

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der Kohlenwasserstoffe des Erdöls

Tausz, Jenő

Borna-Leipzig, 1911

III. Trennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von den Naphtenen

[urn:nbn:de:bsz:31-276249](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276249)

produkte, Formolit genannt. Auch die di- und tetrahydroaromatischen Kohlenwasserstoffe geben diese Reaktion, weshalb sie zuerst entfernt werden müssen. Nastjukoff benutzte seine Methode zu qualoquantitativen Zwecken. E. Severin¹⁾ benutzte sie zur quantitativen Bestimmung von Benzol, Toluol und Xylol. Von Herr²⁾ ist die Anwendung von Methylal statt Formaldehyd empfohlen worden wegen seiner öllösenden Eigenschaft. Seine Empfindlichkeit ist auch größer als die des Formaldehyds, denn 0,05% aromatische Substanz kann noch in einem Kohlenwasserstoffgemisch mit Methylal nachgewiesen werden.

7. Merkurierung.

Die Merkurierung von Kohlenwasserstoffen kann leicht mittels trockenem Quecksilberacetat bei 110° nach O. Dimroth³⁾ ausgeführt werden. Da Heptan und Cyclohexan unter denselben Bedingungen nicht angreifbar sind, wie meine Versuche zeigten, kann die Merkurierung dazu benutzt werden, um das schwer entfernbare Benzol zu beseitigen. Cyclohexan wird selbst bei 200° mit Quecksilberacetat im Bombenrohr nur in Spuren oxydiert. (Der Geruch läßt auf die Entstehung von Cyclohexanon schließen.)

III. Trennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von den Naphtenen.

Diese Trennung ist schon von vielen Forschern angestrebt worden. Doch haben wir noch heute keine allgemeingültige Methode.

1. Halogene.

Wischin⁴⁾ studierte unter verschiedenen Vorsichtsmaßregeln die Einwirkung von Halogenen (Brom und Chlor) auf beide Gruppen. Doch reagieren sie beide gleichzeitig damit.

¹⁾ Chem.-Ztg. 840 (1910).

²⁾ Chem.-Ztg. 893 (1910).

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); **35**, 2035, 3180 (1902).

⁴⁾ Privatmitteilung an Herrn Geheimerat Engler.

2. Schwefelsäure.

Schwefelsäure scheint viel geeigneter zu sein, denn dadurch werden die alicyclischen Kohlenwasserstoffe stärker angegriffen. Besonders bei gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Trennung noch gut ausführbar. So löst konzentrierte Schwefelsäure Cyclopropan allmählich auf. Methylcyclopropan wird vollständig absorbiert. 1-1-Dimethylcyclopropan wird schon von verdünnter Schwefelsäure (2:1) aufgelöst.

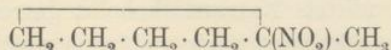
Warme rauchende Schwefelsäure greift die Naphtene mit tertiären Kohlenstoffatomen stärker an als die Paraffine, doch werden auch die Paraffine mit verzweigter Kohlenstoffkette merkbar angegriffen.¹⁾

3. Nitrierung.

Die Einwirkung der HNO_3 auf die Naphtene besteht in der Nitrierung und der Oxydation. Über die Nitrierung ist das Folgende zu sagen:

Nitronaphtene.

Auch die Nitroprodukte der Naphtene können zur Konstitutionsbestimmung und Identifizierung der letzteren benutzt werden. Auf diese Weise gelang es auch Kishner,²⁾ zu beweisen, daß das asymmetrische Hexahydrobenzol Wredens keinen Sechsring, sondern einen Fünfring enthält. Denn durch Nitrierung desselben entsteht ein tertiäres Nitroprodukt, das auf die Anwesenheit einer tertiären Gruppe



im Kohlenwasserstoff hinweist, die aber entsprechend der Formel C_6H_{12} nur dann möglich ist, wenn ein Fünfring angenommen wird. Das Vorhandensein des Fünfrings auch in kaukasischer Naphta wurde von Markownikoff³⁾ aus dessen Nitroprodukten nachgewiesen.

Im Jahre 1895 gelang es Markownikoff,⁴⁾ aus einer bei

¹⁾ Sentke, Diplomarbeit, Karlsruhe 1900 (Chem. Institut).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1897 nach R. Wischin S. 45.

