

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

3. Weitere Versuche der Isolierung durch fraktionierte Destillation

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

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.