

Aus *o*-Anisylhydrazin und Methylsenföf erhielt ich wie Marckwald (l. c.) nur ein einziges Produkt vom Schmp. 153°, in dem seinem Verhalten nach eine β -Verbindung vorliegt; auch machte ich bei der Einwirkung von Phenyl- und *p*-Tolylsenföf auf α -Naphthylhydrazin die gleiche Erfahrung.

670. C. Engler: Über Naphthenbildung im Erdöl.

[I. Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. November 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Die Frage nach der Bildungsweise der Naphthene in den Erdölen ist bisher noch wenig studiert worden. Von den bekannten, glatt verlaufenden Synthesen alicyclischer Kohlenwasserstoffe, speziell der Polymethylene, läßt sich kaum eine zur einwandfreien Deutung jener natürlichen Bildung verwenden. Die Möglichkeit einer Bildung der Naphthene über die Benzol-Kohlenwasserstoffe, speziell des im Erdöl von Baku in reichlicher Menge nachgewiesenen Cyclohexans (Hexahydrobenzol) aus Benzol, hat Aschan¹⁾ mit durchschlagenden Gründen widerlegt. Auch die Heranziehung der schönen Synthesen nach Sabatier und seinen Mitarbeitern ist kaum mehr zulässig, nachdem die optische Aktivität aller natürlichen Erdöle nachgewiesen ist und die Bildungsweise optisch-aktiver Substanzen durch Hydrogenisation von Acetylen und seinen Kondensationsprodukten nach der Sabatierschen Methode als ausgeschlossen betrachtet werden muß. Wir müssen deshalb die optische Aktivität des Erdöls auf optisch-aktive, also tierische oder pflanzliche Muttersubstanz desselben zurückführen und ebenso die Naphthene. Daß das Erdöl sich aus Rohmaterial, welches schon Naphthenringe enthält, gebildet habe — eine Ansicht, die zwar in Betracht gezogen, jedoch allgemein wieder aufgegeben worden ist —, erscheint mangels entsprechenden Materials in der Tier- und Pflanzenwelt unwahrscheinlich. Es muß deshalb nach Wegen gesucht werden, durch welche die Bildung der Naphthene aus gewöhnlichen Fettstoffen, flüssigen und festen Fetten und Wachsen tierischen und pflanzlichen Ursprungs, erklärt wird.

Schon 1889²⁾ habe ich die Vermutung geäußert, daß die Naphthene aus den bei der künstlichen Darstellung des Erdöls aus Fettstoffen

¹⁾ Ann. d. Chem. **324**, 1 [1902].

²⁾ Dingl. Polyt. Journ. **271**, 530 [1889].

reichlich entstehenden Olefinen sich gebildet haben könnten und habe auch wiederholt Versuche ausgeführt¹⁾, um dies zu erweisen. Auch Krämer und Spilker²⁾ sprechen sich für die Möglichkeit dieser Bildungsweise aus. Aschan³⁾ gelang es jedoch zuerst, durch Behandlung von Amylen mit Aluminiumchlorid in der Kälte nach der Heuslerschen Methode ein Naphthen, das Methyl-cyclobutan, zu isolieren und die Bildung höherer Homologen wahrscheinlich zu machen. Versuche, welche ich weiter mit Eberle im hiesigen Laboratorium mit einem Hexylen ausführte (a. a. O.), stützten diese Auffassung. Ein Hexylen (*symm.*-Methyl-propyl-äthylen) von Kahlbaum, spez. Gewicht = 0.6870, vom Sdp. 67–68°, 14 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf 360–365° erhitzt, zeigt Gasentbindung, und nach dem Erhitzen hat die Flüssigkeit das spez. Gewicht = 0.7282 und siedet zwischen 67° und 240° (67–85°: 35 %; 85–240°: 58 %; 7% Rückstand und Verlust). Die Brom-Absorption nach Frank⁴⁾ beträgt vor dem Erhitzen 32 ccm $\frac{1}{10}$ -Bromid-Bromat-Lösung, nach dem Erhitzen 23.1 ccm, bei der Fraktion 86–240° nur noch 13 ccm Verbrauch.

Bekannt ist außerdem durch die Versuche von Sokowin⁵⁾, daß Propylenbromid im Druckrohr bei 230–240° bis zu einem gewissen Gleichgewicht in Trimethylenbromid übergeht.

