

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

Die Entstehung der optischen Aktivitäten und der Naphtene

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

Die Entstehung der optischen Aktivität und der Naphtene.

Nach den neueren Ansichten der meisten Forscher, welche den organischen Ursprung des Erdöls annehmen, ist dieses aus pflanzlichen und tierischen Überresten entstanden. Diese waren in großen Schichten massenhaft abgelagert und haben im Laufe der Jahrtausende Veränderungen durchgemacht, die den geologischen Ursachen entsprechen, bis sie allmählich in das heute vorkommende Erdöl umgewandelt worden sind.

Nach der Meinung Englers¹ verläuft der Bituminierungsprozeß folgendermaßen:

Ein natürlicher Verwesungsprozeß, wie er durch Gärungs- und Fäulnisreger verursacht wird, zerstörte die tierischen und pflanzlichen Überreste mit Ausnahme der Fette und ähnlicher Stoffe, wie Wachse, Harze usw., die dann durch Verseifung, sowohl durch Wasser, wie auch durch Fermentwirkung in freie Fettsäuren und dann in weitere Zersetzungsprodukte übergingen.

Über den Abbau der Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe herrscht eine Meinungsverschiedenheit zwischen den betreffenden Forschern.

Manche nehmen eine gleichzeitige Kohlensäure- und Wasserabspaltung, sowie Umwandlung in Erdöl durch Druck und Wärme an. Andere lassen die Fettsäuren zunächst in Erdwachs oder erdwachsähnliche Kohlenwasserstoffe über-

¹ Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, Karlsruhe 1907.

gehen, die dann erst in späteren Epochen durch die Wirkung von Wärme und Druck in das eigentliche Erdöl umgewandelt werden.

Dieser organischen Hypothese steht die anorganische von Mendelejeff und Berthelot gegenüber, die in der letzteren Zeit durch die Metallkarbide Moissans und die Kohlenwasserstoffsynthesen Sabatiers und Senderens, wesentlich gestärkt wurde.

Eines der wichtigsten Argumente für den organischen Ursprung ist die »optische Aktivität« des Erdöls geworden, für deren Entstehung auf anorganischem Wege bis jetzt keine einzige durch Experimente unterstützte annehmbare Erklärung entwickelt werden konnte.

Die Forschungen von Biot¹, Walden², Rakusin³, Engler⁴ und Markusson⁵ erwiesen, daß die optische Aktivität fast allen Erdölen eigen ist, und es wurden mit ihrer Hilfe viele wichtige Schlüsse auf Ursprung, Alter und Entstehungsweise der Erdöle gezogen.

Wie die optische Aktivität des Erdöls entstanden ist, bleibt vorerst noch eine offene Frage. Es wurde zwar in den letzten Jahren durch die Arbeiten der oben genannten Forscher und auch anderer sehr vieles klar gestellt: eine ganze Menge Erdöle aus allen Weltteilen wurden auf ihre optische Aktivität hin untersucht und im Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten viele Theorien aufgestellt, ohne daß aber für eine von ihnen der Beweis der Richtigkeit definitiv hätte erbracht werden können.

¹ Biot, Mémoires de l'académie des sciences 13, S. 139—149.

² Chem.-Ztg. S. 574 (1904), S. 391, 1155, 1167 (1906).

³ Rakusin, »Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte«, Chem.-Ztg. S. 173 u. f. 1040 (1906).

⁴ Chem.-Ztg. S. 761 (1906): Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, 1907.

⁵ Chem.-Ztg. S. 788 (1906).

Unter anderem haben diese Versuche gezeigt, daß fast alle Erdöle rechtsdrehend sind; nur bei einigen Erdölen aus Java und Borneo wurde in einzelnen Fraktionen eine Linksdrehung gefunden. Außerdem fand Biot¹ im Jahre 1835 bei einem angeblichen Erdöl eine starke Gesamtlinksdrehung.

