

291. R. Zaloziecki: Ueber die chemische Constitution der Sauerstoffverbindungen (Säuren) im Erdöl.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Sauerstoffverbindungen im Erdöl waren bereits Gegenstand der Untersuchungen. Eine ausführliche Arbeit darüber liegt von Hell und Medinger¹⁾ vor; später haben Markownikow und Ogloblin²⁾ anlässlich der chemischen Untersuchung der Bestandtheile der kaukasischen Oele sich damit beschäftigt und finden sich auch in den Publicationen von G. Krämer und W. Böttcher³⁾ diesbezügliche Mittheilungen. Doch sind die Folgerungen dieser Forschungen durchaus von einander abweichend und findet nur darin eine Einigung statt, dass die Säuren des Erdöles verschieden wären von den bereits bekannten Reihen und studirten Verbindungen und dass ihnen gleichlautend die allgemeine Formel $C_n H_{2n-2} O_2$ zuerkannt wird. Demzufolge sind sie isomer mit den Säuren der Oelreihe, auch in den äusseren Eigenschaften mit ihnen verwandt, weichen jedoch im chemischen Verhalten von diesen erheblich ab. Hell und Medinger sprechen ihnen nach sorgfältigem Studium den Carbonsäurecharakter ab, Markownikow und Ogloblin halten dieselben für Carbonsäuren der von ihnen entdeckten Naphtene und Krämer und Böttcher auf Grund der mittlerweile erklärten Identität der Naphtene mit hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen für Carbonsäuren der letzteren.

Zu meinen Untersuchungen habe ich aus der Fabrik von H. Wisniewski in Kolo meä eine grössere Partie einer zum Vorlaugen gebrauchten Abfalllauge bekommen und davon die obere Schicht, welche die fraglichen Körper in Form von Natriumverbindungen enthält, als Versuchsmaterial verwendet. Die Reinigung von hartnäckig anhaftendem Petroleum bestand in einer wiederholten Verseifung der Masse und Ausscheidung durch Mineralsäuren, im Ganzen und Grossen analog dem Verfahren von Hell und Medinger. Schliesslich wurde eine grössere Menge eines dunkelbraunen blanken Oeles erhalten, welches sich leicht und vollkommen verseifen liess und beim Aus-salzen Schmierseifen ausschied.

Nach bereits vorliegenden Erfahrungen habe ich den zu einer Trennung und Isolirung zweckmässigsten Weg, welcher in einer Aetherificirung bestand, eingeschlagen und die rohe Säure in bekannter Weise durch Lösen in mehrfachem Volum Alkohol und Ein-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1216 und X, 451.

²⁾ »Izsledowania Kawk. niefti«, p. 72, aus d. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. XV und diese Berichte XVI, 1878.

³⁾ Sitzungsberichte d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbfleisses 1885, 296 und diese Berichte XX, 599.

leiten von trockenem Salzsäuregas in den Aethylester verwandelt, das Gemisch der rohen Aether mit Wasserdämpfen abdestillirt und das Destillat nach dem Entwässern wiederholt und sorgfältig fractionirt. Bei der Destillation wurden Fractionen von 5° zu 5° genommen in den Grenzen von 220—260°, innerhalb welcher der grösste Theil siedete. Im Ganzen wurden folgende Fractionen abgeschieden: 1) von 220—225, 2) 225—230, 3) 230—235, 4) 235—240, 5) 240—245, 6) 245—250, 7) 250—260.

Sämmtliche Aether waren wasserhelle, stark lichtbrechende, fruchtartig riechende Flüssigkeiten und liessen sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen. Vor der Ueberführung in Säuren habe ich Analysen derselben ausgeführt und folgende Werthe erhalten:

Fraction	Kohlenstoff Procente	Wasserstoff Procente
1.	{ 72.05	11.37
	{ 71.91	11.63
2.	72.60	11.52
3.	{ 73.08	11.56
	{ 73.25	11.81
4.	{ 72.66	11.33
	{ 73.32	11.48
5.	73.63	11.62
6.	73.86	11.75
7.	74.20	12.05

Die folgende Tabelle enthält die zum Vergleich bestimmten procentischen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte dreier der gesättigten und ungesättigten Fettsäurereihe angehörigen Aether mit 12, 13 und 14 Kohlenstoffatomen.