Es ist uns zwar nicht gelungen, direkt durch Behandlung von Amylen mit Aluminiumchlorid in der Kälte oder durch Kochen am Rückflußkühler das Methylcyclobutan, überhaupt Naphthene als solche zu isolieren, womit das von Aschan erhaltene Resultat natürlich nicht in Zweifel gestellt werden soll, da er wahrscheinlich unter etwas anderen Bedingungen gearbeitet hat. Dagegen fanden wir, daß gemäß der Beschreibung Aschans schon in der Kälte eine deutliche Umsetzung des Amylens bis zur Gasentwicklung eintritt und nach mehrwöchentlichem Stehen, aber auch schon nach 4-stündigem Kochen ein leichtes Öl, daneben ein dicker, harziger, aluminiumchloridhaltiger Bodensatz sich bildet. Übrigens gelang ihm der Nachweis des Methylcyclobutans auch nur mit dem nach Wurtz und Eltekow dargestellten Amylengemisch; das einheitlichere käufliche Amylen ergab Naphthene nur in den höher siedenden Fraktionen.

Der auch von uns beobachtete, meist um wenig zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Wasserstoffgehalt zumal bei den höher

¹⁾ Siehe »Neuere Ansichten über Entstehung des Erdöls«, Berlin 1907, S. 23.

²⁾ Diese Berichte **24**, 2786 [1891]. ³⁾ Ann. d. Chem. **324**, 1 [1902].

⁴⁾ Lunge, Chem.-techn. Unters.-Meth., 2. Aufl., III, S. 755.

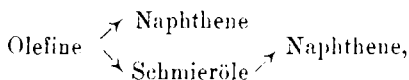
⁵⁾ Chem.-Ztg. **1906**, 826.

siedenden Zersetzungsölen weist auch für unsere Versuche auf einen geringen Naphthen-Gehalt hin.

Indem wir dann aber die Versuche Heuslers und Aschans in der Richtung weiterführten, daß wir das aus Amylen erhaltene Schmieröl unter Druck destillierten bzw. erhitzen, konnten wir daraus wieder leichtsiedende Öle gewinnen, die mit zunehmendem Kochpunkt reichlichen Gehalt an Naphthenen erkennen lassen, zum Teil vorwiegend aus solchen bestehen.

Dabei wurden die Olefine des Umsetzungsproduktes, falls solche überhaupt noch vorhanden waren, zuerst mit Schwefelsäure beseitigt und das verbleibende Gemisch gesättigter Paraffine und Naphthene einer eingehenden fraktionierten Destillation unterworfen. Bekanntlich ist es aber zumeist nicht möglich, aliphatische und alicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation vollständig von einander zu trennen, so daß wir uns damit begnügen mußten, die Anwesenheit der Naphthene neben den Paraffinen durch höheres spezifisches Gewicht und stärkeres Lichtbrechungsvermögen, sowie durch den höheren Kohlenstoff- und geringeren Wasserstoffgehalt nachzuweisen. Auch gelang die Überführung der Dekanaphthen-Fraktion in die Nitroverbindung nach dem Markownikoff-Konowaloffschen Nitrierverfahren.

Da nach unserem früheren Befund Erhitzung des Amylens unter Überdruck in der Hauptsache zu denselben Produkten führt wie Behandlung mit Aluminiumchlorid, so erscheint durch unsere Versuche ein weiterer möglicher Weg des Übergangs von Olefinen in Naphthene nachgewiesen:



welcher auch für die Entstehung der Naphthene im Erdöl um so mehr in Frage kommt, als nachgewiesenermaßen die Olefine einer Selbstpolymerisation bzw. Kondensation schon durch die Zeit allein unterliegen zu Produkten, welche in Schmieröle übergehen können.

In den folgenden Mitteilungen soll außer dieser Umwandlung von Olefinen in Naphthene gezeigt werden, daß auch die natürlichen Schmieröle sich hinsichtlich ihrer Überführbarkeit in Naphthene genau so verhalten, wie die aus Olefinen unter Einwirkung von Aluminiumchlorid oder mit Hilfe von Wärme-Druck-Wirkung künstlich dargestellten Schmieröle.