

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

2. Chemischer Nachweis der Anwesenheit von Naphtenen

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

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 α -Dekanaphtenfraktion.

Darstellung des Nitro-nononaphtens.

Das Nononaphten wurde nach den Angaben von Konowaloff¹ 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 N₂, bei 16° und 761 mm Druck.

Dies entspricht 8,47% N,

berechnet für C₉H₁₇NO₂ 8,17% N

¹ 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 CO_2 und 0,0822 g H_2O .

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° gefunden. Brechungsexponent 1,45832 bei 18°.

Konowaloff gibt für das tertiäre Nitroprodukt den Siedepunkt 130—132° bei 40 mm Druck und das spezifische Gewicht 0,9905 bei 0° an.

Darstellung des α -Mononitro-dekanaphtens.

Das α -Nitrodekanaphten hat Routala¹ dargestellt. Nach seinen Angaben nitrierte ich die Fraktion XXI Siedepunkt 158—165°. Je 5 ccm der Fraktion wurden mit 20 ccm Salpetersäure (1,075) 5—6 Stunden lang auf 115—120° 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—60° und 12 mm Druck abdestilliert. Beim weiteren Erhitzen ging der Nitrokörper zwischen 100 und 130° bei 12 mm Druck über; ein Teil davon wurde analysiert; er enthielt aber 8,2% N_2 statt 7,5%. Ich rektifizierte ihm nochmals im Vakuum bei 12 mm Druck und erhielt die folgenden vier Fraktionen: I. 100—112°, II. Hauptfraktion 112—120°, III. 120—130°, VI. 130—140°.

0,1640 g der Hauptfraktion gaben 11,25 ccm N_2 bei 16° und 761 mm Druck. Entsprechend 7,96% 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 α -Mononitrodekanaphten vor, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

¹ Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

0,0937 g Substanz verbrannten zu 0,2206 g CO₂ und 0,0886 g H₂O.

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

Berechnet für C₁₀H₁₉NO₂ 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°.

Routala¹ hat das aus Amylen über Schmieröl erhaltene α -Dekanaphten nach der Methode von Konowaloff² nitriert und gibt für den Siedepunkt seines α -Nitrodekanaphtens 126—131° an bei 10 mm Druck, das spezifische Gewicht 0,9865 bei 15° und den Brechungsexponent 1,46618 bei 15°.

Das β -Dekanaphten gibt in ähnlicher Weise behandelt nach Markownikoff und Rudewitsch³ ein sekundäres und tertiäres β -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 α -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 α -Dekanaphtens wurden zweimal über Natrium, zwischen den Siedegrenzen der Fraktion XXI: 158—165° rektifiziert.

¹ Routala, Diss., S. 76, Karlsruhe 1909.

² Liebigs Annales 301, S. 1901, (1898).

³ 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.