

586. Charles F. Mabery und Albert W. Smith: Die Schwefelverbindungen im rohen Petroleum und in Petroleum-Rückständen.

(Eingegangen am 13. November.)

Eine Prüfung des Petroleums der Ohio-Oelfelder zeigte dem Einen von uns (C. F. Mabery) früher das Vorhandensein einer bedeutenden Menge von Schwefel und veranlasste uns zu einer systematischen Untersuchung der Frage, in welcher Form der Schwefel in dem Oele vorkommt. Wird dasselbe der fractionirten Destillation unterworfen, so sammeln sich die Schwefelverbindungen hauptsächlich in den Fractionen an, welche einen höheren Siedepunkt besitzen (200—300°). Hieraus liessen sich die Schwefelverbindungen leicht mit concentrirter Schwefelsäure ausziehen, worauf sich durch Neutralisation der verdünnten sauren Lösung mit Bleicarbonat oder Calciumhydroxyd ein Salz bildete, welches sich beim Verdampfen der Lösung abschied. Dasselbe war sehr unbeständig und zersetzte sich leicht in wässriger Lösung durch Destillation mit Dampf. Die Schwefelverbindungen gingen hierbei ohne Zersetzung in der Form eines hellgelben Oeles in das Destillat. Wir stellten nach dieser Methode 2270 g dar mit einem specifischen Gewicht von 0.9245 bei 16.5° und einem Gehalt von 14.97 pCt. Schwefel. Wenn man ohne Dampf unter Atmosphärendruck destillirt, zersetzt sich das Oel leicht unter Schwefelwasserstoffentbindung. Es wurde deshalb unter vermindertem Druck unter Benutzung gewöhnlicher Korkdichtungen destillirt. Nach zwei und zwanzig Destillationen bei einer Spannung von 100 mm, bei welchen die Fractionen in Intervallen von 5 Graden gesammelt wurden, erhielten wir Producte, die die folgenden Mengen an Schwefel aufwiesen:

Fraction	keine	18.23	15.52	16.44	14.21 pCt.
Schwefel	—90°	100—105°	135—140°	150—155°	185—190°

Proben der verschiedenen Fractionen ergaben die Abwesenheit von Thiophenverbindungen, sowie von Mercaptanen, während sich die Gegenwart von Sulfiden bei allen zeigte. Mit Fractionen von niedrigem Siedepunkt lieferte eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid feste Krystalle, mit höher siedenden Fractionen dagegen zähe Oele, welche erst beim Stehen oder nach dem Umkrystallisiren aus Benzol fest werden. Mit Bromdampf lieferten alle Fractionen dichte weisse Nebel und flüssiges Brom vereinigt sich mit den Oelen mit explosionsartiger Heftigkeit. Selbst mit Bromwasser bilden sich mit grosser Leichtigkeit schwere Oele.

Werden die unterhalb 150° übergegangenen Fractionen von Neuem und zwar unter Atmosphärendruck destillirt, so zeigt sich unter 130°

nur eine geringe Zersetzung. Bei höheren Temperaturgraden entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff. Die zwischen 80 und 90° aufgefangene Fraction enthielt keinen Schwefel und vereinigete sich leicht mit Brom unter Bildung eines schweren Oeles, welches bei den Analysen 61.42 pCt. Brom ergab, während sich für $C_{17}H_{14}Br_2$ 62.01 pCt. Brom berechnen.

Der Kohlenwasserstoff mag demnach mit dem von Pelletier und Walther¹⁾ aus dem »Steinöl« von Amiano erhaltenen Heptylen identisch sein.

