

122. C. Engler: Die Zersetzung der Fettstoffe beim Erhitzen unter Druck.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Im Anschluss an meine frühere Mittheilung¹⁾ wurde im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die den Zweck hatten die Mengenverhältnisse der beim Erhitzen der Fettstoffe unter Druck entstehenden Producte, sowie die Zusammensetzung der dabei auftretenden Gase kennen zu lernen. Besonders sollte dabei auch untersucht werden, in wieweit Druckänderungen auf die Zusammensetzung der gebildeten Gase von Einfluss sind.

Die letztere Frage steht insofern in Beziehung zu der Frage nach der Bildungsweise des natürlichen Erdöles, als bei meinen früheren Betrachtungen über denselben Gegenstand von der Voraussetzung ausgegangen wurde, dass mit steigendem Druck der Kohlensäuregehalt der Dissociationsgase ab, der Wassergehalt dementsprechend zunehmen müsse und umgekehrt. Die folgenden Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt.

Fischthran und Oelsäure wurden — einmal unter gewöhnlichem Druck, das anderemal unter Ueberdruck aus Glasröhren der in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Form und Grösse — der Destillation unterworfen, die dabei entstehenden Gase aufgefangen und analysirt. Dabei wurde bei den Druckdestillationen ein und dieselbe Substanz immer mehrmals hintereinander destillirt und das dabei jemals gebildete Gas herausgenommen und der Analyse unterworfen. Da die einzelnen Gasportionen in ihrer Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander abweichen, genügt es, hier die Durchschnittswerthe für jedes der beiden Materialien zur Mittheilung zu bringen.

1. Fischthran vom Menkaden-Fisch ergab:

	bei Destillation unter gewöhnlichem Atmo- sphärendruck (Mittel aus 4 Analysen)	bei Destillation unter Ueberdruck (Mittel aus 5 Analysen)
Sumpfgas	25.2	38.3 Vol.-pCt.
Olefine	11.4	7.8 » »
Kohlensäure	26.7	17.4 » »
Kohlenoxyd	34.9	34.5 » »
Unexplodirbarer Rest .	1.8	2.0 » »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1816.

2. Oelsäure:

	bei gewöhnlichem Atmosphärendruck (Mittel aus 5 Analysen)	bei Ueberdruck (Mittel aus 4 Analysen)
Sumpfgas	9.3	43.6 Vol.-pCt.
Olefine	12.5	2.9 » »
Kohlensäure	37.2	26.0 » »
Kohlenoxyd	38.6	25.5 » »
Unexplodirbarer Rest .	2.4	2.0 » »

Diese Resultate zeigen, wie die Destillation unter Ueberdruck stets relativ grössere Mengen in Sumpfgas, dagegen geringere Mengen Kohlensäure liefert. Ist gegenüber der Thatsache, dass in vielen natürlichen Erdölgasen Kohlenoxyd nachgewiesen worden ist, das Auftreten dieses Gases als Zersetzungsproduct der Fettstoffe nicht auffällig, so ist es dagegen die grosse Menge derselben; denn die meisten Erdgase enthalten zwar Kohlenoxyd, fast immer jedoch weniger als 1 pCt. die grösste gefundene Menge beträgt 37 pCt., was darauf hindeutet, dass bei meinen Versuchen die Temperatur noch zu hoch, der Druck aber zu gering war gegenüber den bei der Entstehung des natürlichen Erdöles stattgehabten äusseren Bedingungen. Letzteres hat übrigens schon a priori sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn wenn auch eine directe Messung des Druckes nicht ausgeführt wurde, so konnte doch aus dem Volumen des ausgetretenen Gases im Verhältniss zum leeren Theil der Röhre und der Temperatur im Stadium der stärksten Gasbildung ein Druck von höchstens 25 Atmosphären berechnet werden, wobei noch nicht berücksichtigt ist, dass die Gase sich bei dem starken Druck in der Flüssigkeit theilweise auflösen und also nicht mit ihrer vollen Expansion zur Wirkung kommen.

