

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

1. Kalte Fraktionierung

[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.

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).