vorhanden, daß es unmöglich ist, eine Trennung derselben durch Fraktionieren herbeizuführen.

Fraktion XXXI: Siedepunkt 243—249° (Pentadekanaphten).  
Menge = 30 ccm.

Die Fraktion war schon ziemlich gelb gefärbt im Gegensatz zu den vorhergehenden, die alle farblos waren; sie besaß einen schwachen, angenehmen terpenartigen Geruch. Das spezifische Gewicht der Fraktion betrug 0,8089 bei 15°, der Brechungsexponent 1,45142 bei 18°.

Das aus dem Erdöl isolierte Pentadekanaphten siedet von 246—238°, spezifisches Gewicht = 0,8265 bei 20°.

Das Tetradekanaphten hat einen Siedepunkt von 252,5°, seine Dichte beträgt 0,7645 bei 20°.

Das Mittel der spezifischen Gewichte für die entsprechenden Paraffine beträgt 0,766, für die Naphtene 0,830.

Es ergibt sich daraus der höchste Naphtengehalt aller Fraktionen mit rund 67%.

Elementaranalyse: 0,0865 g Substanz ergaben 0,2702 g CO<sub>2</sub> und 0,1149 g H<sub>2</sub>O

entsprechend 85,19% C  
14,86% H

berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>30</sub> 85,71% C und 14,29% H  
» » C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> 84,85% C » 15,15% H

<sup>1</sup> Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, S. 339 (1883).

## 2. Chemischer Nachweis der Anwesenheit von Naphtenen

Die physikalischen Konstanten der Fraktionen zeigten zwar deutlich an, daß Naphtenkohlenwasserstoffe bis zu 70% vorhanden sind, trotzdem war es wünschenswert, einen noch sichereren Beweis für das Vorhandensein der Naphtene zu erbringen. Zu diesem Zweck wurden zwei Nitronaphtene dargestellt, und zwar aus der Nononaphten- und aus der  $\alpha$ -Dekanaphtenfraktion.

### Darstellung des Nitro-nononaphtens.

Das Nononaphten wurde nach den Angaben von Konowaloff<sup>1</sup> nitriert. Je 5 ccm der Fraktion XVI Siedepunkt 132—137° wurden mit dem vierfachen Volumen Salpetersäure (ein Teil Säure 1,38 und zwei Teile Wasser) im geschlossenen Rohre durch 5—6 Stunden auf 115—120° erhitzt. Die Paraffine werden erst über 130° nitriert.

Auf solche Weise nitrierte ich 35 ccm der Nononaphtenfraktion. Das entstandene Öl wurde mit Soda und Wasser gewaschen, wodurch nur das tertiäre Produkt zurückblieb, da die primären und sekundären in Alkali löslich sind, in Äther gelöst, filtriert und im Vakuum bei 15 mm Druck destilliert. Das rohe Nitroprodukt siedete, nachdem die restierenden Paraffine übergegangen waren, zwischen 100 bis 130°.

Der von 100—110° siedende Teil wurde analysiert; er enthielt zuviel Stickstoff; deshalb wusch ich das ganze Nitronononaphten nochmals mit Kalilauge und rektifizierte es in drei Fraktionen: I. 90—100°; II. Hauptfraktion 100—110°; III. 110—120°.

0,1548 g der Hauptfraktion lieferten 11,3 ccm N<sub>2</sub>, bei 16° und 761 mm Druck.

Dies entspricht 8,47% N,

berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> 8,17% N

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. S 392 (1893); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28 S. 363 (1890).

Es war also ein tertiäres Mononitrononaphthen vorhanden; dies bewies auch die Elementaranalyse: 0,0943 g Substanz ergaben 0,2142 g  $\text{CO}_2$  und 0,0822 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Entsprechend 61,94% und 9,77% H

berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$  62,05% C und 9,90% H

Das Nitroprodukt war ein gelbliches Öl, von charakteristischem Geruch; sein spezifisches Gewicht wurde mit einer Kapillarpipette bestimmt und zu 1,024 und 1,013 bei  $18^\circ$  gefunden. Brechungsexponent 1,45832 bei  $18^\circ$ .