Formel	Kohlenstoff Procent	Wasserstoff Procent
$C_{12}H_{24}O_2$. . .	72.00	12.00
$C_{12}H_{22}O_2$. . .	72.72	11.11
$C_{13}H_{26}O_2$. . .	72.85	12.15
$C_{13}H_{24}O_2$. . .	73.58	11.32
$C_{14}H_{28}O_2$. . .	73.69	12.28
$C_{14}H_{26}O_2$. . .	74.34	11.50

Aus dieser Vergleichung ist zu entnehmen, dass die untersuchten Aether der Zusammensetzung nach der ungesättigten Reihe beizuzählen sind und dass, wenn auch die Scheidung nicht vollkommen war, man doch drei Antheile herausheben kann, welche eine gewisse Garantie für Einheitlichkeit bieten, und zwar Fraction 2, entsprechend dem Aether von der Formel $C_{12}H_{22}O_2$, Fraction 3 und 4 (am reichhaltigsten) enthaltend $C_{13}H_{24}O_2$ und 6 und 7 entsprechend $C_{14}H_{26}O_2$.

Mit diesen drei Fractionen, welche ich der Reihenfolge nach mit I, II, III bezeichnen will, habe ich Verseifungen mit alkoholischem Kali vorgenommen und nach dem Abdestilliren des Alkohols die freien Säuren mit Schwefelsäure ausgeschieden, gewaschen, getrocknet und destillirt.

Die Säure aus Fraction I siedete grösstentheils von $240-245^{\circ}$, aus II $255-260^{\circ}$ und III $270-280^{\circ}$.

Die Elementaranalyse hat ergeben:

Fraction	Kohlenstoff Procent	Wasserstoff Procent
I.	70.35	10.66
II.	71.12	10.73
	71.40	11.05
III.	72.16	11.25

Die correspondirenden Säuren der gesättigten und ungesättigten Reihe erfordern:

Formel	Kohlenstoff Procent	Wasserstoff Procent
$C_{10}H_{20}O_2$. . .	69.76	11.63
$C_{10}H_{18}O_2$. . .	70.59	10.58
$C_{11}H_{22}O_2$. . .	70.96	11.83
$C_{11}H_{20}O_2$. . .	71.75	10.87
$C_{12}H_{24}O_2$. . .	72.00	12.00
$C_{12}H_{22}O_2$. . .	72.72	11.11

Desgleichen führt mich, wie die Vergleichung der beiden Tabellen lehrt, die empirische Zusammensetzung der Säuren in Uebereinstimmung mit den anderen Forschern zu der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, d. h. zu der Oelsäurereihe. Die Säuren selbst sind wasserhell, bedeutend dickflüssiger als die Aether, werden auch bei starker Abkühlung nicht fest, sieden grösstentheils unzersetzt, obwohl in den höheren Fractionen eine geringe Zersetzung mit schwacher Gelb-

färbung auftritt, haben einen schwachen, beim Erhitzen jedoch stechenden Geruch und ausgesprochenen, jedoch schwach sauren Charakter. Sie sind einbasisch und bilden mit Ammoniak, Alkalien, alkalischen Erden und Oxyden der Schwermetalle Salze, die eine schmierige oder pflasterähnliche Beschaffenheit haben und von Hell und Medinger beschrieben wurden. Das Bleisalz ist ein weiches Pflaster, welches dem Bleioleat insofern sich anschliesst, als es in Aether löslich ist. Ammoniaksalze werden beim Eindampfen zerlegt, auch durch überschüssiges Wasser, desgleichen in geringem Grade auch die Alkalisalze, welche vollständig durch Kohlensäure Zersetzung erleiden.

Obwohl die Verbindungen einer ungesättigten Form entsprechen, verbinden sie sich mit Brom nicht in der Kälte, erst beim Erhitzen tritt Einwirkung mit Bromwasserstoff-Ausscheidung auf. Von conc. Schwefelsäure werden sie ohne Schwefligsäure-Entwicklung gelöst und durch Wasser wieder ausgeschieden. Mit salpetriger Säure entstehen keine der Elaïdinsäure ähnlichen Polymerisationsproducte, dagegen wirkt Salpetersäure nitirend ein. Negative Versuche mit Kalischmelze schliesslich müssen mit den vorherigen Beweisen genügen, um diesen Säuren eine Identität mit denen der Oelreihe abzusprechen.