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 30, 975 (1897).

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1022 (1895).

etwa 80° siedenden Petroleumätherfraktion den Stammkohlenwasserstoff der Hexamethylenreihe zu isolieren, nämlich das Hexamethylen. Dieses liefert mit verdünnter Salpetersäure unter Druck ein in Kalilauge lösliches, bei 197—200° siedendes Nitroprodukt mit der Formel $C_6H_{15}NO_2$, welches durch Reduktion ein Amin liefert, das dieselben Eigenschaften hatte wie das von v. Baeyer aus synthetischem Keto-hexamethylen hergestellte Aminocyclohexan. Somit war das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen des Hexamethylentypus im Petroleum erwiesen.

Die Identifizierung der Naphtene geschieht im Karlsruher Institut¹⁾ mittels ihrer Nitroprodukten, die nach M. Konowaloff folgendermaßen dargestellt werden.

5 ccm Kohlenwasserstoff werden mit 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,085 (wofern nicht auf Grund von Versuchen ein anderer Konzentrationsgrad vorteilhafter erscheint) in Einschmelzröhren 12 Stunden lang, gewöhnlich auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen, zur Befreiung von Verunreinigungen in Äther gelöst, filtriert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Nitroprodukt im Vakuum destilliert. Der unangegriffene Kohlenwasserstoff destilliert zuerst über, worauf ein schnelles Steigen des Siedepunkts und darauf der Übergang der Monoderivate erfolgt. Am Ende der Destillation steigt die Temperatur wieder, und es tritt eine Gelbfärbung des Destillates ein. Das tertiäre Nitroprodukt wird vom sekundären mittels Natriumalkoholat getrennt. Man fügt das konzentrierte Alkoholat nach und nach und unter Abkühlen zum Nitroprodukt hinzu und verdünnt dann das Gemisch so lange mit Wasser, bis keine Trübung mehr eintritt. Die zwei Schichten werden im Scheidetrichter getrennt. Die untere wäßrig-alkoholische Lösung, die die Nitroprodukte enthält, wird mit Essigsäure angesäuert, mit Borsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Für die sekundären Nitroprodukte, die sich unter dem Einfluß der Essigsäure teilweise verändern, kann

¹⁾ Engler-Routala, Ber. d. D. chem. Ges. 42, 4610 (1909); Engler-Halmay, Ber. d. D. chem. Ges. 43, 397 (1910).

auch die von Konowaloff empfohlene Ausscheidungsmethode durch Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Auch die Naphtene mit Seitenketten folgen dem allgemeinen Substitutionsgesetz von Markownikoff, nach welchem in gesättigten Kohlenwasserstoffen diejenigen Wasserstoffatome verhältnismäßig am leichtesten ersetzbar sind, die mit einem Kohlenwasserstoffatom verbunden sind, das die meisten seiner Affinitätseinheiten für die Bindungen mit anderen Kohlenstoffatomen verbraucht hat.

Die Nitroderivate der Naphtene können auch durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,515 auf die Naphtene in der Kälte oder besser beim Erwärmen auf 50° erhalten werden. Salpeterschwefelsäure liefert auch Nitroprodukte, doch kann weder konzentrierte Salpeter- noch Salpeterschwefelsäure zur Darstellung der Nitroderivate der Naphtene dienen, denn diese entstehen nur in geringen Mengen.

Nach Nametkin¹⁾ gibt Aluminiumnitrat bei der Nitrierung von Naphtenen eine bessere Ausbeute an Mononitroprodukten als Salpetersäure. Man erhält aus Cyclohexan 56%, aus Methylcyclohexan 72% (aus letzterem mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 nur 58%) Mononitroprodukte.

Um die Nitroprodukte näher zu identifizieren, werden sie ebenso wie die aromatischen Nitroderivate zuerst in Amine übergeführt. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure erhalten wir fast ausschließlich das Amidoprodukt und eine unbeträchtliche Menge eines Ketons. Wird Zink als Reduktionsmittel verwendet, so bekommen wir nach Konowaloff²⁾ aus sekundären Nitroverbindungen mehr Ketone als Amine. Durch Behandlung der Amidonaphtene mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali bekommen wir die Benzoylamidonaphtene, die einen charakteristischen scharfen Schmelzpunkt haben.

