

356. G. Krämer und A. Spilker:
 Ueber die Zersetzung viscöser Körper (Schmieröle) durch
 Destillation unter Druck.

(Eingegangen am 11. Juli.)

In der im Vorjahr in diesen Berichten veröffentlichten Arbeit über die Natur des Erdöls ist von uns die Möglichkeit besprochen worden, durch den Process der Druckdestillation und das Studium der dabei erhältlichen Spaltungsproducte die Natur der Schmieröle und hochsiedenden Paraffinöle darzulegen. Wir haben dahingehende Versuche angestellt und uns auch überzeugen können, dass für gewisse, mit den genannten Oelen verwandte Körper dieser Weg wohl gangbar ist. Die Constitution der genannten Mineralöl-Kohlenwasserstoffe aber damit aufzuklären, worauf es uns eigentlich ankam, hat noch nicht gelingen wollen; wir haben nur in negativem Sinne beweisen können, dass die auch von uns vertretene Annahme, diese Oele könnten zum Theil durch Anlagerung von aromatischen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden sein, nicht haltbar ist.

Die hierbei gewonnenen Resultate sind immerhin mittheilenswerth, da sie zugleich einen Beitrag liefern, über die bei der Druckdestillation sich vollziehenden Prozesse. Unsere Versuche begannen mit dem einfachsten Repräsentanten der Anlagerungsproducte, wie solche von uns, diese Berichte 24, 2785, beschrieben worden sind, mit dem Phenylxyloläthan, dem Nebenproduct der Schwefelsäure-Wäsche des Rohxylols, das, wenn auch noch ziemlich unrein, beim Abdestilliren des Xylols im Rückstand verbleibt. Durch wiederholtes Fractioniren lässt sich daraus ein für die gedachten Zwecke genügend reines Product gewinnen. Von dem in Verwendung genommenen siedeten ca. 90 pCt. von 270—310°. Der Apparat, in welchem die Spaltung vorgenommen wurde, ist der bekannte, mit Regulirventil versehene Destillationskessel von Schmiedeeisen, mit dem es gelingt, bei ziemlich constant bleibenden Drucken bis zu 25 Atmosphären abzudestilliren. Bei dem Xylolstyrol gelang die Spaltung schon bei 10 Atmosphärendruck, und zwar geschah dies nach einigem Bemühen ganz ohne Bildung eines cokehaltigen Rückstandes, sobald man nur den Kunstgriff gebrauchte, nach Aufhören der Gasabspaltung, bezw. Nachlassen des Druckes, diesen ganz abzulassen und nun den restlichen Inhalt unter starker Luftverminderung weiter zu destilliren.

In dieser Weise erzielten wir bei einem normal verlaufenden Versuch mit Anfangs 10 Atmosphären Druck, später Luftleere aus 500 g des Materials

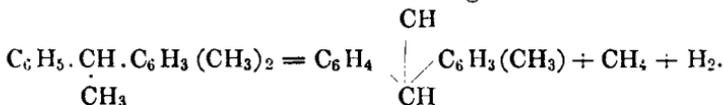
155 g flüssiges Destillat,
 295 » erstarrendes Destillat,
 10 » = etwa 20 L Gas,
 37 » cokefreien Rückstand.

In dem erstarrenden Theil sind Methylantracen und Anthracen in grossen Mengen enthalten und nachzuweisen. Durch einen besonderen Versuch mit reinem Methylantracen liess sich auch leicht zeigen, dass dasselbe für sich allein erhitzt schon bei einem Druck von 4 Atmosphären Gas abspaltet und in Kohlenstoff und wasserstoffhaltige, brennbare Gase zerlegt wird. Hierdurch erklärt sich bei weniger gut gelungenen Versuchen mit Xylolstyrol die beobachtete Bildung grosser Mengen Kohle im Destillationsrückstande.

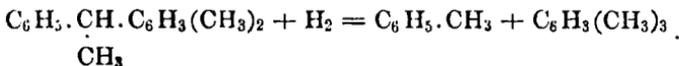
Die flüssigen Bestandtheile des Destillates enthielten geringe Mengen Phenole, welche auf Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit polymerisirtem Cumaron bzw. dessen Homologen hinwiesen, ferner etwas mehr Brom entfärbende Kohlenwasserstoffe; der Rest bestand, abgesehen von hochsiedenden Oelen und unzersetzt gebliebenem Ausgangsmaterial, aus Toluol und Pseudocumol neben wenigem Xylol. Das Gas bestand zu 17.1 pCt. aus Wasserstoff, der Rest aus Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus Methan.

