

wirkung von Feuchtigkeit die vorstehend erwähnten Thatsachen in Uebereinstimmung bringen.

Da gerade diese Vorgänge noch so wenig untersucht und aufgeklärt sind, hat Hr. Dr. Kronstein im hiesigen Laboratorium diese Frage schon vor einiger Zeit experimentell aufgegriffen und wird s. Z. selbst darüber berichten.

Den Chemismus der Petroleumbildung möchte ich auf Grund der vorstehend mitgetheilten Resultate vorläufig folgendermaassen kurz zusammenfassen: Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz der Thierleichen durch Fäulniss und Verwesung unter Hinterlassung des Fettes, Umwandlung dieser Fettreste durch Druck und Wärme, theilweise vielleicht auch durch ersteren allein, in Protopetroleum (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, grossentheils unter 300° siedend) und allmählicher Uebergang der leicht siedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieses Protopetroleums in specifisch schwerere und hochsiedende Schmieröle. Von Temperatur und Druck, denen das Erdöl bei seiner ersten Bildung, aber auch nachher noch ausgesetzt war, dürfte es in erster Reihe abzuleiten sein, ob viel oder wenig gesättigte oder ungesättigte, offenkettige oder cyklische Kohlenwasserstoffe sich bildeten, und damit dürfte sich auch die verschiedene Zusammensetzung unserer natürlichen Erdöle, ohne verschiedene Ausgangsstoffe annehmen zu müssen, erklären.

Chem. Laboratorium Karlsruhe.

423. C. Engler und Th. Lehmann: Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Ueberdruck.

(Eingegangen am 13. October.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ hat der Eine von uns nachgewiesen, dass in den Druckdestillaten der Fettstoffe zahlreiche leichte und schwere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, darunter auch festes Paraffin und Schmieröle, enthalten sind und aus dem allgemeinen Verhalten jener Destillate konnte weiter geschlossen werden, dass sich auch Olefine, sowie wahrscheinlich Naphtene darin vorfinden. Durch die folgende Untersuchung ist diese Muthmassung bestätigt worden, auch liess sich die Anwesenheit von Benzolkohlenwasserstoffen darthun²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1816 und 22, 592.

²⁾ Näheres hierüber siehe die Inaugural-Dissertation von Theod. Lehmann, Freiburg (Schweiz) 1897.

Der Nachweis der Olefine erfolgte in der Hauptsache nach dem schon von Thorpe und Young benützten, später von Heusler weiter ausgebildeten Verfahren. Schon früher wurde im hiesigen Laboratorium die ungefähre Gesamtmenge der Olefine durch Absorption mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt und in den leichten Theilen zu 37 pCt. gefunden. Da nun aber gegen diese Methode mit Recht der Einwand von Polymerationswirkungen durch die Schwefelsäure und damit der Ungenauigkeit erhoben werden konnte, haben wir die Versuche mit den unter 75°, von 75—100°, 100—125°, 125—150° und 150—175° siedenden Theilen des Thrandruckdestillates unter Anwendung der Bromirungsmethode wiederholt.

Die einzelnen Fractionen wurden mit etwas wasserfreiem Aether oder Schwefelkohlenstoff verdünnt, stark abgekühlt und mit in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom aus der Bürette so lange versetzt, als die Farbe noch rasch verschwand. Noch etwas überschüssiges freies Brom liess sich leicht durch einen Luftstrom entfernen, worauf das Ganze mit Wasserdampf destillirt wurde. Nachdem die leichten, auf Wasser schwimmenden Theile übergetrieben waren, wurden die schweren Bromide getrennt aufgefangen und mit denselben die Wasserdampfdestillation zur möglichst völligen Abscheidung nicht bromirter Kohlenwasserstoffe noch zweimal wiederholt. Die zur Bindung der Olefine verwendeten Brom-Mengen waren:

	42—75°	75—100°	100—125°	125—150°	150—175°
Angewandte Menge	118	208	300	221	101 g
Verbrauchtes Brom	64.8	120.6	157.6	107	45.6 »
Entsprechend in pCt.	29 Hexylen	30 Hexylen	32 Heptylen	34 Octylen	35.5 Nonylen
oder	—	35 Heptylen	37 Octylen	38 Nonylen	39 Decylen.

Hieraus ist zunächst ersichtlich, dass die Methode der Bestimmung der Olefine mittelst Brom doch annähernd dieselben Resultate ergiebt, wie die mit Schwefelsäure (im Mittel 37 pCt.). Ferner zeigt sich, in Uebereinstimmung mit den durch Zersetzung schwerer Oele erhaltenen Resultate, dass die Menge der Olefine mit steigendem Siedepunkt der Oele relativ zunimmt.