Engler² gibt, indem er dieses merkwürdige, einseitige Verhalten des Erdöls in Betracht zieht, folgende drei Möglichkeiten über den Ursprung der optischen Aktivität:

1. Die Autoaktivierung, wobei nach der Zertrümmerung der tierischen und pflanzlichen Fette bei dem unendlich langsam verlaufenden Wiederaufbau der Spaltstücke zu den Additions- und Polymerisationsprodukten der Schmieröle durch asymmetrische, also einseitige Einwirkungen kosmischer oder terrestrischer Art, eine Bildung vorwiegend rechtsdrehender Öle stattgefunden habe.

2. Durch fermentative Wirkung, wobei entweder durch Vernichtung der linksdrehenden Antipoden aus organischen Resten stammende Racemate rechtsdrehende Restteile hinterlassen oder durch biologische Tätigkeit von Bakterien usw. aus inaktiven oder aktiven tierischen und pflanzlichen Rohmaterial vorwiegend rechtsdrehende Produkte gebildet sein konnten.

3. Aus aktiven, organischen Rohmaterialien.

Walden³ sucht auf Grund der letzteren dieser Annahmen die Abstammung des Erdöls aus Pflanzenmaterial abzuleiten. Neuberg⁴ vertritt die Ansicht, daß die optisch aktiven Eiweißstoffe tierischer und pflanzlicher Reste seien. Beiden Ansichten steht das Bedenken gegenüber, warum dann nicht auch linksdrehende Erdöle in großer Zahl vorhanden sind, da doch sowohl die Harze und Balsame wie

¹ Mem. de l'Acad. 1835 S. 140.

² Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, Karlsruhe 1907, S. 53—55.

³ Chem.-Ztg. S. 391, 1155, 1267 (1909).

⁴ Biochem. Ztschr. S. 368 (1907), Sitz.Ber. d. preuß. Akad.

auch die Eiweißstoffe viele linksdrehende Stoffe pflanzlicher Abstammung aufweisen.

Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse sprechen die meisten Gründe dafür, daß in der Hauptsache das Cholesterin und das ihm nahestehende Phytosterin, d. h. tierische und pflanzliche Cholesterinkörper, die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls sind.

Windaus¹ stellte aus Cholesterin ein petroleumähnliches Produkt dar. Markusson² erhielt bei der Destillation unverseifter Wollfette rechtsdrehende Öle, deren Verhalten mit dem von Engler und Kintzi³ untersuchten optisch aktiven Teil des galizischen Erdöls große Ähnlichkeit besaß.

Engler⁴ und seine Schüler bewiesen durch eine Reihe von Versuchen, daß das Cholesterin und die durch Cholesterinzusatz aktivierten künstlichen Schmieröle beim Destillieren und Erhitzen ein mit den optisch aktiven Fraktionen des natürlichen Erdöls in vielem übereinstimmendes Verhalten zeigen. Es wurde sogar an linksdrehenden Fraktionen javanischer Erdöle gezeigt, daß sie, geradeso wie das linksdrehende Cholesterin, durch Erhitzen rechtsdrehend werden.

Es gelang aber trotzdem nicht, Cholesterin oder Cholesterinderivate einwandfrei im Erdöl nachzuweisen.

Da mir ein stark aktives Erdöl, das Erdöl von Mendoza zur Verfügung stand, wollte ich versuchen, die optische Aktivität nach Möglichkeit anzureichern, und aus den außergewöhnlich optisch aktiven Fraktionen Cholesterin oder ein bekanntes Derivat desselben zu gewinnen suchen.

Das Erdöl von Mendoza (Argentinien) wurde schon früher durch Otten untersucht, er ließ aber die optischen Eigenschaften außer acht.

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, S. 2027.

² Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Industrie 12, S. 1. Chem.-Ztg. S. 788 (1906).

³ Chem.-Ztg. S. 711 (1907) und »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls« S. 55—60.

⁴ Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls« Karlsruhe 1907, S. 61.