Bei der Druckdestillation verlaufen somit im Wesentlichen zwei Reactionen:

1. Das Molekül schliesst sich zum Ring:



2. Das Molekül zerfällt in der Mitte der Styrolkette unter Aufnahme von Wasserstoff:



Ganz ähnlich verhält sich das Dimethyldicumylmethan¹⁾ bei der Druckdestillation. Auch hier vollzieht sich die Zersetzung bei verhältnissmässig niedrigem Druck. Man erhält im ersten Stadium unter Ringschluss wohl Hexamethylantracen, welches aber durch Abspaltung weiterer Methylengruppen — daher das Auftreten von Olefinen — zu Dimethylantracen wird. Dieses bildet den Hauptbestandtheil der festen Ausscheidungen des Destillats. Gleichzeitig beobachtet man auch die Spaltung in zweiter Richtung. Das Molekül bricht aus einander, sodass neben Kohlenstoff methylierte Benzole entstehen, indem der beim Ringschluss frei werdende Wasserstoff in die Bruchstücke eintritt. Dabei werden in erster Linie Tetramethylbenzole entstehen, die aber zum Theil durch Verlust von Methylgruppen in Xylol und Toluol sich umwandeln können. Tetramethylbenzole und Xylol haben ohne Schwierigkeit in entsprechender Menge abgeschieden werden können.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2, 2791.

Druckdestillation von Harzöl.

Das Ausgangsmaterial siedet zu 90 pCt. zwischen 330° und 355°. Die Elementaranalyse ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann deuteten auf die schon bekannte Formel $C_{13}H_{28}$.

Gef. C 88.93, H 10.77.

Ber. » 88.52, » 10.48.

Molekulargröße: Gef. 240.5 und 242.2. Ber. 244.

Druck und Temperatur mussten beträchtlich höher gehalten werden, als bei den soeben beschriebenen Versuchen. Die völlige Zersetzung erfolgt erst bei 450° und unter einem Druck von 25 Atmosphären. Es konnte deshalb auch niemals Cokebildung vermieden werden, die in einzelnen Fällen mehr als 10 pCt. vom Ausgangsmaterial betrug.

Auch war der Zerfall längst nicht so glatt, wie der des Phenylxylyläthans, und die Ausbeute an Destillat erheblich geringer in Folge der hohen Temperatur und der damit verbundenen grossen Verluste durch Undichtwerden des Apparates.

Bei annähernd normalem Verlauf erhielt man aus 500 g Harzöl

105 g flüssiges Destillat,

50 » theilweise fest werdendes Destillat,

100 L = etwa 80 » Gas¹⁾,

141 » stark cokehaltiger Rückstand.

Das erste Destillat siedete zu 90 pCt. von 80—240°; es enthielt nicht unerhebliche Mengen Brom entfärbender Körper, hatte den Geruch der Harzessenz und zeigte eine diesem durchaus ähnliche Zusammensetzung, d. h. es enthielt neben Benzol-Kohlenwasserstoffen, insbesondere Cymol und methylirten Cymolen, auch noch wasserstoffreichere, durch Hydrirung daraus entstandene Kohlenwasserstoffe, aber es fehlten Paraffine und Naphtene, da sich die einzelnen Fractionen durch concentrirte Schwefelsäure völlig verharzen, bezw. sulfuriren liessen.

Aus dem zweiten Destillat liess sich ein hochsiedendes, festes Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das durch partielle Fällung mit Pikrinsäure in Phenanthren und Methylphenanthren zerlegt wurde. Das Erstere wurde in schön goldgelben Nadeln in Form der bei 145° schmelzenden Pikrinsäureverbindung erhalten, das Zweite in Form von bei 90—95° schmelzenden Krystallen, welche bei der Analyse auf die Formel $C_{13}H_{12}$ stimmende Zahlen gaben:

Gef. C 93.82, H 6.11.

Ber. » 93.75, » 6.25.

¹⁾ Das Gas enthielt in einem Fall 8 pCt. Olefine und 92 pCt. Methan und Homologe, in einem anderen Fall 6.0 pCt. Olefine, 6.2 pCt. Wasserstoff und 87.8 pCt. Methan und Homologe desselben, was etwa einem Gewicht von 0.8 g für 1 L entspricht.

