

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

C. Versuche zur Isolierung der optisch aktiven Körper

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

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.

kownikoff 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 Fällern 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.