¹⁾ Chem. C. 1910, II 1372.

²⁾ a. a. O.

Über die Nitrierung der Paraffine ist folgendes zu sagen:
Nitroparaffine.

Auch die Paraffinkohlenwasserstoffe können durch ihre Nitroprodukte identifiziert werden. Die frühere Auffassung, wonach nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe nitrierbar sind, d. h. unter der Einwirkung von Salpetersäure Wasserstoffatome gegen den Rest NO_2 der Salpetersäure austauschen, wurde nach Konowaloff¹⁾ als nicht mehr gültig erkannt. Der Unterschied zwischen den Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber Salpetersäure besteht nur in der Leichtigkeit, mit welcher die letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nitriert werden können.

Die Nitroprodukte von Paraffinen können durch Erhitzen in geschlossenen Röhren mittels verdünnter Salpetersäure hergestellt werden. Wenn Hexan mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,155 4—5 Stunden lang auf 115—120° erhitzt wird, so ist die Ausbeute noch gering. Wird eine Säure vom sp. Gew. 1,075 benutzt, so tritt über 130°, namentlich bei 140°, die Nitrierung ein. Die Ausbeute ist dann 63% der theoretischen. Das erhaltene Nitroprodukt zeigt einen ausgesprochen sekundären Charakter.

n-Heptan und auch n-Oktan liefern leicht ein sekundäres Nitroprodukt durch die Einwirkung von Salpetersäure vom sp. Gew. 1,075.

Markownikoff,²⁾ der zuerst aus dem Bakuer Rohöl ein Isoparaffin mit quartärer Bindung isoliert hat, untersuchte sein Verhalten gegen starke Salpetersäure. Er erhitzte das Trimethyläthylmethan aus der Fraktion 50—51°; er reinigte es zuerst durch Kochen mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,235 und dann mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 von den Naphtenen und anderen Kohlenwasserstoffen. Er isolierte auch den nächsten Homologen³⁾ aus demselben Rohöl, nämlich das Trimethylpropylmethan. Dieser sowohl auf diesem als auch auf synthetischem Wege dargestellte

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 389—425, 472, 500 (1893), nach Ber. d. D. chem. Ges. 26, 878, (1893).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 32, 1445 (1899).

³⁾ Markownikoff, Ber. d. D. chem. Ges. 33, 1906, (1900).

Kohlenwasserstoff ist bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gegen Salpetersäure höchst beständig. Zur Darstellung seines Mononitroproduktes ist am günstigsten die Anwendung einer Säure vom sp. Gew. 1,235 bei 110—115° für die Dauer von 27 Stunden. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf sekundäre Paraffine entstehen Nitroprodukte, organische Säuren, Kohlen- säure und Wasser.

Nach P. Poni liefert sekundäres Pentan, dargestellt aus dem rumänischen Petroleum von Colibasi mit rauchender Salpeter- säure, ein Gemisch von Trinitroisopentan, Dinitroisobutan und Oxyisobuttersäure. Starke Salpetersäure wirkt darauf bei ge- wöhnlicher Temperatur sehr langsam ein, während eines Monats ist nur etwa ein Viertel in Lösung gegangen.

Wie das Nitrieren durch die Anwesenheit von andern Kohlen- wasserstoffen beeinflusst werden kann, zeigt das merkwürdige Verhalten des Trimethyläthylmethans beim Nitrieren mit ver- dünnter Salpetersäure. In einer Mischung mit Pentamethylen wird eine ziemliche Menge des Kohlenwasserstoffes durch Salpeter- säure vom sp. Gew. 1,235 schon bei 100° in seine Nitroverbin- dung übergeführt. In reinem Zustande aber ist er unter diesen Bedingungen, kaum angreifbar und die Einwirkung fängt erst bei 110° an. Die Reaktion aber ist eine sehr langsame und führt erst bei 125° zu der Oxydation einer beträchtlichen Menge des Kohlenwasserstoffes. Diese Oxydation ist aber nur eine teilweise, denn ein anderer Teil des Kohlenwasserstoffes geht in seine Nitroverbindung über.