Das Gas bestand aus Methan und Wasserstoff neben geringen Mengen Olefinen.

Auch hier ist der Verlauf klar.

Das Harzöl ist das Spaltungsproduct der in dem Colophonium zu 80 pCt. und mehr enthaltenen Abiëtinsäure, bezw. deren Anhydrid, welche ihrerseits wohl durch Oxydation eines polymeren Terpens entstanden sein wird.

Das unter Abspaltung von Kohlensäure und Kohlenoxyd daraus entstehende Harzöl ist demnach ein Restproduct des Diterpens und stellt wahrscheinlich einen hydrirten Abkömmling des Fichtelits vor. Die Druckdestillation bewirkt also auch hier entweder Ringschluss unter Wasserstoffabspaltung zu Methylisopropylphenanthren, d. i. Reten, aus dem sich dann leicht die Isopropylgruppe und im Weiteren auch die Methylgruppe loslösen, oder Spaltung der beiden Terpenfragmente unter Rückbildung methylierter und theilweise hydrirter Benzole.

Dass das Harzöl in sehr naher Beziehung zum Reten steht, hatte schon die elegante Methode der Darstellung des Letzteren beim Kochen des Harzöls mittels Schwefel (D. R.-P. 43 802) dargethan; die Verwandtschaft mit dem Terpen ist schon früher durch das Studium zahlreicher Oxydationsvorgänge, wobei die Bildung von Iso-phthalsäure, Terebinsäure u. a. m. beobachtet wurde, bewiesen worden.

Aus der Thatsache, dass man aus dem Harzöl ausschliesslich Phenanthrenabkömmlinge erhält, lässt sich übrigens ableiten, dass der neben Anthracen beträchtliche Mengen Phenanthren liefernde Steinkohlentheer einem harzreichen Urmaterial entstammt. Die allseitig vertretene Ansicht, dass zu der Steinkohlenbildung grosse Mengen harzreicher Hölzer beigetragen haben, erhält damit eine weitere Stütze.

Wenig durchsichtig sind nun die bei der Druckdestillation von russischem Schmieröl beobachteten Vorgänge.

Druckdestillation von Bakunin.

Das zur Verwendung gelangte Bakunin siedete innerhalb 360° und 420° und gab bei der Verbrennung:

	I.	II.
C	87.3 pCt.	86.8 pCt.
H	12.9 »	13.2 »

Der Zerfall vollzieht sich, trotz des höchstzulässigen Druckes, der in Verwendung kam, bei so hoher Temperatur (ca. 450°), dass es von vornherein aussichtslos erschien, die Natur der Destillate für die Bestimmung der Constitution des Moleküls verwerthen zu wollen. Charakteristisch war jedoch der grössere Gehalt an Olefinen, besonders bei der unterhalb 200° siedenden Fraction und die sicher erwiesene Abwesenheit irgend welcher aromatischer Kohlenwasserstoffe. Der Hauptmenge nach lagen Naphtene und Paraffine vor.

Aus 500 g erhielt man je nach der Höhe der Temperatur 50 — 100 L Gas, 320 g Destillat und ca. 50 g eines pechigen Rückstandes. Es waren also auch hier in Folge von Diffusion durch die hoch-erhitzten Gefässwände und Dichtungen grosse Verluste eingetreten.

Das Gas enthielt 20.8 pCt. durch Brom absorbirbare Bestandtheile, der Rest war fast reines Methan, neben wenig Homologen desselben. Von dem flüssigen Destillat siedeten 90 pCt. bis 280° mit einem spec. Gewicht 0.805. 1 g des rohen Destillats entfärbt 0.55 g Brom. Nach dem Fractioniren verbrauchten davon die bis 150° siedenden Antheile rund 0.75 g Brom auf 1 ccm, die höher siedenden dagegen nur 0.25 g und weniger. Aus den höchstsiedenden Fractionen, welche theilweise noch unverändertes Schmieröl sind, und aus dem Rückstande wurden kleine Mengen eines nach der Reinigung bei 202—205° schmelzenden Körpers erhalten. Die Bauschanalyse einer mit Schwefelsäure sorgfältig ausgewaschenen, recht eng um 120° siedenden Fraction vom Rohdestillat ergab Zahlen, die auf ein Gemisch von Naphtenen und Paraffinen schliessen lassen. Die Anwesenheit der Ersteren wurde bewiesen, indem die betreffende Fraction mit Brom und Aluminiumchlorid behandelt wurde. Man erhielt Tetrabromxylool, wie solches auch Markownikoff aus dem Octonaphten erhalten hat, dessen Siedepunkt der zur Verwendung gelangten Fraction entspricht. Nach Thorpe und Young¹⁾ werden bei der Druckdestillation von festem Paraffin neben Olefinen wesentlich nur flüssige Paraffine erhalten. Ein von uns angestellter Versuch führte insofern zu dem gleichen Ergebniss, als es auch uns nicht gelang, auf chemischem Wege in dem nach sorgfältigem Auswaschen mittels concentrirter und rauchender Schwefelsäure zurückbleibenden Gemisch indifferenten Kohlenwasserstoffe Naphtene nachzuweisen. Somit ist die Anwesenheit grösserer Mengen fester Paraffine im Schmieröl, welche von den kohlenstoffreicheren Bestandtheilen desselben in Auflösung gehalten werden könnten, ähnlich wie dies die organischen Salze dem Rohrzucker in der Melasse gegenüber thun, ausgeschlossen.