Die bei den Vakuumdestillationen des Öles von mir gewonnenen Fraktionen wiesen eine so hohe Aktivität auf, wie sie keines der bis jetzt untersuchten Erdöle besitzt. Es gelang mir, durch fraktionierte Destillation Einzelfractionen darzustellen, deren optische Aktivität bei einer Fraktion Sdpkt. 216° (bei 0,5 mm Druck) bis $+48^{\circ}$ (20 cm Sacch.) stieg.

Zum Vergleich mit anderen Erdölen sei hier eine Zusammenstellung¹ der Maxima des Drehungsvermögens für verschiedene Sorten angeführt.

		Druck mm	Sacch. ^o 200 mm
Baku-Erdöl	Frakt. 230,5—278 ^o	12 ¹ / ₂ —13	+17
Galizisches Erdöl	» 260 —285	12	+22,8
Wietzer leichtes Erdöl	» 230 —276	12	+ 4,8
« schweres «	» 235 —275	12	+10,4
Java-Erdöl (Koeti IV)	» 280 —286	17	+14,3
Rumänisches Erdöl	» 250 —270	12	+22,0
Pennsylvanisches Erdöl	» 255 —297	14	+ 1,0

Es ist ersichtlich, daß das Mendozaöl die doppelte Aktivität der bis jetzt für höchstdrehend angesehenen Erdöle besitzt, und es schien deshalb sehr geeignet, als Material zur Isolierung des Substrats der Aktivität zu dienen.

Die bei den Vakuumdestillationen erhaltenen Fraktionen drehten bis $+40^{\circ}$ (20 cm Sacch.). Ihre Elementaranalysen zeigten, daß sie fast aus reinen Kohlenwasserstoffen, im Durchschnitt mit 86,70% Kohlenstoff und 13,20% Wasserstoffgehalt und höchstens 0,1% Sauerstoffgehalt bestehen.

Um die optische Aktivität der hohen Fraktionen zu konzentrieren, wurden Versuche durch verschiedene Löslichkeit, durch chemische Reaktionen und durch Trennung nach den Siedepunkten ausgeführt.

Die kalte Fraktionierung von einigen stark aktiven Fraktionen durch verschiedene Löslichkeit in Äther-Alkohol

¹ Engler, »Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls«, Karlsruhe 1907 S. 31.

Gemisch erzielte bei mancher eine Erhöhung der optischen Aktivität von 32° bis auf 40° bei völliger Reinheit der erhaltenen Produkte; es ließ sich aber keine stärkere Aktivität als 40° oder gar schon ein einheitlicher Körper erreichen.

Bei den chemischen Reaktionen — Einwirkung von Brom, Jod, Salpetersäure und Schwefelsäure, um eine Verbindung derselben mit den optisch aktiven Substanzen darzustellen — ist es nicht gelungen, irgend ein faßbares Reaktionsprodukt zu erhalten.

Die fraktionierte Destillation erwies sich als das beste Mittel zur Konzentrierung der Aktivität. Es gelang mir, aus einer 40° drehenden Fraktion im Vakuum von Bruchteilen eines Millimeters verschieden aktive Teile herauszufractionieren, von denen der höchste bis 48° rechts drehte. Diese so hoch aktive Fraktion wurde analysiert und, um die ungefähre Größe des Moleküls zu bestimmen, wurden einige Molekulargewichtsbestimmungen damit ausgeführt.

Die Elementaranalysen stimmten annähernd für Cholesterylen und die Molekulargewichtsbestimmungen annähernd für ein aus dem Cholesterylen beim Erhitzen desselben entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{28}$; dagegen konnte keine Reaktion erhalten werden, die auf die Anwesenheit von Cholesterinderivaten hätte schließen lassen. Nach dem chemischen Verhalten muß deshalb angenommen werden, daß Cholesterin wenigstens als solches nicht mehr vorhanden ist, wobei es aber dahingestellt bleiben muß, ob doch nicht aus dem Cholesterin entstandene Produkte die Ursache der optischen Aktivität sind; Analyse und Molekulargewicht lassen wenigstens diese letztere Frage offen.