P. Poni und N. Costachescu¹⁾ haben die Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration auf Isopentan untersucht. Verdünnte Salpetersäure, sp. Gew. 1,075—1,14, wirkt unter 140° nur sehr schwierig auf Isopentan ein unter Bildung von 2-Nitro-2-methylbutan. Konzentrierte Salpetersäure vom sp. Gew. 1,38—1,42 liefert schon bei 60° C 25 % Nitroprodukte neben Oxydationsprodukten.

Konzentrierte Salpetersäure zerstört besonders die cyclischen Fünfringe. Da die Paraffine schwerer nitrierbar sind als die Naph-

¹⁾ Ann. Scient. Univ. Jassy 30, 6. 1903; Chem. C. 1903, I, 624.

tene, so könnte man erwarten, daß eine Anreicherung des Kohlenwasserstoffs an Paraffinen eintreten würde. Dies findet aber nur in seltenen Fällen statt, denn die meisten Versuche haben gezeigt, daß das spezifische Gewicht der nach der Nitrierung gebliebenen Kohlenwasserstoffe fast dasselbe geblieben ist. Und doch ist diese Methode beim Vorhandensein von quartären Kohlenstoffatomen verwendbar. So hat Markownikoff aus Bakuer Naphta das Trimethyläthylmethan¹⁾ und seinen nächsten Homologen das Trimethylpropylmethan²⁾ rein dargestellt. Bei der Darstellung des letzteren verfuhr er folgendermaßen: Die Fraktion vom Siedepunkt 78—80°, aus der mittels flüssiger Luft durch Ausfrieren der Hauptteile das Hexanaphten ausgeschieden war, wurde mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Der Kohlenwasserstoff wurde einer fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen und die Fraktion bei 77—80° mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,15 bei 110—115° im Druckrohr dreimal nacheinander nitriert. Nach dem Abdestillieren wurde mit Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) gekocht und über Natrium destilliert.

Die Paraffine können von den Naphtenen nicht vollständig entfernt werden. Eben deshalb dürfen wir, wenn wir aus Erdölen Naphtene darstellen wollen, nur solche Öle dazu verwenden, die möglichst wenig Paraffine enthalten. Doch werden die auf diese Weise erhaltenen Naphtene immer ein kleineres spezifisches Gewicht haben als die auf synthetischem Wege gewonnenen. Doch eignen sie sich gut zu präparativen Arbeiten (z. B. Darstellung von Adipinsäure, Glutarsäure).

4. Nickel als Kontaksubstanz.

Der Abbau von cyclisch gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Sechsring gelingt nach meinen Versuchen auch bei Gegenwart von großen Mengen Paraffinen mittels der Sabatierschen³⁾ Dehydrogenisationsmethode. Die cyclischen Kohlenwasserstoffe aus Sechs-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 1445 (1899).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 1905, (1900).

³⁾ Sabatier u. Senderens, Ann. chim. phys. (8) **4**, 363 u. 457, 1905.

ringen werden beim Überleiten über fein verteiltes Nickel bei 300° zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrogenisiert. Diese aromatischen Kohlenwasserstoffe werden dann nach der Nasjukoffschen Formolitreaction nachgewiesen. Auf diesem Wege wurde von mir endgültig bewiesen, daß das Englersche Protopetroleum Naphtene enthält (s. S. 72).

Leider ist diese Methode zur Konstitutionsbestimmung nicht anwendbar, denn die Kohlenwasserstoffe erleiden eine Isomerisation.¹⁾

5. Chlorsulfonsäure.

Um reine n-Paraffine aus Erdöl darzustellen, schlägt Young²⁾ die Behandlung mit Chlorsulfonsäure vor. Die Paraffine mit verzweigter Kohlenstoffkette reagieren nämlich nach Aschan³⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorsulfonsäure. Diisopropyl und Isopentan lösen sich unter lebhafter Salzsäureentwicklung vollständig.

¹⁾ Willstätter, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1480 (1908).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 1803 (1898).

³⁾ Proceed. Chem. Soc. **15**, 22 (1899); J. chem. Soc. Lond. **75**, 172 (1899); nach Chem. Centr. 1899, I, 665, 825.