Konowaloff gibt für das tertiäre Nitroprodukt den Siedepunkt  $130\text{--}132^\circ$  bei 40 mm Druck und das spezifische Gewicht 0,9905 bei  $0^\circ$  an.

#### Darstellung des $\alpha$ -Mononitro-dekanaphtens.

Das  $\alpha$ -Nitrodekanaphten hat Routala<sup>1</sup> dargestellt. Nach seinen Angaben nitrierte ich die Fraktion XXI Siedepunkt  $158\text{--}165^\circ$ . Je 5 ccm der Fraktion wurden mit 20 ccm Salpetersäure (1,075) 5—6 Stunden lang auf  $115\text{--}120^\circ$  erhitzt. Insgesamt sind 60 ccm nitriert worden.

Das erhaltene Produkt wurde mit Soda und Wasser gewaschen, das so gereinigte tertiäre Nitroprodukt über Chlorcalcium getrocknet und der nichtangegriffene Kohlenwasserstoff im Vakuum bei  $45\text{--}60^\circ$  und 12 mm Druck abdestilliert. Beim weiteren Erhitzen ging der Nitrokörper zwischen  $100$  und  $130^\circ$  bei 12 mm Druck über; ein Teil davon wurde analysiert; er enthielt aber 8,2%  $\text{N}_2$  statt 7,5%. Ich rektifizierte ihm nochmals im Vakuum bei 12 mm Druck und erhielt die folgenden vier Fraktionen: I.  $100\text{--}112^\circ$ , II. Hauptfraktion  $112\text{--}120^\circ$ , III.  $120\text{--}130^\circ$ , VI.  $130\text{--}140^\circ$ .

0,1640 g der Hauptfraktion gaben 11,25 ccm  $\text{N}_2$  bei  $16^\circ$  und 761 mm Druck. Entsprechend 7,96%  $\text{N}_2$ , berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  7,57%.

Da das primäre und sekundäre Nitroprodukt in Soda löslich sind, liegt ein tertiäres  $\alpha$ -Mononitrodekanaphten vor, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

<sup>1</sup> Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

0,0937 g Substanz verbrannten zu 0,2206 g CO<sub>2</sub> und 0,0886 g H<sub>2</sub>O.

Entsprechend 64,21% C und 10,60% H.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> 64,86% C und 10,27% H.

Das spezifische Gewicht, mit der Kapillarpipette bestimmt, betrug 1,0354 bei 18°, der Brechungsexponent 1,46360 bei 18°.

Routala<sup>1</sup> hat das aus Amylen über Schmieröl erhaltene  $\alpha$ -Dekanaphten nach der Methode von Konowaloff<sup>2</sup> nitriert und gibt für den Siedepunkt seines  $\alpha$ -Nitrodekanaphtens 126—131° an bei 10 mm Druck, das spezifische Gewicht 0,9865 bei 15° und den Brechungsexponent 1,46618 bei 15°.

Das  $\beta$ -Dekanaphten gibt in ähnlicher Weise behandelt nach Markownikoff und Rudewitsch<sup>3</sup> ein sekundäres und tertiäres  $\beta$ -Nitrodekanaphten, deren Siedepunkte bei 148—150° bzw. bei 146—148°, die spezifischen Gewichte zu 0,9770 bzw. 0,9831 (bei 20°), die Brechungsexponenten zu 1,4529 bzw. 1,46009 angegeben sind (bei 20°).

Beide Nitrokörper der von Routala und der von mir dargestellte, hatten eine gelbliche Farbe und denselben charakteristischen Geruch. Es dürfte durch die Analysen und physikalischen Konstanten bewiesen sein, daß in beiden Fällen ein tertiäres  $\alpha$ -Mononitrodekanaphten vorliegt.

Da bei den beiden Nitrierungen zugleich auch eine Trennung der Naphtene von den Paraffinen eintrat, war es von Interesse, zu ermitteln, ob die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe naphtenfrei sind.

