

579. E. Molinari und P. Fenaroli: Eine neue Reaktion des Petroleums.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Die optische Aktivität, die von Rakusin bei fast allen Petroleumsorten festgestellt wurde, wird, nach Neuberg (1905—1907) durch Fettsäuren hervorgerufen, die durch hydrolytische Zersetzung von Aminosäuren entstanden sind, welche ihrerseits ihre Bildung der Verwesung von Albumin enthaltenden Substanzen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs (den Ausgangsprodukten für Petroleum) verdanken ¹⁾).

Marcusson ²⁾ behauptete hingegen (1906—1908) ²⁾, daß die optische Aktivität hauptsächlich auf die Gegenwart von rechtsdrehenden Zersetzungsprodukten animalischer Cholesterine (linksdrehend) zurückzuführen sei. Diese Hypothese könnte eine Bestätigung durch die Tatsache finden, daß einige Petroleumsorten die Farbenreaktion von Tschugajew ³⁾ geben, die auf Bildung einer roten Verbindung bei der Einwirkung von Trichloressigsäure auf Cholesterine beruht.

Da wir schon die Einwirkung des Ozons auf Cholesterin (siehe diese Berichte 41, 2785 [1908]) studiert hatten, schien es uns von Interesse, die verschiedenen Erdöle der Einwirkung des Ozons zu unterwerfen und sie, unter Berücksichtigung der darin enthaltenen nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe, auch auf die eventuelle Gegenwart von Cholesterin und dessen Zersetzungsprodukten hin zu studieren.

Die natürlichen Rohpetroleumsorten und die gereinigten des Handels addieren bei Behandlung mit ozonisierter Luft bei 10° Ozon: das Gewicht nimmt dabei zu. Sie verhalten sich hierbei wie ungesättigte Verbindungen mit doppelter Bindung; nach ca. 1 Stunde scheiden sie eine weiße, flockige, unlösliche Substanz ab. Es ist aber nicht möglich, eine genaue, charakteristische Ozonzahl festzustellen, weil neben der Addition von O₃ zuletzt auch eine energische Oxydation einiger Produkte stattfindet und zwar unter Bildung saurer Verbindungen und unter Freiwerden von etwas Kohlensäure.

Wir haben zuerst ozonisierte Luft auf den Teil eines russischen, gereinigten Petroleums (der zwischen 135—290° siedet und den man in Mailand unter dem Namen »Adriatic« verkauft) bei der konstanten Temperatur von 8—10° einwirken gelassen. Nach ca. 1 Stunde

¹⁾ C. Engler: Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls, Berlin 1908.

²⁾ Chem.-Zeitung 1908, 377 und 391.

³⁾ Chem. Zentralblatt 1906, II, 1651.

schieden sich weiße Flocken ab, die auf einem trocknen, kalten Filter gesammelt und mit kaltem Petroläther (Siedepunkt unter 40°) gewaschen wurden.

Dieses Ozonid bildet ein weißes oder schwach gelbrotes Pulver, das sich in der Kälte in Äther, mehr noch in Chloroform und Benzol löst und durch Zusatz von Petroläther unverändert wieder ausgeschieden wird. Dieses Pulver, das eine schwache Aldehydreaktion gibt, hält sich in der Kälte einige Tage lang, während es sich bei 20° schon nach wenigen Minuten zersetzt und bei 45–50° schnell in eine weiche rote Substanz übergeht, die sich bei 105° dann lebhaft unter Bildung einer braunen, harzigen, in Petroläther unlöslichen, in Äther, Benzol, Essigsäure löslichen und in Chloroform leicht löslichen Substanz verwandelt. Diese Lösungen zeigen eine deutlich erkennbare gelbgrünliche Fluoreszenz.

Das Ozonid löst sich teilweise in Alkalien. Es wird dabei braun und entwickelt Terpen-Geruch. Aus alkoholischer Jodkaliumlösung scheidet es in der Kälte reichlich Jod ab, wie dies verschiedene andere Ozonide tun (diese Berichte 41, Heft Nr. 13 [1908]), während das bei 105° erhaltene Zersetzungsprodukt nicht mehr mit Jodkalium reagiert.