Bezüglich der Temperatur, bei welcher der Thran unter gewöhnlichem Luftdruck und bei Ueberdruck in Glasröhren beschriebener Art destillirt, wurden neuerdings mittelst eines mit Stickstoff gefüllten Thermometers genauere Beobachtungen gemacht. Aus dem Siedekölbchen destillirt er bei Atmosphärendruck und mit eingesenktem Thermometer in der Hauptsache zwischen 360 und 420° über, aus der geschlossenen Glasröhre, also unter starkem Ueberdruck, zwischen 365 und ca. 425°, d. i. also bei etwas höherer Temperatur, als früher angegeben wurde. Immerhin geht auch hieraus wiederum hervor, wie es nicht blos die höhere Temperatur sein kann, die die Paraffinirung des Thranes bewirkt, sondern dass hierbei insbesondere der Druck mitwirkt.

In weit höherem Grade als in der Zusammensetzung der entstehenden Gase markirt sich der Unterschied der Destillation der Fettsubstanzen unter verändertem Druck in den flüssigen Destillationsproducten.

Triolein destillirt bekanntlich im luftverdünnten Raum ohne erhebliche Zersetzung und auch unter gewöhnlichem Luftdruck geht der grösste Theil desselben unzersetzt über; der Rest bildet Acrolein u. a. Zersetzungsproducte. Aehnlich verhält sich der Thran, nur zersetzt er sich etwas leichter. Destillirt man beide, in gleicher Weise wie früher beschrieben, unter Druck, so erhält man schon bei einmaligem Uebertreiben den Haupttheil in Gestalt von Kohlenwasserstoffen im Destillat und durch Wiederholung der Destillation kann fast das gesammte Fett paraffinirt werden. Aus dem theerigen Rückstand lässt sich nach Oeffnen der Röhren durch Erhitzen auf freiem Feuer noch ein erhebliches Quantum Kohlenwasserstofföl gewinnen. Folgende Zusammenstellung enthält die Resultate, welche bei Destillation von je 100 Gewichtstheilen Thran von Menhaden-Fisch und von synthetischem Triolein unter Ueberdruck erhalten wurden:

	Fischthran
Gase (siehe oben)	8.9 pCt.
Flüssiges Druckdestillat . .	63.0 » ¹⁾ (spec. Gew. 0.837)
Destillat des Rückstandes . .	16.5 » (» » 0.876)
Koks- und Asphaltrückstand .	11.6 »

	Triolein
Gase (siehe oben)	10.0 pCt.
Flüssiges Druckdestillat . .	69.8 » ²⁾ (spec. Gew. 0.845)
Destillat des Rückstandes . .	14.1 » (» » 0.853)
Koks- und Asphaltrückstand .	6.1 »

Das Wasser, dessen Auftreten deutlich wahrzunehmen ist, konnte vorerst nicht genau quantitativ bestimmt werden; seine Menge kann jedoch nur gering sein, da unter Annahme von 10 pCt. Sauerstoff im Thran und annähernd auch im Triolein nach Abzug von ca. 3 pCt. für die gasigen Producte (Kohlensäure und Kohlenoxyd) nur 7 pCt. Sauerstoff übrig bleiben. Von diesem ist aber jedenfalls ein beträchtlicher Theil in Form sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen in dem öligen Destillat enthalten und nur der Rest für Bildung von Wasser disponibel, welches letzteres wiederum theilweise in dem Destillat gelöst ist und nur zum anderen Theil sich als tropfbar flüssiges Wasser zeigt. Daher kommt es jedenfalls, dass bei den directen Bestimmungen des Wassers nur 1—1.8 pCt. gefunden wurden. Wegen seiner schweren Ausscheidbarkeit wurde es meist zusammen mit dem öligen Destillat gemessen.

Bringt man aber auch für das Wasser und für die nicht zersetzte Fettsubstanz von den Destillaten des Thrans und des Trioleins 10 pCt.

¹⁾ Davon waren noch 6.8 pCt. verseifbar.

²⁾ Davon waren noch 5.4 pCt. verseifbar.

in Abzug, so bleiben für den Thran noch 69.5, für das Triolein 73.9 Gew. pCt. Ausbeute von Kohlenwasserstoff-Rohölen, unter Hinzunahme der gasigen Kohlenwasserstoffe über 70 bzw. 75 Gew.-pCt. Dabei dürfen die obigen beiden Beispiele nicht als ausnahmsweise günstige betrachtet werden; es ist vielmehr oftmals gelungen, unter Bildung weit geringerer Rückstände zu arbeiten. Ganz besonders, wenn man die Erhitzung sehr rasch steigert, treten oft nur ganz geringe Destillationsrückstände auf.