Die, wie schon oben erwähnt, bei 45—60° im Vakuum abdestillierten Kohlenwasserstoffe des  $\alpha$ -Dekanaphtens wurden zweimal über Natrium, zwischen den Siedegrenzen der Fraktion XXI: 158—165° rektifiziert.

<sup>1</sup> Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

<sup>2</sup> Liebigs Annales 301, S. 1901, (1898).

<sup>3</sup> Chem. Zentr. I, S. 176 (1890).

Das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch hatte ein spezifisches Gewicht von 0,756 und einen Brechungs-exponenten von 1,42495; vor dem Nitrieren: spezifisches Gewicht = 0,7611 und Brechungsexponent = 0,142855 (jedemal bei derselben Temperatur bestimmt).

Durch diese Abnahme der physikalischen Konstanten ist dargetan, daß, wie es auch vorauszusehen war, nicht die ganze Menge der Naphtene nitriert wurde.

### C. Prüfung der Einzelfractionen auf optische Aktivität.

Es blieb noch die Frage offen, was bei der Zersetzung mit der optischen Aktivität geschehen sei. Wie schon erwähnt wurde, hatte nämlich das Zylinderöl eine ganz beträchtliche Aktivität, es drehte im Vakuum (15 mm) bei 225—250° rektifiziert + 1,5° (2,5 mm Rohr) = 12° (20 cm Sacch.).

Sämtliche Fractionen zeigten bei ihrer Prüfung auf optische Aktivität kein Drehungsvermögen mehr.

Da aber die optische Aktivität in den höheren Fractionen ihren Sitz hat, wurden die Rückstände der Zersetzungsprodukte, welche über 200° siedeten, einer Vakuumdestillation unterworfen, um zu ersehen, ob die optische Aktivität durch die hohe Temperatur und den Druck vollständig vernichtet ist.

Die Vakuumdestillation ergab folgende Fractionen:

Fraction	Siedepunkt	Rohr	Drehung	20 ccm Sacch.
I	130—150°	5 cm	+1°	4°
II	150—160	5 »	+1	4
III	160—200	5 »	+1,1	4,4
IV	200—275	2,5 »	+0,9	7,2
V	275—300	unpolarisierbar		

Es hat sich also selbst beim Erhitzen auf 400° und mehr noch eine beträchtliche optische Aktivität erhalten.

### Schlußfolgerung aus vorstehenden Versuchen.

Die nebenstehende Tafel stellt eine Kurve, gebildet aus den spezifischen Gewichten und den Siedepunkten der Fraktionen dar, welche, zwischen den beiden entsprechenden Kurven der Paraffine und Naphtene laufend, den jeweiligen Gehalt an diesen Kohlenwasserstoffen übersichtlich vor Augen führt.

Der Gehalt an Naphtenen steigt von 0% allmählich zunehmend bis auf etwa 70% bei der höchsten Fraktion.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei fast allen Erdölen, welche Naphtene enthalten: die untersten Fraktionen der Bakuöle z. B., welche bekanntlich ausgesprochenen Naphtencharakter zeigen, bestehen vorwiegend aus Paraffinen, erst die höheren Fraktionen steigen allmählich in ihrem Naphtengehalt auf 80—90%. Dasselbe ist von den galizischen Erdölen konstatiert worden.