Die in oben beschriebener Weise getrennten rohen Bromide wurden getrocknet und im Vacuum-Apparat bei 10—12 mm rectificirt, wobei indessen auch bei wiederholter Rectification Fractionen nur in weiteren Grenzen erhalten werden konnten. Specificisches Gewicht und Zusammensetzung dieser Fractionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	42—50°	50—60°	60—70°	70—80°	80—86°
Spec. Gew. (15°)	1.6427	1.5821	1.5563	1.5249	1.5114
Br	67.66	65.22	63.96	62.71	61.64
C	—	30.07	—	32.23	—
H	—	5.02	—	5.41	—
		95—105°	112—125°	125—132°	

Spec. Gew. (15°)	1.4685	1.4263	1.4120
Br	59.36	57.07	56.20
C	34.34	—	—
H	5.57	—	—

Fraction 125/132* zeigte schon starke Abspaltung von Bromwasserstoff.

Berechnete Zusammensetzung der Dibromide von

	Amylen	Hexylen	Heptylen	Octylen	Nonylen
Br	69.5	65.57	62.00	58.83	55.94
C	—	29.51	32.55	35.29	37.76
H	—	4.92	5.45	5.88	6.29.

Man ersieht, dass Fraction 50/60' ziemlich genau einem Hexylenbromid, Fraction 70/80° einem Heptylenbromid entspricht. Die übrigen Fractionen scheinen Gemische von höheren und niederen homologen Olefinbromiden zu sein.

Der Nachweis der Naphtene durch die bei anderen Oelen benutzte Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens führte hier zu keinem sicheren Resultate; wir blieben deshalb darauf angewiesen, die Anwesenheit der Naphtene nach dem Vorgange Krämer's und Heusler's aus der Zusammensetzung bestimmt siedender Fractionen zu constatiren, aus denen durch vorherige kalte Behandlung mit Brom und Abdestilliren der flüchtigeren unangegriffenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf die Olefine, alsdann mit Schwefelsäure und mit Salpeterschwefelsäure, sowie des Restes der dabei gebildeten Nitroproducte mit Zinn und Salzsäure die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt waren. Die dann noch mit Sodalösung gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Oele wurden mittelst Dephlegmators fractionirt und dann wie folgt näher bestimmt.

	Fraction 68.5—69.5°	78—80°	98—99°	123—124°
Spec. Gew. (15°)	0.6752	0.6805	0.6985	0.7170
C	83.98	84.15	84.44	84.56 pCt.
H	16.23	16.10	15.65	15.58 »
	Fraction 149.5—150.5°		160—162°	
Spec. Gew. (15°)	0.7215		0.7328	
C	84.66		84.67 pCt.	
H	15.43		15.48 »	

Die Naphtene weisen insgesamt C = 85.71, H = 14.29 pCt. auf, die Paraffine dagegen:

Hexan (69°)	Heptan (98°)	Octan (125°)	Nonan (150°)	Dekan (175°)
C 83.72	84.21	84.37	84.40	84.51
H 16.28	15.79	15.63	15.50	15.49.

Zunächst zeigen zunehmender Kohlenstoff und abnehmender Wasserstoff mit steigendem Siedepunkt sowie auch die den entsprechend siedenden Paraffinen nahe kommende elementare Zusammensetzung, dass die obigen Fractionen — wie schon früher constatirt — in der Hauptsache aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestehen, indessen deutet der durchweg etwas höher gefundene Kohlenstoff und niedrigere Wasserstoff, während im gewöhnlichen Gang der Analysen eher das umgekehrte der Fall ist, doch auf die Anwesenheit der Naphtene. Um diese in reinem Zustande zu isoliren, wären erheblich grössere Mengen Ueberdruckdestillates von Fett erforderlich, als sie uns bei der Schwierigkeit seiner Herstellung zur Verfügung stehen.

Dagegen konnten die Benzolkohlenwasserstoffe in dem Druckdestillate des Thrans mit Sicherheit nachgewiesen werden: Benzol in der Fraction 76/83⁰ durch Nitriren — wobei deutlich der Geruch nach Nitrobenzol auftrat —, alsdann Reduction zu Anilin und die Chlorkalkprobe, sowie durch Ueberführung des Anilins in Benzylidenanilid (gef. Schm. 44⁰) und in Acetanilid (Schm. 113⁰); Toluol in der Fraction 106 — 114⁰ durch Nitriren als 2.4 Dinitrotoluol (Schm. 70⁰); *m*-Xylol als Trinitrometaxylol (Schm. 178⁰) in Fraction 130/138⁰, während für die Anwesenheit von Mesitylen und Pseudocumol nur die Bildung eines, immerhin charakteristischen, Mischproductes der beiden Trinitroderivate (Schm. 170⁰) beim Nitriren der Fraction 160/169⁰ spricht.

Zusammengenommen mit den früher publicirten Resultaten sind somit in den Producten der Druckdestillation [des Thrans Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe (flüssige und feste), der Aethylenreihe und der Benzolreihe mit Sicherheit, Naphtene als höchst wahrscheinlich nachgewiesen und da sich bei unseren Versuchen reine Glyceride und andere Fette und Oele im Allgemeinen gerade so verhielten wie der Fischthran, so darf die Reaction als eine allgemeine für alle Fettstoffe gelten. Nicht ohne allgemeineres Interesse ist die Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe, zumal der Benzolreihe, aus Fettstoffen bei relativ so niedriger Temperatur.

Karlsruhe. Chemisches Laboratorium.