Nimmt man bei Triolein mit 10.8 pCt. Sauerstoffgehalt eine mögliche theoretische Ausbeute von 85 pCt. Kohlenwasserstoffen an, so repräsentirt die thatsächlich durch Druckdestillation erhaltene Menge an rohen Kohlenwasserstoffen immerhin gegen 90 pCt. der theoretischen.

Ohne Zweifel geht der Paraffinirungsprocess in der Hauptsache schon bei der ersten Destillation vor sich. Dafür spricht die Beschaffenheit des Destillates und ganz besonders die Beobachtung, dass auch die Gasbildung bei der ersten Druckdestillation ungleich stärker ist, als bei der folgenden; schon bei der zweiten beträgt sie nach directer Messung des Gasvolumens nur noch etwa den zehnten Theil, bei der dritten den dreissigsten Theil von derjenigen der ersten.

Bestandtheile des Druckdestillates des Thranes.

Ausser den schon früher isolirten Kohlenwasserstoffen: Pentan, Hexan und Heptan hat Hr. Seidner in meinem Laboratorium noch die folgenden gesättigten Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation aus dem Druckdestillat des Fischthranes ausgeschieden und näher bestimmt.

Secundäres Hexan, Diisopropyl, Siedepunkt 57—59°, spec. Gewicht 0.6677 (21°), Dampfdichte 3.04, Kohlenstoff 83.56, Wasserstoff 16.43 (berechnet 83.72 bzw. 16.28 pCt.).

Secundäres Heptan, Aethylisoamyl, Siedepunkt 88—91°, spec. Gewicht 0.6918 (18°), Dampfdichte 3.52, Kohlenstoff 83.81, Wasserstoff 16.26 (berechnet 84.00 bzw. 16.00 pCt.).

Normales Octan, Siedepunkt 123—125°, spec. Gewicht 0.7044 (19°), Dampfdichte 3.93, Kohlenstoff 84.07, Wasserstoff 15.93 (berechnet 84.21 bzw. 15.79 pCt.).

Secundäres Octan, Diisobutyl, Siedepunkt 107—109°, spec. Gewicht 0.702 (17.5°), Dampfdichte 3.04, Kohlenstoff 84.06, Wasserstoff 15.92 pCt.

Normales Nonan, Siedepunkt 148—151°, spec. Gewicht 0.729 (20.5°), Dampfdichte 4.54, Kohlenstoff 84.15, Wasserstoff 15.87 (berechnet 84.32 bzw. 15.68 pCt.).

Wie schon in der ersten Abhandlung mitgetheilt wurde, giebt das rohe Kohlenwasserstoffgemisch, welches bei Destillation des Thranes im Krey'schen Apparate erhalten wird, bei Behandlung mit englischer und mit rauchender Schwefelsäure ca. $\frac{1}{3}$ seines Volumens an diese ab. Ohne Zweifel sind unter den aufgenommenen Kohlenwasserstoffen Olefine enthalten; ob auch Naphtone, für deren Vorhandensein gewisse Anzeichen sprechen, soll noch entschieden werden. Jedenfalls sind sie, wenn überhaupt, nur in geringer Menge vorhanden und es soll damit noch keine Erklärung für die grossen Mengen dieser Kohlenwasserstoffe speciell im Erdöl von Baku gegeben sei. Offenbar sind bei der Bildung dieses Erdöles noch weitere Einflüsse thätig gewesen, die noch aufzuklären bleiben, die aber mit der Theorie der Bildung des Erdöles aus thierischen Resten keineswegs in Widerspruch zu stehen brauchen. Ich komme demnächst auf diese specielle Frage zurück.

Erwähnt sei noch, dass die Fraction 140—300° des Rohdestillates aus Thran nach chemischer Reinigung nach der in der Technik üblichen Methode ein Brennpetroleum vom spec. Gewicht 0.802 ergab, welches auf gewöhnlichen Erdöllampen mit ausgezeichnetem Lichteffect (mittlere Leuchtkraft während $5\frac{1}{2}$ Stunden Brennzeit mit 10 Linienbrenner von Wild & Wessel: 9.2, von Schuster & Bär: 13.2 Normalkerzenstärken) brannte, so dass in Rücksicht auf diese hohe Leuchtkraft eine Verwerthung gewisser Abfälle von Fetten, insbesondere von Thran durch Druckdestillation für die Zukunft nicht ausgeschlossen erscheint.

