

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

I. Experimenteller Teil

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

I.

Experimenteller Teil.

Die Untersuchung eines Erdöls von Mendoza (Argentinien).

Das Erdöl von Mendoza wurde im hiesigen Institut schon einmal untersucht durch Otten¹, 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 Brennölle 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.

¹ 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 Otten¹ 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,

¹ 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° bei 24 mm Druck bis 279° 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	gelbrot						
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 ^{1/2}	+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 über- gespritzt 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 ¹ / ₂	4,0	32,0
VII	291—313	18—28	100		2 ¹ / ₂	4,4	35,2
VIII	313—340	28—50	85	dunkel	2 ¹ / ₂	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 ¹ / ₂	+1,5°	12,0°
Übergefüllt in 1 Literkolben und mit der Gaede-Pumpe weiter destilliert.							
VI	180—220	2	80	rot	2 ¹ / ₂	+4,3	34,40
VII	220—270	2	110	»	2 ¹ / ₂	+5,0	40,00
VIII	270—280	2	10	dunkel	2 ¹ / ₂	+4,5	36,00
IX	280—300	2—4	10	»	2 ¹ / ₂	+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 H₂O
und 0,5044 » CO₂
entsprechend 86,78 % C
13,23 % H

100,01 %

b) 0,1537 g Substanz ergaben 0,1786 g H₂O
und 0,4896 » CO₂
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 H₂O
und 0,5460 » CO₂
entsprechend 86,28 % C
12,49 % H

98,77 %

b) 0,1390 g Substanz ergaben 0,1294 g H₂O
und 0,4166 » CO₂
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 H₂O
und 0,4908 » CO₂
entsprechend 85,92 % C
13,28 % H

99,20 %

b) 0,0925 g Substanz ergaben 0,1110 g H₂O
und 0,2926 » CO₂
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_nH_{2n} gelegen ist.

Ber. für C_nH_{2n} 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 Buttlerow¹ ausgesprochen, dann von Mar-

¹ Rakusin, Die Untersuchung des Erdöls, S. 65.

kównikoff und Konowaloff¹ und besonders von Aisinnann² 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-

¹ Z. Z. Kijew.

² 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 Suida¹ 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° und zwischen $250-300^\circ$ etwa 10 ccm eines 42° 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

¹ 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 H₂O
und 0,2847 » CO₂

entsprechend 87,64 % C

12,52 % H

100,16 %

b) 0,0826 g Substanz ergaben 0,0910 g H₂O
und 0,2665 » CO₂

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 Normann¹ 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 Albrecht² 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 Rakusin³ aus: In einem ganz kleinen Probiergläschen 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

¹ Chem. Zeitung, S. 211 (1907).

² Albrecht, Diss., S. 80 (1907), Karlsruhe.

³ 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 ₂ SO ₄	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 Engler¹ angegebenen Methode nachzuweisen. Nachstehende Isolierung von Trinitromesitylen wurde schon von Otten² ausgeführt; ich unternahm sie nur zur Bestätigung.

¹ C. Engler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., S. 2234 (1885).

² 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 Bock¹ 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 Otten² ausgesprochen worden, besonders

¹ J. Bock, Diss., Freiburg 1880.

² 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 Tabelle¹ ist ersichtlich, daß das Mendozaöl die höchsten Brechungsexponenten besitzt, sogar noch höhere

¹ 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 Ottens¹ 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-

¹ 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 ₁₅ ¹⁵	bei n ₁₈ ¹⁸	D ₁₅ der ent- sprechenden Naphtene	D ₁₅ 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.