Um zu ermitteln, ob durch Erhitzen der optisch aktiven Teile des Öls faßbare Spaltprodukte zu erhalten sind, die möglicherweise einen Rückschluß auf ihre Konstitution zuließen, wurde eine optisch aktive Fraktion in Druckröhren erhitzt. Das dabei erhaltene Produkt war viel dünnflüssiger als das Ausgangsmaterial; schon bei 30° fing es an zu sieden (die betreffende Fraktion kochte vorher insgesamt

bei 230--265° bei 18 mm Druck), doch weder im ganzen noch auch in einzelnen Teilen war ein Drehungsvermögen zu konstatieren.

Bei dem Versuch einer näheren Untersuchung auf die Beschaffenheit der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe ergab sich jedoch, daß man, um einzelne Teile isolieren zu können, mit sehr großen Mengen arbeiten müsse. Da aber von dem Erdöl aus Mendoza nur noch geringe Mengen zur Verfügung standen und dasselbe wegen seiner hohen Aktivität im übrigen ein sehr kostbares Material ist, die optische Aktivität aber durch das Erhitzen ohnedies verschwindet, nahm ich zu den weiteren Zersetzungsversuchen ein mir von der Firma Dr. M. Albrecht & Co. in Hamburg zur Verfügung gestelltes Zylinderöl aus Baku, welches ebenfalls stark optisch aktiv war, als Ausgangsmaterial für meine weiteren Versuche.

Ein Vorversuch, mit 2 Litern des Zylinderöls ausgeführt, zeigte, daß, neben Olefinen und Paraffinen auch eine große Menge Naphtene in den Zersetzungsölen sich vorfinden, charakterisiert durch das hohe spezifische Gewicht.

Diese Wahrnehmung ist keineswegs ganz neu, da schon wiederholt die Produkte der Druckdestillation des Erdöls und insbesondere auch vieler Fette, sowie auch viele technische Crackingöle untersucht und in einigen Fällen naphtenhaltig befunden worden sind.

Thorpe und Young¹ destillierten Paraffin unter Druck, wobei sie jedoch nur Kohlenwasserstoffe der Methanreihe erhielten.

Engler und Grünning² konnten nachweisen, daß die beim Crackingprozeß aus den hochsiedenden Teilen durch Zersetzung gewonnenen Kohlenwasserstoffe ein Gemisch von Naphtenen und Paraffinen sind.

¹ Ann. chem. Pharm. 165 S. 1.

² Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30 S. 2915, auch Originalabhandlung, Diss. von Grünning, Freiburg 1898.

Engler und Schneider¹ wiesen in den Druckdestillaten von schweren sächsischen Braunkohlenteerölen Naphtene nach.

Krämer und Spilker² fanden bei der Druckdestillation eines russischen Schmieröles, des Bakunins, neben Paraffinen auch Naphtene.

Dieser Befund ist von großer Wichtigkeit für die Frage nach der Bildung der Erdöle, denn von gegnerischer Seite wurde gegen die organische Bildung der Einwand erhoben, daß sie für die Bildung der Naphtene keine Erklärung gebe.

Besonders Sabatier und Senderens³ legen die Anwesenheit von Naphtenen im Erdöl zugunsten der anorganischen Hypothese aus, da es ihnen gelang, das aus Metallkarbiden entstandene Acetylen, im verschiedenen Verhältnis mit Wasserstoff gemischt, beim Überleiten über fein verteilte Metalle in Produkte umzuwandeln, unter denen auch gesättigte hydrocyklische Verbindungen, also Naphtene, vorhanden waren. Darin war also die anorganische Hypothese gegenüber der organischen bis dahin im Vorteil.