Bestandtheile des Druckdestillates aus Tri-Oleïn.

Die Freundlichkeit des Hrn. Dr. M. Albrecht, Director der Oehlrich'schen Mineralölfabriken (Hamburg und Baku), sowie des Chemikers dieser Werke, Hrn. Dr. Albersheim, habe ich es zu danken, dass es mir möglich war, auch die Producte der Druckdestillation des Tri-Oleïns in grösserer Menge zu erhalten und zu isoliren, indem die Genannten auf ihrem Druckdestillationsapparat 5 kg synthetisches Tri-Oleïn bei 10 Atm. Druck destillirten. Es resultirte ein dünnflüssiges braunschwarzes Oel von starker Fluorescenz und dem spec. Gewicht 0.780, welches in jeder Beziehung grosse Aehnlichkeit mit dem auf gleiche Weise aus Thran dargestellten Product zeigte. Es enthielt noch 2.5 pCt. verseifbare Theile und gab ab: an Wasser 1.6, an Natronlauge 2.0, an englischer Schwefelsäure 15.0, an schwache rauchende Schwefelsäure 10.0 pCt. Aus dem hinterbleibenden Rest wurde durch fractionirte Destillation normales Hexan (spec. Gewicht 0.668, Dampfdichte 3.04, Kohlenstoff 83.61, Wasserstoff 16.48 pCt.) und normales Heptan (spec. Gewicht 0.686, Dampfdichte 3.509, Kohlenstoff 83.82, Wasserstoff 16.28 pCt.).

Am Schlusse meiner letzten Abhandlung über denselben Gegenstand ¹⁾ ist in Folge eines Versehens als Meerestiefe, bis zu welcher die Pflanzen muthmaasslich wachsen können, 30—40 m statt 130—140 m angegeben. Die gezogenen Schlussfolgerungen sind dadurch nicht berührt, da im einen wie im anderen Falle die marine Flora im Wesentlichen auf die Küstenstriche angewiesen ist (siehe auch Schleiden-Voges »Das Meer« III. Aufl.).

123. C. Engler und W. Kiby: Ueber das β -Methylpyridylketon.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Ketone des Pyridins und seiner Abkömmlinge sind bis jetzt verhältnissmässig wenig studirt worden. Ausser den Versuchen Bernthsen's und Mettegang's ²⁾, welche beim Erhitzen von Benzoylpicolinsäure das Phenyl-Pyridylketon erhielten, und der Bildung des Phenylpyridinketons aus Benzoylpicolinsäure nach Skraup und Cobenzl ³⁾ sind uns keine Untersuchungen über Ketone des Pyridins bekannt. Bei den nahen Beziehungen der Pyridinderivate zu den Benzolderivaten und der Möglichkeit, auf dem Wege der so genau studirten Reactionen der Benzolketone zu einer Körpergruppe zu gelangen, die mit den natürlichen Alkaloiden in naher Beziehung steht, oder doch vielleicht künstliche Medikamentstoffe zu erhalten, erschien uns die Darstellung einiger einfachen Ketone des Pyridins von Interesse zu sein. Wir versuchten zuerst die Darstellung eines Methylpyridylketons und zwar, nachdem die Einwirkung von Chloracetyl auf Pyridin, auch von Phosgen, nur zu Additionsproducten geführt hatte, durch Destillation von nicotinsaurem und essigsäurem Kalk. Letzterer Weg führte uns zum Ziel.

Unterwirft man ein inniges Gemisch von nicotinsaurem und essigsäurem Kalk im Verhältniss von ungefähr 3 Mol. des ersteren auf 4 Mol. des letzteren in Portionen von ca. 50 g in kleinen Retorten der trocknen Destillation, so geht ein dunkles, in dünner Schicht durchsichtiges Oel über, dessen Gewicht etwa dem der angewandten Nicotin-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1827.

²⁾ Diese Berichte XX, 1208.

³⁾ Monatshefte für Chemie 4, 436 u. 479.