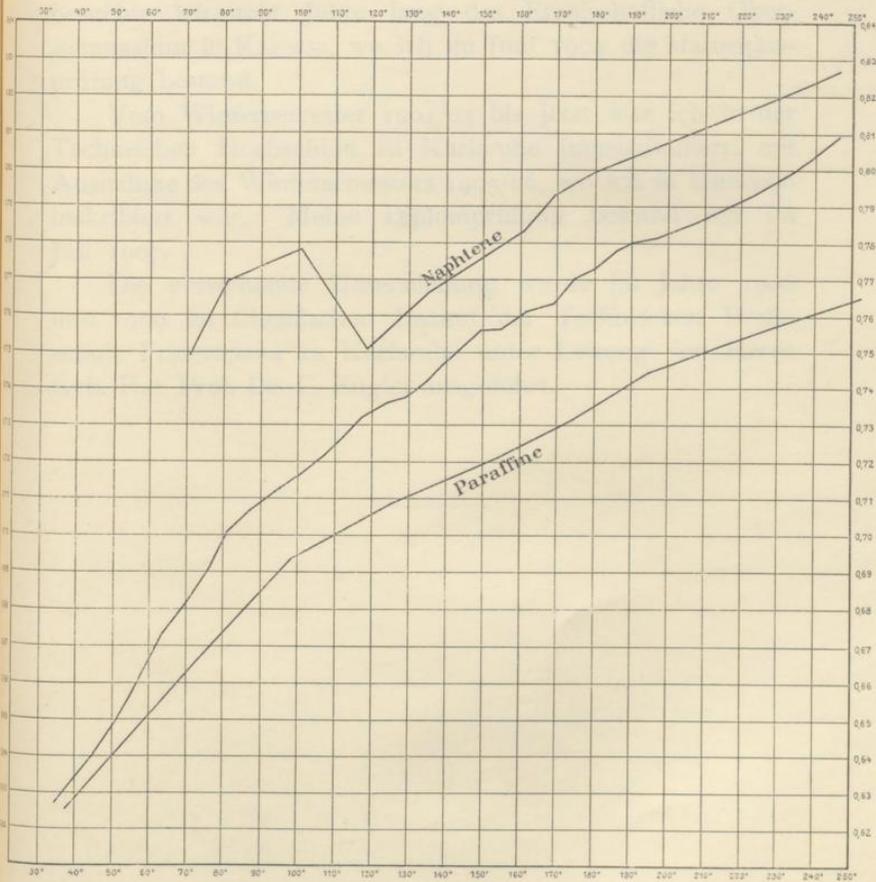
Engler und Albrecht<sup>1</sup> fanden auch in den leichten Teilen des Erdöls von Wietze in den unteren Fraktionen Paraffinkohlenwasserstoffe: Pentan und quaternäres Hexan; erst in der Heptanfraktion treten kleine Mengen von Methylhexamethylen auf.

Die in der Natur vorkommenden Erdöle zeigen in bezug auf Naphtengehalt ganz ähnliches Verhalten wie die von mir durch Zersetzung der Schweröle gewonnenen Öle. Wie in den unteren Fraktionen der natürlichen Erdöle, so sind auch in den unteren Fraktionen der Zersetzungsöle des

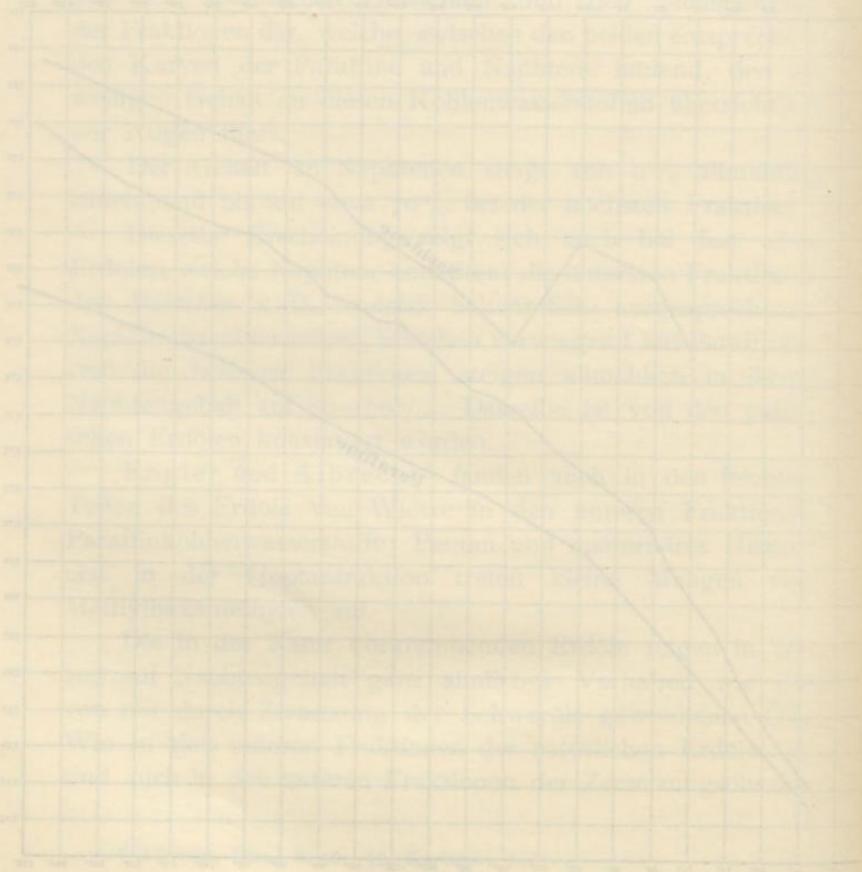
<sup>1</sup> Albrecht, Diss., S. 50—57, Karlsruhe 1907.

