

# **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. Versuche der Isolierung auf chemischem Wege

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

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