Wir haben weiter beobachtet, daß die optische Aktivität des Petroleums, auch nach Abscheidung des Ozonids, eine Veränderung nicht erleidet, was als Beweis dafür angesehen werden kann, daß die optisch wirksamen Verbindungen des Petroleums mit dem Ozon nicht reagieren, und daß also im Petroleum kein unverändertes Cholesterin enthalten sein kann, was allerdings die Gegenwart seiner Zersetzungsprodukte nicht ausschließt.

Das Ozonid, das für die Analyse dienen sollte, wurde zuerst schnell getrocknet und von dem Lösungsmittel im Vakuumexsiccator bei 4° oder 5° befreit. Um uns zu vergewissern, daß das Ozonid ein homogenes Produkt war, hatten wir verschiedene getrennte Präparate im Verlauf der Reaktion abgeschieden und verarbeitet.

Wir geben hier das Resultat der Analyse von 4 Mustern, die innerhalb 2 Tagen nach und nach erhalten wurden. Wir vergleichen es mit Versuch V, der sich auf das gesamte Ozonid bezieht, das nach 10-stündiger Ozon-Einwirkung gesammelt wurde:

		I		II		III	IV	V
		a	b	c	d			
Sbst.	g	0.2186	0.2102	0.2031	0.2064	0.2126	0.2098	0.2059
CO ₂	»	0.5074	0.4818	0.4774	0.4774	0.4910	0.4810	0.4811
H ₂ O	»	0.1318	0.1212	0.1174	0.1215	0.1219	0.1273	0.1214
C	%	63.31	62.52	64.14	63.08	63.00	62.53	63.74
H	»	6.70	6.46	6.50	6.60	6.43	6.81	6.62

Die kleinen Unterschiede sind durch die Anwesenheit von Spuren des Lösungsmittels zu erklären; die an Kohlenstoff reichsten Werte erhielten wir tatsächlich aus den Mustern, die am längsten im Trockenschrank (bis 10 Stunden) geblieben waren.

Es ist nicht leicht, das Molekulargewicht dieses Ozonids zu bestimmen, weil wir auf kryoskopischem Wege mit Essigsäure schon bei 16° Zersetzungsprodukte erhielten; wir fanden Werte, die von 355 auf 318, 298, 245, 239 bis 173 zurückgehen.

Benzol als kryoskopisches Lösungsmittel polymerisiert die Substanz nach und nach; wir erhielten dabei Werte, die von 481—528 usw. gehen. Wir können also nur sagen, daß das Durchschnittsmolekulargewicht zwischen 369 und 481¹⁾ liegt. Wenn es richtig war, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff, der das Ozonid bildet, ein so hohes Molekulargewicht hatte, so mußten wir ihn reichlicher in den Fraktionen des Petroleums finden, die bei höherer Temperatur sieden. Unsere Annahme wurde bestätigt; während wir zuerst ca. 12 % Ozonid erhielten, gibt die zwischen 295—300° siedende Petroleumfraktion wenigstens 32 % Ozonid), vielleicht auch noch mehr, weil ein Teil im Petroleum, das noch Spuren von sauren Reaktionsprodukten enthält, aufgelöst zurückbleibt).

Ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$ der Naphthenreihe mit zwei doppelten Bindungen gibt ein Ozonid $C_{17}H_{20}O_6$ vom Molekulargewicht 320 mit 63.7 % Kohlenstoff und 6.2 % Wasserstoff, was mit dem von uns weiter oben durch Analyse erhaltenen Resultaten übereinstimmt.