Es war deshalb von großer Bedeutung, auch für die Richtigkeit der Annahme von organischen Resten als Rohmaterial der Erdöle eine Erklärung für die Bildung der Naphtene zu finden. Denn wenn auch, wie oben erwähnt, das Vorhandensein von Naphtenen in einigen Zersetzungsölen wahrscheinlich gemacht wurde, so war dadurch, abgesehen davon, daß in den meisten Fällen nur eine Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit von Naphtenen dargetan werden konnte, noch keinerlei plausible Erklärung für die Gesamtbildungsmetamorphose derselben gegeben. Ich habe aus diesem Grunde den Prozeß der Bildung von Naphtenen aus den ungesättigten Teilen der Erdöle, also als sekundäres oder gar tertiäres Produkt, einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30 S. 2919 (1897).

² Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33 S. 2265 (1900).

³ Compt. rend. 132, S. 566 (1904); 134, S. 1185 (1902) Revue de mois S. 9 (1906).

Von der Voraussetzung ausgehend, daß bei der Bildung des Protopetroleums, also des direkten Zersetzungsproduktes der Fettreste, neben gesättigten Kohlenwasserstoffen auch erhebliche Mengen von ungesättigten gebildet wurden, und daß diese letzteren, wie im hiesigen Laboratorium und auch schon von anderer Seite nachgewiesen wurde, durch Polymerisation in Schmieröle übergehen, lag der Gedanke nicht fern, daß durch weitere Umsetzung der Schmieröle die Naphtene entstehen könnten.

Schon Le Bel¹ ist vor Jahren auf den Gedanken gekommen, daß die schweren Teile des Erdöls erst aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, entsprechend des Übergangs von Olefinen in polymere Produkte bei Anwesenheit von Schwefelsäure, durch Polymerisation unter Mitwirkung irgend einen Agens, z. B. schon von Wasser, entstanden sind.

Gustawsohn² und Heusler³ führten Versuche aus, bei denen sie aus Olefinen mit Hilfe von Katalysatoren (Brom- oder Chloraluminium) schwere Kohlenwasserstoffe erhielten.

Ob bei der Bildung des natürlichen Erdöls auch besondere katalytische Agentien mitgewirkt haben, ist nicht entschieden; manche Forscher, wie z. B. Engler, sind für eine Selbstpolymerisation, wie sie im Laufe der Jahrhunderte ohne fremden Einfluß vor sich gegangen ist, wofür auch spricht, daß jeder katalytische Vorgang auch ohne Katalysator in unendlich langer Zeit von selbst zu Ende verläuft; Millionen von Jahren dürfen aber bei dem natürlichen Bildungsprozeß der Erdöle sehr wohl mit in Rechnung gebracht werden.

¹ Compt. rend. 73, S. 499 (1871); 81 S. 967 (1875); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 9 S. 60 (1876).

² Journ. für prakt. Chemie 34 S. 161 und 86 S. 209.

³ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30 S. 2750 und Zeitschrift f. angew. Chemie 288 S. 318 (1896).

Halmaj, Beiträge zur Kenntnis usw.

Um eine Erklärung des Übergangs von Olefinen in Naphtene zu finden, unterwarf Aschan¹ Amylen der Einwirkung von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, wobei es ihm in der Tat gelang, neben gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe auch solche der Naphtenreihe, darunter reines Methyltetrametylen, aufzufinden. Dies veranlaßte ihn, die Entstehung der Naphtene aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen anzunehmen, wie dies früher von Engler² sowie auch von Krämer³ als wahrscheinlich bezeichnet worden war.

An die Arbeiten von Aschan knüpften sich die Versuche von Routala⁴ im hiesigen Laboratorium an, wobei dieser bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen in den Reaktionsprodukten nur Paraffine, wenig Olefine und ein seinem ganzen Verhalten nach den Schmierölen am nächsten stehendes Produkt erhielt. Dieses letztere (ca. 60 % des Ganzen) kann seinen Eigenschaften nach als künstliches Schmieröl betrachtet werden.