Wir haben es uns angelegen sein lassen, dafür auch noch besondere Beweise beizubringen, indem wir das Schmieröl einerseits mit grossen Mengen Schwefelsäure wiederholt auswuschen, andererseits darin gewogene Mengen festen Paraffins lösten. Es liess sich zeigen, dass in dem ersten Fall kein Paraffin auskrystallisirte, was doch hätte geschehen müssen, da die Schwefelsäure einen Theil des Lösungsmittels herausgenommen hatte, in dem zweiten aber schon bei 0° fast das gesammte Paraffin in fester Form wieder abgeschieden wurde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 163, 1.

Auch aus der gefundenen Zusammensetzung, welche in Verbindung mit der Siedetemperatur auf das Mittel der Formeln $C_{20}H_{36}$ bis $C_{25}H_{44}$ hindeutet:

Ber. C 87.08, H 12.92,

Gef. (im Mittel) » 87.05, » 13.05,

lässt sich nicht gut auf die Anwesenheit grösserer Mengen von Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n+2}$ schliessen, da sonst kohlenstoffreichere, aromatische Stoffe im Schmieröl gefunden werden müssten, was bisher noch nicht gelungen ist. Hiernach müssen die Schmieröle als ein Gemisch von Homologen einer Kohlenwasserstoffreihe angesehen werden, der ein nicht minder einheitlicher chemischer Charakter zukommt, wie dem Harzöl und dem oben besprochenen Xylolstyrol und dessen Homologen. Da nun ihre Zusammensetzung einer um 2 Atome Wasserstoff ärmeren Reihe entspricht, als der der Olefine, so ist auch die Annahme nicht zulässig, dass die Schmieröle polymere Olefine seien, was übrigens schon in Hinblick auf deren im Ganzen geringe Viscosität nicht wahrscheinlich war.

Da sie des Weiteren auch gesättigte Körper sind, insofern sie Brom nicht anlagern, so bleibt einstweilen nur die Annahme übrig, dass sie durch Ringschluss zweier oder mehrerer Moleküle von der Methen- und Methin-Reihe angehörnden Kohlenwasserstoffen entstanden sind. Es wären dies also Körper etwa von der Zusammensetzung des Dibydroterpens, $(C_{10}H_{18})_2$. Ob es jemals möglich sein wird, hierfür positive Beweise beizubringen, also den Aufbau derartiger Körper zu bewirken, will uns fraglich erscheinen, nachdem der Weg der Spaltung durch Druckdestillation sich als so wenig beweiskräftig erwiesen hat. Dasselbe gilt übrigens auch, wie wir hier hinzufügen wollen, von dem der Wasserstoffentziehung durch andere Mittel, namentlich durch Schwefel, welcher doch zur Aufklärung der Constitution des Harzöls so wesentlich beigetragen hat. Auch steht die schwierige Beschaffbarkeit und noch mehr die labile Natur der der Reihe $C_n H_{2n-2}$ angehörnden Kohlenwasserstoffe einem solchen Vorhaben im Wege.

Ein Versuch der Anlagerung von Olefinen an das leicht beschaffbare Cyclopentadien blieb wenigstens ganz ohne Erfolg.

Bei den oben beschriebenen Versuchen sind wir von Hrn. Dr. Bruhn auf das Wirksamste unterstützt worden.

Berlin-Erkner, im Juli 1900.