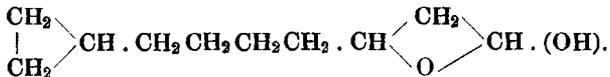
Das Verhalten gegen rauchende Salpetersäure schien anscheinend für eine ringförmige Gruppierung zu sprechen und diese Erwägung in Verbindung mit dem sonstigen Charakter dieser Säuren führte mich zur Prüfung der Behauptung Krämer's und Böttcher's, dass in diesen Verbindungen Repräsentanten der hexahydrirten aromatischen Carbonsäuren zu suchen wären, welche dem allgemeinen Charakter nach in ihren Eigenschaften die Mitte zwischen aromatischen und aliphatischen Körperklassen behaupten. Diese Ansicht wurde geprüft durch Versuche, die hydrirten Verbindungen in rein aromatische überzuführen und die letzteren zu charakterisiren. Die Mittel dazu bestanden entweder in wasserstoffentziehenden oder in gelinden Oxydationseinwirkungen, wie solche von Markownikow und Spady¹⁾ zur Ueberführung der Naphtene in hydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet wurden. In ähnlicher Art habe ich die fraglichen Säuren mit amorphem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren tagelang auf 320° erhitzt, jedoch ohne Wirkung, ebenso resultatlos blieb die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, welche durch schwache Oxydation der anaddirten Wasserstoffatome den Benzolring regeneriren und Sulfosäuren liefern sollte. Schliesslich habe ich noch die Reduction mit Jod am Rückflusskühler vorgenommen und die Wahrnehmung gemacht, dass dabei statt der Dehydrirung eine Jodirung stattgefunden hat.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1850.

Sämmtliche Versuche sprechen gegen die gemachte Voraussetzung, in vorliegenden Verbindungen ist kein Benzolring aufzufinden und der nitirenden Wirkung der Salpetersäure muss eine andere Bedeutung zugesprochen werden, welche am ungezwungensten durch Bildung eines Salpetersäureäthers und Voraussetzung einer Hydroxylgruppe in der untersuchten Substanz erklärt wird, welche auch durch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht wird. Einen directen Beweis für die Existenz der Hydroxylgruppe habe ich gewonnen durch Jodirung der Säure Fraction I mit Jod und rothem Phosphor und Analyse der dabei erhaltenen und gereinigten Jodverbindung.

0.8900 g Jodverbindung gaben 0.737 g Jodsilber = 44.72 pCt. Jod.

Nun verlangt der Jodäther von der Formel $C_{10}H_{17}OJ$ — 45.3 pCt. Jod, das Jodsubstitutionsproduct $C_{10}H_{17}JO_2$ = 42.90, — somit stimmt die Analyse für den Jodäther und für die Gegenwart einer Hydroxylgruppe. Nun schliesst diese Beobachtung den Carboxylrest aus und fordert eine andere Bindungsform für das zweite Sauerstoffatom. Da die nächstliegende Annahme, das fragliche Sauerstoffatom in einer Keto- oder Aldehydbindung zu suchen, demnach in den untersuchten Substanzen Keto- oder Aldehydalkohole zu vermuthen, an den durchaus negativen Resultaten der zu diesem Zwecke angestellten Reactionen gescheitert ist und damit die bekannten Bindungsformen des Sauerstoffs an einer Kohlenstoffgruppe erschöpft sind, so blieb nur die Vorstellung übrig, den Sauerstoff in zwei verschiedene Gruppen eingreifen zu lassen, somit mit theilweiser Ringschliessung sich eine lactonähnliche Gruppierung zu vergegenwärtigen. Desgleichen ergibt sich die Nothwendigkeit, die übrig gebliebene Kette, welche sonst eine Doppelbindung voraussetzte, die den Thatsachen widerspricht, sich gleichfalls endständig schliessen zu lassen, etwa in einen Trimethylenring, welcher mit dem Lactonring durch eine Kette im Zusammenhange bleibt. Aus diesen Annahmen entspringt für die Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ folgende Formel:



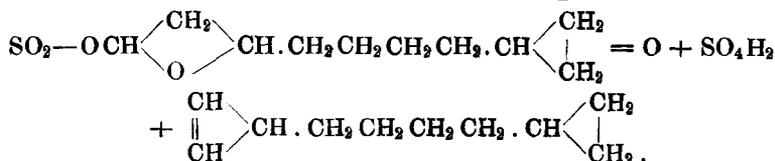
Diese Darstellung würde einem secundären Lactoalkohol entsprechen und je nach der Zahl der Kohlenstoffatome Decylen-, Undecylen-, Dodecylen- etc. Lactoalkohol zu nennen sein; im Uebrigen entspricht dieselbe allen über diese Verbindungen bekannten Thatsachen besser als die Formeln von Hell und Medinger.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Lactoalkohole von conc. Schwefelsäure gelöst und durch Wasser daraus regenerirt werden. Es erklärt sich diese Erscheinung durch die den Alkoholen eigenthümliche Bildung von Alkylschwefelsäuren, welche auch in diesem

Fälle den weiteren Umgestaltungen derselben in Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffäther zugänglich waren. Durch Destillation gleicher Mol. $C_{10}H_{18}O_2$ (5.5 g) und H_2SO_4 (3.5 g) wurde in geringen Mengen ein Product erhalten, welches mit Soda und saurem schwefligsauren Natrium gewaschen bei der Analyse folgende Ergebnisse lieferte.

0.1702 g Substanz gaben 0.5451 g Kohlensäure oder 87.30 pCt. Kohlenstoff und 0.1921 g Wasser oder 12.51 pCt. Wasserstoff.

Die Zahlen liegen zwischen einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher verlangt Kohlenstoff = 86.95 pCt. und Wasserstoff = 13.05 pCt. und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit Kohlenstoff = 88.23 und Wasserstoff = 11.76 pCt. Entscheidet man sich für den letzteren, so wird dessen Bildung gegeben durch die Gleichung:

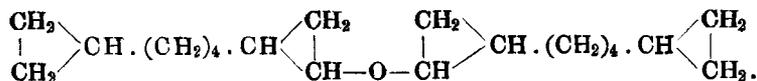


Die Verbindung addirt, soviel ich mich mit Hilfe kleiner Quantitäten überzeugen konnte, Brom und die Bildung derselben findet auch in den Versuchen von Krämer und Böttcher¹⁾ Bestätigung, indem dieselben durch trockene Destillation der Kalksalze der Petrolsäuren die ihnen zu Grunde liegenden Naphtene abspalten wollten und statt dessen ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit bromaddirenden Eigenschaften erhielten.

Durch Erhitzen von 2 Mol. (11 g) Decylenlactoalkohol und 1 Mol. (3.5 g) Schwefelsäure erhielt ich einen Aether, welcher wie früher gereinigt und analysirt wurde.

0.3140 g Substanz gaben 0.9411 g Kohlensäure = 81.75 pCt. Kohlenstoff und 0.3616 g Wasser = 12.77 pCt. Wasserstoff.

Der aus $C_{10}H_{18}O_2$ nach Eliminirung der ringschliessenden Sauerstoffatome gebildete Aether von der empirischen Formel $C_{20}H_{38}O$ erfordert Kohlenstoff = 82.19 und Wasserstoff = 12.33 pCt., was eine genügende Uebereinstimmung genannt werden kann. Die Constitution dieses Aethers kann veranschaulicht werden durch die Formel:

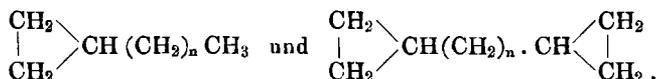


Am Schluss angelangt, werfe ich die Frage auf, wie sind denn diese merkwürdigen Sauerstoffverbindungen im Erdöle entstanden? Vergeblich wird man nach Analogien suchen, um ihre Bildung zu erklären, und sich deshalb auch nur in Muthmassungen ergehen

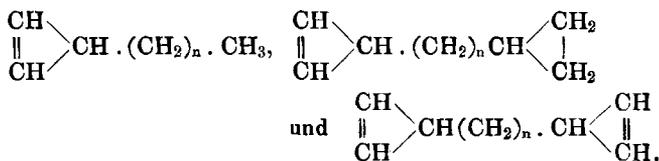
¹⁾ Diese Berichte XX, 599.