Dieses Schmieröl erhitze Routala unter Druck und untersuchte die Zersetzungsprodukte. Er fand in den unteren Fraktionen neben Paraffinen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen wenig, in den oberen zunehmende Mengen bis fast ganz reine Naphtene.

Um diese Ergebnisse weiter aufzuklären, erhitze er Amylen unter Druck und fand in den entstandenen Produkten bei den niedrig siedenden Fraktionen in den gesättigten Anteilen Paraffine; bei steigendem Siedepunkt waren ebenfalls schon Naphtene vorhanden, und von 150—250° bestanden die Fraktionen aus fast reinen Naphtenen. Das Identifizieren der Naphtene hat er sehr peinlich durchgeführt; durch Bestimmung der physikalischen Konstanten, Elementar-

¹ Liebigs Annales 324 S. 1.

² Dingl. Polyt. Journ. 271 S. 530 (1889).

³ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24 S. 2786 (1891).

⁴ Routala, Diss., Karlsruhe 1909.

analysen und Darstellung des tertiären α -Mononitrodekanaphtens aus der α -Dekanaphtenfraktion.

Routala erklärt den Vorgang bei der Erhitzung des Amylens unter Druck so, daß die dabei durch Polymerisation gebildeten Schmieröle durch Erhitzen unter dem hohen Druck sich zersetzen unter Bildung erheblicher Mengen von Naphtenen.

Bei dem oben (S. 15) angeführten Versuch (Erhitzung von 2 Litern Zylinderöl aus Baku unter Druck) fand auch ich unter den Zersetzungsprodukten dieses natürlichen Schweröles Naphtene. Nachdem mir schon der Vorversuch in kleinerem Maßstabe die Bildung naphtenhaltiger Öle durch Erhitzen eines Zylinderöles von Baku ergeben hatte, wurden zur Identifizierung der Einzelfractionen Versuche in größerem Maßstabe durchgeführt.

14 Liter des Zylinderöles wurden zu je 2 Liter in einem Autoklav von 3500 ccm Inhalt so lange erhitzt, bis der Druck auf ca. 100—150 Atm. gestiegen war; nach langsamem Abkühlen wurde der Druck abgelassen. Nach zweimaliger Vornahme dieses Prozesses, wobei jedesmal 5—6 Stunden lang erhitzt wurde, war das Öl in genügender Weise zersetzt. Die dabei angewandte Temperatur betrug 400—460°; natürlich war es bei so hoher Temperatur von vornherein aussichtslos, die Natur der Destillate für die Bestimmung der Konstitution des Moleküls verwerten zu wollen, es wurde aber dennoch erreicht, daß keine Benzolkohlenwasserstoffe entstanden, die sich erst bei 500—600° bilden, wie dies Haber¹ beim Erhitzen des Hexans, allerdings ohne Druck, nachgewiesen hat.

Insgesamt wurde ein Rohprodukt in einer Menge von etwa 5 Litern erhalten. Bei dessen Untersuchung stellte sich heraus, daß es etwa 20—25% ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, die mittels Schwefelsäure auf das sorg-

¹ Haber, Habilitationsschrift, München 1896.

fältigste beseitigt wurden. Benzolkohlenwasserstoffe waren nicht vorhanden. Trotzdem wurde das Rohprodukt bei 0° auch mit Nitriersäure behandelt, so daß nur noch Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Naphtenreihe vorliegen konnten.

Bei der fraktionierten Destillation der so vorbereiteten Zersetzungsole fand ich, daß es nicht möglich ist, besondere Einzelglieder der Naphtenreihe herauszufractionieren, da sie stets noch mit nicht trennbaren Paraffinkohlenwasserstoffen vermischt waren. Doch konnte aus den spezifischen Gewichten, den Brechungsexponenten und den Elementaranalysen mit Sicherheit auf starken Naphtengehalt geschlossen werden. Die niedrig siedenden Fraktionen, z. B. die Pentanfraktion, waren noch völlig frei von Naphtenen, ebenso die folgende; doch schon bei der Hexanfraktion zeigten zu hohes spezifisches Gewicht, Brechungsexponent und auch der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff einen deutlichen Gehalt an Naphtenen.