Aus einem rumänischen Rohpetroleum (Sonda Meineri-Fiteju Reparafinos)²⁾ haben wir die Fraktion abgeschieden, die zwischen 140° und 285° destillierte, sie gab 16.63 % Ozonid, das bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

1) Um diesen Wert genauer festzustellen, haben wir das mittlere Molekulargewicht des Petroleums vor und nach der Bildung und Abscheidung des Ozonids bestimmt. Auf kryoskopischem Wege mit Benzol hatten wir zuerst 193 als mittleres Molekulargewicht erhalten. Nachdem wir das Ozonid und die sauren Reaktionsprodukte abgeschieden hatten, erhielten wir als Molekulargewicht nur 179. Da sich nun 11.87 % Ozonid bildeten, die 8.31 % Kohlenwasserstoff entsprechen, so wird das ungefähre Molekulargewicht dieses letzteren

$$\frac{(193 \times 100) - (179 \times 91.69)}{8.31} = 347$$

sein.

2) Als wir die optische Aktivität vieler Fraktionen dieses Rohpetroleums (von 100—300°) studierten, die wir bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum erhielten, bemerkten wir, daß die entsprechenden, im Vakuum destillierten Fraktionen ein viel stärkeres (mehr als doppeltes) optisches Drehvermögen

0.2189 g Sbst. gaben 0.5136 g CO₂ und 0.1330 g H₂O, entsprechend 64 % Kohlenstoff und 6.85 % Wasserstoff.

Dieses Ozonid entsteht also aus demselben Kohlenwasserstoff C₁₇H₂₀, der in größeren Mengen im rumänischen als im russischen Petroleum enthalten ist. Die Fraktion des rumänischen Petroleums, die bei 275–300° im Vakuum (35 mm) destilliert, gibt fast 80 % Ozonid.

Aus dem Rohpetroleum von Velleja (Provinz Piacenza, Italien)¹⁾ haben wir die Fraktion abgeschieden, die zwischen 140° und 265° destilliert und die uns (in geringen Mengen) ein Ozonid gab, das folgende Zusammensetzung hatte:

0.1956 g Sbst.: 0.4518 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.1032 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₆. Ber. C 61,6, H 5,50.

Gef. » 61,6, » 6,43, 6,25.

Es würde sich also um einen Kohlenwasserstoff C₁₅H₁₆ mit zwei doppelten Bindungen, ein niedrigeres Homologe des im russischen und rumänischen Petroleum gefundenen, und Glied der optisch-inaktiven Serie C_nH_{2n-14} handeln.

Mit Hilfe der Ozonreaktion ist es also möglich, Petroleum verschiedener Provenienz von einander zu unterscheiden, sei es nun vermittelt der Ozonzahl, sei es auf Grund der Beschaffenheit des nicht gesättigten Kohlenwasserstoffs, aus dem das Ozonid entsteht. Mit Hilfe des Ozonids ist es auch möglich, diesen Kohlenwasserstoff von allen anderen, aus denen das Petroleum zusammengesetzt ist, abzuscheiden. Außerdem kann bewiesen werden, daß im Petroleum kein unverändertes Cholesterin enthalten ist, und daß die optische Aktivität nicht den Verbindungen mit doppelter Bindung zuzuschreiben ist.

Unter Zugrundelegung der Zersetzungsprodukte der Ozonide wird es uns in der Folge möglich sein, die Konstitution jener nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe klarzustellen.

Mailand, Laborat. d. Gesellsch. z. Förderung d. Künste u. Gewerbe.

zeigten. Dies beweist, daß, entgegen der Behauptung Rakusins (Untersuchung des Erdöls, S. 170, 180, 188 [1906], die Hitze merklich die optisch-aktiven Produkte des Rohpetroleums zersetzt oder racemisiert.

¹⁾ Dieses Petroleum ist bekanntlich optisch-inaktiv; im Einklang mit der von uns beobachteten Tatsache, daß die Hitze die optische Aktivität beeinflusst (s. auch Marcusson, Chem. Ztg. 1908, 391) und den Studien aller Spezialisten, besonders von Rakusin, gehört das Erdöl von Velleja einer sekundären Lagerung an, die aus den Destillationsprodukten einer noch unentdeckten primären Lagerung entstanden ist.