Schmieröls vorwiegend Paraffinkohlenwasserstoffe enthalten, und erst mit zunehmendem Siedepunkt treten mehr und mehr Naphtene auf.

Es folgt aus diesem Verhalten die Möglichkeit, daß auch in der Natur sich ein analoger Vorgang abgespielt hat, daß also die durch Polymerisation von Olefinen gebildeten Schmieröle einer allmählichen Zersetzung unterlegen haben, bei welcher in langer Zeit bei niedrigeren Temperaturen als im Laboratoriumsexperiment die naphtenreichen natürlichen Erdöle entstanden sind.



... vorwiegend Paraffinwasserstoffe enthalten  
 und erst mit zunehmendem Siedepunkt treten mehr und  
 mehr Aromen auf.  
 Es folgt aus diesem Verhalten die Möglichkeit, dass  
 auch in der Natur sich ein analoger Vorgang abspielt,  
 der das also die durch Polymerisation von Olefinen ge-  
 bildeten Kohlenwasserstoffe ähnlichen Kohlenwasserstoffen  
 bildet, bei welcher in jeder Zeit bei niedrigeren Tempe-  
 raturen als im Laboratoriumsversuch die nächstnächsten  
 natürlichen Erhöbe entstanden sind.



## Lebenslauf.

Ich bin am 1. Oktober 1886 in Budapest geboren, woselbst ich meine Elementarschulen absolvierte. Nachher besuchte ich acht Jahre lang das Erzbischöfliche Obergymnasium in Kalocsa, wo ich im Juni 1904 die Maturitätsprüfung bestand.

Vom Wintersemester 1904/05 bis jetzt war ich in der Technischen Hochschule zu Karlsruhe immatrikuliert, mit Ausnahme des Wintersemesters 1905/06, wo ich in München inskribiert war. Meine Diplomprüfung bestand ich im Juli 1907.

Die vorstehende Untersuchung wurde im Jahre 1908 und 1909 im Chemischen Institut der Technischen Hochschule Fridericiana zu Karlsruhe unter Leitung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler ausgeführt.

---

## Lebenslauf

Ich bin am 1. October 1856 in Badepst geboren worden. Ich besuchte die hiesige Elementar- und höhere Lehranstalt bis zum Jahre 1874, das hiesige Ober-Gymnasium in Kassel, wo ich im Juni 1874 die Maturitätsprüfung bestand.

Vom Wintersemester 1874/75 bis zum Herbst 1876 war ich in der hiesigen Hochschule zu Karlsruhe immatriculirt, mit Ausnahme des Wintersemesters 1875/76, wo ich in München studirte. Meine Dispensirung bestand bis im Jahr 1877.

Die vorerwähnte Immatrikulation wurde im Jahre 1877 und 1878 im Commissionen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe unter Leitung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. C. Engel ausgestellt.







N11< 51966633 090

KIT-Bibliothek