Alle Fractionen unterhalb 135° ergaben mit concentrirter Bromwasserstoffsäure Producte, welche schwerer als Wasser waren, die zwischen 80 — 90° siedende Fraction wurde ganz in das schwerere Product verwandelt. Diese schwereren Oele besaßen den charakteristischen Geruch des substituirten Aethans; sie werden noch näher untersucht werden. Mit alkoholischem Quecksilberchlorid lieferten alle Fractionen zwischen 100 und 150° krystallinische Additionsproducte; während die höher siedenden Fractionen in ölige Producte umgewandelt werden. Die Additionsproducte der Fractionen 100 bis 120° enthielten den Analysen nach 60.47 pCt. Quecksilber; die Theorie für $(CH_3)_2SHgCl_2$ verlangt 60.06 pCt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gaben dieselben bei verschiedenen Darstellungen (1) 57.20 pCt., (2) 57.05 pCt. Quecksilber; berechnet für $(CH_3)_2SHgCl_2H_2O$ 56.98 pCt. Quecksilber. Aus Benzol kann es ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, schwärzt sich aber durch Alkohol.

Siedepunkt 135—140°. Das Quecksilberchlorid-Additionsproduct der Fraction 130—140° enthielt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol 55.42 pCt. Quecksilber, gegen 55.40 pCt. der Theorie für $(C_3H_5)_2SHgCl_2$. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 140°. Die Fraction 150—160° gab mit Quecksilberchlorid ein dickes zäbes Oel, welches beim Stehen nicht fest wurde, sich aber in krystallinischer Form aus Benzol abschied. Es gab 53.23 pCt. Quecksilber, während die Propylverbindung $(C_3H_7)_2SHgCl_2$ 51.41 pCt. erfordert. Diese Fraction bestand wahrscheinlich aus einer Mischung von Aethylsulfid und Propylsulfid.

Die nächst höhere Fraction, aufgesammelt bei 98 — 101° unter einem Druck von 100 mm, enthielt 18.23 pCt. Schwefel und bildete eine halb feste Verbindung mit Quecksilberchlorid, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol 49.44 pCt. Quecksilber enthielt. Es war deshalb wahrscheinlich eine Mischung von Propylsulfid und Butylsulfid.

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht 21, 470; Beilstein, Handbuch der organischen Chemie.

Die Bromadditionsverbindungen waren sehr schwierig zu reinigen und die Analysenresultate noch ungenügend.

Die schwefelhaltigen Oele, welche aus den am meisten flüchtigen Destillaten des Ohio-Petroleums erhalten wurden, besaßen einen besonderen an gewisse übelriechende ätherische Oele erinnernden Geruch.

Die Untersuchung soll in diesem Laboratorium fortgesetzt und auch auf alle Säurerückstände ausgedehnt werden, welche bei der Reinigung der Petroleumöle gewonnen werden.

Cleveland, Ohio, U. S. A. Case School of Applied Science.

587. Charles F. Mabery und Albert H. Krause: Ueber die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Brompropionsäure und die substituirten Acrylsäuren.

(Eingegangen am 25. November.)

Wenn man Anilin, eines der Toluidine oder Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit Brompropionsäure oder α - β -Dibromacrylsäure unter geeigneten Bedingungen zusammenbringt, so werden als Condensationsproducte verschiedene Amidverbindungen gebildet.

Brompropionsäure und Anilin.

Zu einer Lösung von 2 g Brompropionsäure in 4 g Alkohol fügt man allmählich unter Kühlung der Lösung 2.6 g (2 Mol.) Anilin. Der Alkohol wird verdampft, ein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt und die breiige Masse zu siedendem Wasser zugegeben. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, der durch Filtration gesammelt wird, und zu dem Filtrat setzt man Natronlauge im Ueberschuss. Der voluminöse Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. 5 g Brompropionsäure liefern 4.5 g des in Salzsäure löslichen und 2.5 g des in Säuren unlöslichen Products. Wenn die in verdünntem Alkohol lösliche Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, so bildet sie lange, dünne Nadeln, welche bei 131—132° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	80.00	79.86	79.80	
H	6.67	6.77	7.13	»
N	13.33	13.58	—	»