Die höher siedenden Fraktionen enthielten immer mehr und mehr Naphtene. In den über 130° siedenden Fraktionen waren schon bis zu 55—60% in der Pentadekanaphtenfraktion annähernd 70% Naphtene enthalten. Da aber ein noch sicherer Beweis für die Anwesenheit der Naphtene erwünscht war, wurde versucht, das Nono- und Dekanaphten durch Darstellung ihrer Nitroderivate zu identifizieren.

Konowaloff¹ stellte in einer Reihe von Untersuchungen die Bedingungen fest, unter denen die Naphtene für diesen Zweck nitriert werden. Ebenso hat dieser Forscher eine Reihe von Paraffinen nitriert und die Versuchsbedingungen dafür angegeben.

Beim Einhalten der von ihm angegebenen Bedingungen gelang es mir in einem Gemisch von Paraffinen und Naphtenen, nur die Naphtene zu nitrieren.

Nach Konowaloffs Angaben wurde die ganze Nononaphtenfraktion in Mengen von 5 ccm bei 115° nitriert,

¹ Konowaloff, Journ. russ. phys. Chemie, S. 392, 1893.

während die Paraffine erst über 130° von der Salpetersäure angegriffen werden. Auf solche Weise konnte ich ein tertiäres Nitrononaphten isolieren, welches durch Analyse identifiziert werden konnte, und das mit dem von Konowaloff dargestellten genügend übereinstimmende Eigenschaften besitzt.

Auf gleiche Weise wurde nach den Angaben Konowaloffs und Routalas¹ das tertiäre α -Mononitrodekanaphten aus der α -Dekanaphtenfraktion (Siedepunkt $158-165^{\circ}$) dargestellt. Dieser Nitrokörper, mit dem von Routala dargestellten verglichen, weist dieselben physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung auf, so daß damit auch der Beweis des Vorhandenseins des α -Dekanaphtens, wie schon vorher aus spezifischem Gewicht, Brechungs-exponent und Elementaranalysen geschlossen worden war, in der Fraktion $158-165^{\circ}$ erbracht ist.

Somit ist mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln das Entstehen der Naphtene bei der Zersetzung einer schweren Erdölfraktion unter Druck nachgewiesen.

Darnach erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Naphtene Produkte einer bei erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur vor sich gehenden Zersetzung von Schmierölen sind, und es kann als wahrscheinlich gelten, daß die in den natürlichen Erdölen vorkommenden Naphtene aus den durch primäre Polymerisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gebildeten Schwerölen sekundär entstanden sind.

Nimmt man dazu den von Routala geführten Nachweis, daß die durch Polymerisation von verschiedenen Amylenen und von Hexylen gebildeten Schmieröle bei gleicher Behandlung ebenfalls naphtenreiche Produkte geben und daß die entstandenen Öle nach eingetretener Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu Schmierölen den Charakter der natürlichen Rohöle von Baku besitzen, so kann man den Vorgang der Gesamtbildung dahin zusammen-

¹ Routala, Diss., Karlsruhe 1909, S. 76.

fassen, daß das aus organischen Resten zunächst entstandene Protopetroleum, in welchem sich nach den Englerschen Versuchen reichlich Paraffinkohlenwasserstoffe und Olefine befinden, mit der Zeit aus reinen Olefinen durch Polymerisation Schmieröle entstehen ließ, welche dann unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur — welche letztere jedoch, kompensiert durch die lange Zeit, nicht die Höhe zu erreichen brauchte, wie beim Laboratoriumsexperiment — im Lauf der Jahrtausende Naphtenöle bildeten.