können, die insofern gerechtfertigt erscheinen, als die Erdölchemie, besonders der schweren Fractionen, nicht zu den best erforschten Gebieten des Wissens gehört. Aus zahlreichen Elementaranalysen scheint hervorzugehen, dass die ursprüngliche Ansicht, die Kohlenwasserstoffe des Erdöls gehören der Paraffinreihe an, nicht vollständig aufrecht zu erhalten ist, denn ein grösserer Kohlenstoff- und geringerer Wasserstoffgehalt sprechen dafür, dass wir ausserdem schwerere, der Zusammensetzung nach der ungesättigten Reihe angehörige darin zu suchen haben. Andererseits verhält sich die Hauptmasse der Erdölbestandtheile wie gesättigte Körper und zwingt uns, Kohlenwasserstoffe, welche die gleiche procentische Zusammensetzung wie die ungesättigten Reihen haben, in einen anderen Typus zu kleiden. Aus dieser Nothwendigkeit entstanden die Naphtene Markownikow's, von denen einige später für identisch mit hexahydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen erklärt wurden. — Ob jedoch diese Gleichwerthigkeit für die ganze Masse der unbekanntenen Kohlenwasserstoffe giltig ist, muss stark bezweifelt werden, und ist die Wahrscheinlichkeit nicht ausgeschlossen, dass Naphtene, Naphtylene u. s. w. Existenzberechtigung haben, d. h. in dem Sinne, dass man darunter unbekanntene Kohlenwasserstoffreihen zusammenfasst, welche zwar der Zusammensetzung nach den ungesättigten Körpern (Aethylenen, Acetylenen u. s. w.) sich anschliessen, von diesen jedoch durch eine andere Structur unterschieden sind.

Um gleich in eine gewisse Beziehung zu dem abgehandelten Gegenstande zu treten, veranschauliche ich nachstehend eine Bindungsweise für Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} , welche für gewöhnlich weder Brom noch Schwefelsäure zu binden vermögen und zwar:



Entziehen wir dem Methylenringe je 2H, (event. durch schwache Oxydation) so gelangen wir zu weiteren ungesättigten Reihen.



Die Bildung dieser Verbindungen im Erdöl könnte auf eine Condensation oder Polymerisation der Olefine, wobei leicht tri- oder tetramethylenartige Schliessungen der Kette versinnbildlicht werden können, möglicherweise als secundäre Erscheinungen bei der mit jeder Destil-

lation verbundenen Zersetzung oder aber auf gelinde Oxydation der Isoparaffine zurückgeführt werden.

Bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure des Decylenalkohols hat sich ein Kohlenwasserstoff ergeben, welchem am ungezwungensten eine der vorgeführten Formeln zugesprochen werden kann. Da diese Verbindung ein Zersetzungsproduct der Lactoalkohole ist, so kann umgekehrt die Bildung der letzteren aus den ersten zur Voraussetzung gemacht werden und gestattet in der That eine einfache Veranschaulichung des Bildungsmechanismus der Lactoalkohole unter Einfluss von Sauerstoff mit oder ohne Hülfe von Wasser, je nachdem man eine oder die andere Formel zu Grunde legt. —

Die Lactoalkohole spielen in Erdölen, trotz der verhältnissmässig unbedeutenden Menge, eine hervorragende Rolle, besonders bei der Reinigung, worauf ich hier blos hindeuten möchte, denn eine Besprechung derselben in technischer Beziehung behalte ich mir an anderer Stelle vor.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der Kaiserl. Königl. techn. Hochschule, im Mai 1891.

292. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung.

[Auszug aus einer Abhandlung des Verfassers in Zeitschr. für physikalische Chemie VII, 1 (1891)].

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Für den flüssigen Aggregatzustand sind bekanntlich, namentlich bei organischen Verbindungen, einfache Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Molecularrefraction constatirt worden. Ueber derartige Beziehungen bei gas- und dampfförmigen Substanzen ist dagegen bisher kaum etwas bekannt gewesen, obwohl eine beträchtliche Anzahl von Messungen der Brechungsverhältnisse von Gasen und Dämpfen vorliegt. Denn man hat bei diesen Untersuchungen meist nur die physikalischen Fragen berücksichtigt und die chemischen Probleme kaum berührt. So zum Beispiel auch bei den neuesten, vortrefflichen Arbeiten von Lorenz¹⁾ und Prytz²⁾. Hier

¹⁾ L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70. 1880; Abhandl. Akad. Kopenhagen 5, 205. 1869; 8, 485. 1875.

²⁾ K. Prytz, Wied. Ann. 11, 104. 1880.